



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

**RACHEL AZEVEDO MAIA**

**NOVOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS BASEADOS NO NÚCLEO  
BENZALCÔNIO E SUA APLICAÇÃO NA FORMULAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS**

**AREIA  
2020**

**RACHEL AZEVEDO MAIA**

**NOVOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS BASEADOS NO NÚCLEO  
BENZALCÔNIO E SUA APLICAÇÃO NA FORMULAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS**

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

**Orientadora:** Profa. Dra. Dayse N. Moreira

**AREIA  
2020**

**Catálogo na publicação**  
**Seção de Catalogação e Classificação**

M217n Maia, Rachel Azevedo.

Novos Solventes Eutéticos Profundos baseados no núcleo benzalcônio e sua aplicação na formulação de filmes biodegradáveis / Rachel Azevedo Maia. - Areia, 2020.  
56 f. : il.

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

1. Química Verde. 2. Filmes biodegradáveis. 3. Solventes Eutéticos Profundos. 4. Aditivos. I. Moreira, Dayse das Neves. II. Título.

UFPB/CCA-AREIA

RACHEL AZEVEDO MAIA

**NOVOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS BASEADOS NO NÚCLEO  
BENZALCÔNIO E SUA APLICAÇÃO NA FORMULAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS**

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

Aprovada em: 08/05/20202.

**BANCA EXAMINADORA**

*Dayne das Neves Moreira*

---

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

*Silvanda de Melo Silva*

---

Profa. Dra. Silvanda de Melo Souza (Examinador)  
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

*Francisco de Assys Romero da Mota Sousa*

---

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

Aos meus pais, meu ponto de sustentação,  
a quem eu tenho um amor imenso, sem  
eles nada disso teria sido possível.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida, pelo sustento e força para chegar até aqui, por me dotar de inspiração e coragem para correr em busca dos meus sonhos. “Bem aventurada aquela que acreditou, porque será cumprido tudo o que o Senhor lhe prometeu.” (Lc 1, 45)

Aos meus pais, Hiolanda e Cícero Nelson, por tanto zelo, cuidado e dedicação ao longo dos anos, serei eternamente grata a vocês, meus irmãos Lauro Antônio e Nelson, e avós, Crizelides e Marinês, que sempre me apoiaram, que formam minha base, meu porto seguro, obrigada por serem sempre presentes e acreditarem em mim.

Aos meus amigos, Assíria Lemos, Isadora Gouveia, Vanessa Freire, Carla Monteiro, Adrielly Cardoso, Clarisse Freire, Lais Barboza, Kamylla Mylena, Priscila Micaelly, Mayra Gomes, Gabriel Barreto, Jefferson Bonifácio, Matheus Rodrigues, Silvio Júnior, Jardel Souza, Yovany Cunha, Vinicius Bastos, João Paulo, Yan Caio, Vinicius Soares e Luan Silva, obrigada por todos os momentos que estiveram comigo, pelas alegrias e sofrimentos compartilhados, pelos momentos de distração e partilha, pelo apoio e força que direta ou indiretamente me dão todos os dias.

Aos meus professores, em especial aos do departamento de Química e Física, Sidney Santana, Renaldo Tenório, Maria Betania Hermenegildo, José Luiz Rufino, Yanna Teles, Elizabeth Lafayette, Lucina Sousa e Silvanda Silva e a técnica dos Laboratórios de Química Tereziana Silva, pelos ensinamentos e incentivo.

Aos integrantes do Laboratório de Biologia e Tecnologia Pós-Colheita, Assys Mota, Alex Bezerra e o técnico Thiago Moura, as meninas do Laboratório de Química Verde, Fernanda Anjos e Maria Lacerda, ao professor Ricardo e ao técnico Edijanio do Laboratório de Histologia Animal, pela ajuda e experiência compartilhada.

À minha orientadora, Dayse N. Moreira, pelas lições e ensinamentos regados de carinho e afeto, obrigada por toda dedicação, compreensão e amizade e por tornar-se o modelo de profissional em que me espelho.

“Se fosse fácil achar o caminho das pedras  
tantas pedras no caminho não seria ruim.”  
– Humberto Gessinger.

## RESUMO

O interesse no emprego de materiais sustentáveis na produção de embalagens biodegradáveis vem crescendo nos últimos anos. O amido é um biopolímero vantajoso para aplicação na formulação de filmes biodegradáveis, sendo totalmente sustentável, de baixo custo, abundante na natureza, de fácil dissolução em água, além de apresentar comportamento termoplástico. Entretanto, os filmes formados são muito solúveis em água e possuem propriedades mecânicas muito fracas. Para isso, a adição de plastificantes à matriz polimérica confere ao filme melhores propriedades mecânicas. O glicerol, apesar de ser o plastificante mais utilizado atualmente, vem tendo sua eficiência contestada devido à sua forte influência na recristalização do amido durante a etapa de armazenamento, resultando em um material quebradiço. Assim, é necessário o desenvolvimento de outros agentes com características similares aos plastificantes convencionais e que melhorem as propriedades físico-químicas dos filmes, de forma que estas características sejam comparáveis às dos plásticos convencionais de origem sintética. Os Solventes Eutéticos Profundos (DES, *deep eutectic solvents*) surgiram como uma alternativa promissora para serem aplicados como solventes e/ou plastificantes, visando não só melhorar as propriedades mecânicas do filme, mas também a possibilidade de agregar uma função específica adicional, como atividade antimicrobiana, conservantes, antissépticos, entre outros. Ante o exposto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar novos DES derivados do cloreto de benzalcônio e ácidos orgânicos ([BzkCl:AcCit], [BzkCl:AcOx] e [BzkCl:Gly]) e avaliar a sua eficiência como aditivos na formulação de filmes biodegradáveis à base de amido. A caracterização dos novos compostos foi realizada através dos espectros de infravermelho e condutividade iônica. A alteração nos níveis de acidez e de ionicidade das soluções filmogênicas, resultantes da adição dos DES, também foi avaliada. Os filmes biodegradáveis foram caracterizados por meio de análises das propriedades físico-químicas, ópticas e de afinidade com a água, utilizando como padrão para comparação o filme elaborado com glicerol (1%). A formulação com 0,5% do DES [BzkCl:AcCit], derivado do ácido cítrico, foi a que apresentou melhores resultados quanto a opacidade, sendo 42% mais transparente que o filme padrão. Além disso, os resultados para os percentuais de umidade e solubilidade foram 30% menor e 67% maior, respectivamente. Quanto à permeabilidade ao vapor de água, apesar de não apresentar o melhor resultado, seus valores foram menores do que as do padrão de glicerol. Os dados obtidos neste trabalho demonstraram a eficiência do cloreto de benzalcônio para a formação de novos DES e sua utilização como aditivos funcionais para filmes biodegradáveis baseados em amido, resultando em melhores propriedades ópticas e físico-químicas, quando comparados ao filme padrão.

**Palavras-chave:** Química Verde. Filmes Biodegradáveis. Solventes Eutéticos Profundos. Aditivos.

## ABSTRACT

The interest in the use of sustainable materials in the production of biodegradable packaging has grown lately. Starch is a very advantageous biopolymer for application in the formulation of biodegradable films, being totally sustainable, low cost, abundant in nature, easily dissolved in water, and presents a thermoplastic behavior. However, the films formed are very soluble in water and have very weak mechanical properties. Thus, the addition of plasticizers to the polymeric matrix gives the film better mechanical properties. Glycerol is the most widely used plasticizer today, but its efficiency has been contested due to its strong influence on the recrystallization of starch during storage, resulting in a brittle material. Therefore, it is necessary to add other agents with technical features similar to conventional plasticizers and that improve the physical-chemical properties of biofilms, so that these features are comparable to the conventional plastics. In this way, Deep Eutectic Solvents (DES) emerged as a promising alternative to be applied as solvents and/or plasticizers, aiming not only to improve the mechanical properties of the film, but also the possibility of adding a secondary function, such as antimicrobials, preservatives, antiseptics, among others. Thus, the objective of this work was to synthesize new DES derived from benzalkonium chloride and organic acids ([BzkCl:AcCit], [BzkCl:AcOx] and [BzkCl:Gly]) and evaluate their efficiency as additives in the formulation of films biodegradable starch based products. The characterization of the new compounds was carried out using infrared and ionic conductivity spectra. The change in acidity and ionicity levels of film-forming solutions, resulting from the addition of DES, was also evaluated. Biodegradable films were characterized by analysis of physical-chemical, optical and water affinity properties, using as a standard for comparison the film made with glycerol (1%). The formulation with 0.5% of DES [BzkCl:AcCit], derived from citric acid, showed the best results in terms of opacity, being 42% more transparent than the standard film. In addition, the results for the percentages of humidity and solubility were 30% lower and 67% higher, respectively. As for water vapor permeability, despite not having the best result, its values were lower than those of the glycerol standard. The data obtained in this work demonstrated the efficiency of benzalkonium chloride for the formation of new DES and its use as functional additives for starch-based biodegradable films, resulting in better optical and physical-chemical properties, when compared to the standard film.

**Keywords:** Green Chemistry. Biodegradable Films. Deep Eutectic Solvents. Additives.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Evolução dos Solventes Eutéticos Profundos em aplicações específicas e em estudos fundamentais .....	16
Figura 2 – Estruturas selecionadas para a síntese dos DES .....	17
Figura 3 – Diagrama de fases de uma mistura eutética genérica contendo dois componentes.....	19
Figura 4 – Preparação do DES [ChCl:U] a partir do cloreto de colina e dois equivalentes de uréia .....	19
Figura 5 – Estruturas químicas selecionadas de materiais de partida que vem sendo amplamente utilizados na síntese dos DES .....	20
Figura 6 – Estruturas químicas utilizadas na síntese dos DES-Bzk.....	21
Figura 7 – Estruturas químicas da (a) amilose e suas respectivas ligações $\alpha$ -1,4 e da (b) amilopectina e suas respectivas ligações $\alpha$ -1,4 e $\alpha$ -1,6 .....	23
Figura 8 – Etapas para formação do filme de amido.....	24
Figura 9 – Estruturas químicas de alguns plastificantes comumente utilizados na formulação de filmes .....	25
Figura 10 - LI e DES utilizados por Zdanowicz, Szychaj (2011).....	27
Figura 11 – Componentes selecionados para a preparação dos filmes de amido através do método <i>casting</i> .....	32
Figura 12 – Câmara utilizada para determinar o WVP dos filmes de amido, com UR de 70% .....	35
Figura 13 – Preparação dos DES [BzkCl:AcCit], [BzkCl:AcOx] e [BzkCl:Gly] a partir do cloreto de Benzalcônio e um equivalente dos respectivos HBDs.....	37
Figura 14 – Espectros de infravermelho dos DES [BzkCl:AcCit], [BzkCl:AcOx] e [BzkCl:Gly].....	39
Figura 15 - Filmes biodegradáveis obtidos neste trabalho .....	43
Figura 16 - Espessura média obtida a partir de diferentes formulações de filmes de amido utilizando os DES e o glicerol como plastificantes.....	44
Figura 17 - Dados de permeabilidade ao vapor de água obtidos a partir de diferentes formulações de filmes de amido utilizando os DES e o glicerol como plastificantes. ....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Solventes Eutéticos e suas respectivas frações molar.....	28
Tabela 2 - Concentrações das formulações para elaboração dos filmes de amido. .	32
Tabela 3 – Propriedades dos materiais de partida utilizados nesse trabalho.....	36
Tabela 4 – Solventes Eutéticos Profundos sintetizados neste trabalho. ....	38
Tabela 5 – Dados do espectro de infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	39
Tabela 6 – Propriedades físicas dos DES sintetizados, medidas a 25°C.....	40
Tabela 7 – Solventes selecionados para o teste qualitativo de miscibilidade dos DES e suas respectivas constantes dielétricas .....	40
Tabela 8 – Resultado do teste qualitativo de miscibilidade dos DES.....	41
Tabela 9 - Concentrações das formulações de filmes de amido .....	42
Tabela 10 - Dados de pH e condutividade obtidos a partir de diferentes formulações de filmes de amido utilizando os DES e o glicerol como plastificantes. ....	43
Tabela 11 - Dados de absorvância, espessura e opacidade obtidos a partir de formulações de filmes de amido utilizando os DES e o glicerol como plastificantes. ....	45
Tabela 12 - Dados de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água obtidos a partir de formulações de filmes de amido utilizando os DES e o glicerol como plastificantes.....	46

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcA	Ácido Acrílico
AcCit	Ácido Cítrico
AcM	Ácido Metacrílico
AcOx	Ácido Oxálico
AMIM	Alil-metilimidazolíneo
BMIM	Butil-metilimidazolíneo
BzkCl	Cloreto de Benzalcônio
ChAc	Acetato de Colina
ChCl	Cloreto de Colina
ChCCit	Citrato de Colina
DSC	<i>Differential Scanning Calorimeter</i> (Calorimetria Exploratória Diferencial)
DES	<i>Deep Eutectic Solvents</i> (Solventes Eutéticos Profundos)
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental)
FDA	<i>Food and Drug Administration</i>
FTIR-ATR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy with Attenuated Total Reflectance</i> (Infravermelho com Transformada de Fourier e Refletância total atenuada)
GC/EM	Cromatografia gasosa com espectrometria de massas
GRAS	<i>Generally recognized as safe</i>
Gly	<i>Glycerol</i> (Glicerol)
HBA	<i>Hydrogen Bond Acceptor</i> (Aceptor de Ligação de Hidrogênio)
HBD	<i>Hydrogen Bond Donor</i> (Doador de Ligação de Hidrogênio)
HOPS	<i>Hydroxypropylated Oxidized Potato Starch</i> (Amido de Batata Oxidado Hidroxipropilado)
IL	<i>Ionic Liquid</i> (Líquido Iônico)
IV	Infravermelho
m	Miscível
nm	Não miscível
OP	Opacidade
P.A.	Para Análise
pm	Parcialmente Miscível

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
S	Sorbitol
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> (Microscópio Eletrônico de Varredura)
t.a.	Temperatura ambiente
T <sub>f</sub>	<i>Freezing temperature</i> (temperatura de congelamento)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
T <sub>m</sub>	<i>Melting temperature</i> (temperatura de fusão)
TPS	<i>Thermoplastic Starch</i> (amido termoplástico)
NPS	<i>Native Potato Starch</i> (Amido de Batata Nativa)
U	Ureia
US	Ultrassom
XRD	<i>X-Ray Diffractometer</i> (Difratômetro de Raio-X)
WVP	<i>Water Vapour Permeability</i> (Permeabilidade ao vapor de água)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
3.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS (DES) .....	18
3.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE AMIDO .....	22
3.3 APLICAÇÃO DOS DES EM FILMES DE AMIDO.....	26
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>30</b>
4.1 REAGENTES E SOLVENTES .....	30
4.2 PROCEDIMENTO GERAL PARA A SÍNTESE DOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS .....	30
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SOLVENTES EUTÉTICOS PROFUNDOS .....	30
4.3.1 Infravermelho (FTIR) .....	30
4.3.2 Índice de Refração .....	31
4.3.3 Condutividade Iônica.....	31
4.3.4 Teste Qualitativo de Miscibilidade dos DES.....	31
4.4 FORMULAÇÃO DE FILMES DOPADOS COM DES.....	31
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS E DOS FILMES DE AMIDO .....	32
4.5.1 Medida de pH.....	33
4.5.2 Condutividade Iônica.....	33
4.5.3 Espessura dos Filmes .....	33
4.5.4 Propriedades Ópticas.....	33
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>36</b>
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS DES.....	36
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE AMIDO .....	41
<b>6 CONCLUSÃO</b> .....	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, tem havido um esforço crescente de pesquisadores da academia e da indústria para o desenvolvimento de métodos que reduzam a utilização de substâncias de origem fóssil, as quais estão diretamente ligadas a inúmeros problemas ambientais, como a emissão de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa, além de serem fontes não renováveis. Em decorrência dessa necessidade, a Química Verde (*Green Chemistry*) tem como objetivo principal incentivar o uso, e conseqüentemente, a fabricação de produtos químicos menos prejudiciais à natureza e vida humana (FARRÁN *et al.*, 2015; WELTON, 2015; FERREIRA *et al.*, 2014).

Atualmente, a Química Verde é considerada um importante conceito para incentivar as práticas sustentáveis no nível fundamental e, portanto, destinada ao desenvolvimento de novos produtos, rotas e processos, ao invés de apenas aprimorar os já existentes. Muitos trabalhos publicados (PERMINOVA, 2019; RATTI, 2020; CHATEL; VARMA, 2019) registram alternativas aos processos existentes, destacando que a pesquisa está em conformidade com um ou mais dos princípios verdes. No entanto, tais estratégias, como a utilização de irradiação ultrassônica e micro-ondas em processos químicos, a substituição de solventes orgânicos e o desenvolvimento de catalisadores, precisam considerar outros contextos, como a escalabilidade e os aspectos econômicos. Este ponto de vista encontra-se de acordo com a química sustentável, que adota uma abordagem mais holística para o desenvolvimento de novas tecnologias químicas. Então, uma visão multidisciplinar é essencial para o desenvolvimento da química verde e sustentável, devido às inerentes interconexões relativas à sustentabilidade (CLARKE *et al.*, 2018).

Nas últimas décadas, o destino dos plásticos no meio ambiente tornou-se uma questão de grande importância, já que o acúmulo de plásticos sintéticos está causando sérios problemas ambientais. Grande parte do plástico que tem sido descartado no ambiente tem como origem as embalagens descartáveis, as quais são utilizadas durante um tempo muito curto e, desta forma, deveriam ter uma rápida taxa de degradação. Um material ideal precisa ser estável durante sua vida útil, mas ser degradado rapidamente quando descartado. Neste contexto, os cientistas vêm realizando pesquisas sobre o desenvolvimento de filmes e revestimentos biodegradáveis. De fato, filmes comestíveis e biodegradáveis podem ser uma

alternativa aos materiais de embalagens sintéticas em diversas aplicações (ABBOTT *et al.*, 2017; VERSINO *et al.*, 2016).

Filmes e revestimentos comestíveis são definidos como matrizes contínuas que podem ser preparadas a partir de polissacarídeos, proteínas e lipídios. Esses biopolímeros usados como matérias-primas para preparar filmes biodegradáveis podem ser derivados das diversas fontes renováveis, abundantes e de baixo custo (CAZON *et al.*, 2017). Dentre os polissacarídeos, o amido destaca-se por possui características vantajosas em relação aos demais biopolímeros, pois é um material abundante na natureza, totalmente sustentável, de baixo custo, fácil dissolução em água, e apresenta comportamento termoplástico (DAZA *et al.*, 2018; SIRVIÖ *et al.*, 2018).

Além disso, filmes ou revestimentos comestíveis que possuam um componente ativo funcional, como um antimicrobiano, são fortemente desejados, pois reduziriam as concentrações de agentes antimicrobianos incorporados diretamente no produto alimentar, já que esses agentes são frequentemente adicionados aos produtos alimentícios para prolongar sua vida útil, porém seu uso deve ser limitado pois podem causar impacto tanto ao meio ambiente como a saúde dos consumidores. Vários agentes antimicrobianos, como nanopartículas e óleos essenciais vem sendo incorporados em filmes para esse fim (POVERENOV; GRANIT; GABAI, 2011; OTONI *et al.*, 2017).

Diante dessa realidade, a química orgânica sintética tem buscado o desenvolvimento de novos solventes ambientalmente seguros, bem como o uso de fontes renováveis para a produção de novos materiais poliméricos sustentáveis. No que se refere aos solventes, a classe dos solventes eutéticos profundos (DES, *Deep Eutectic Solvents*) tem sido avaliada como uma alternativa mais verde para diferentes aplicações. Os DES são formados a partir de ácidos de Brønsted ou de Lewis e bases, que resultam em uma mistura com ponto de fusão menor do que os seus componentes individuais, sendo frequentemente preparados a partir de reagentes sólidos que levam a formação de um produto líquido à temperatura ambiente. Essas misturas eutéticas são normalmente oriundas de um sal de amônio quaternário, como o Cloreto de Colina, que possa formar ligações de hidrogênio (*Hydrogen Bond Acceptor* - HBA) com um doador de ligação de hidrogênio (*Hydrogen Bond Donor* - HBD), como ureia, ácido ou amina (ALONSO *et al.*, 2016).

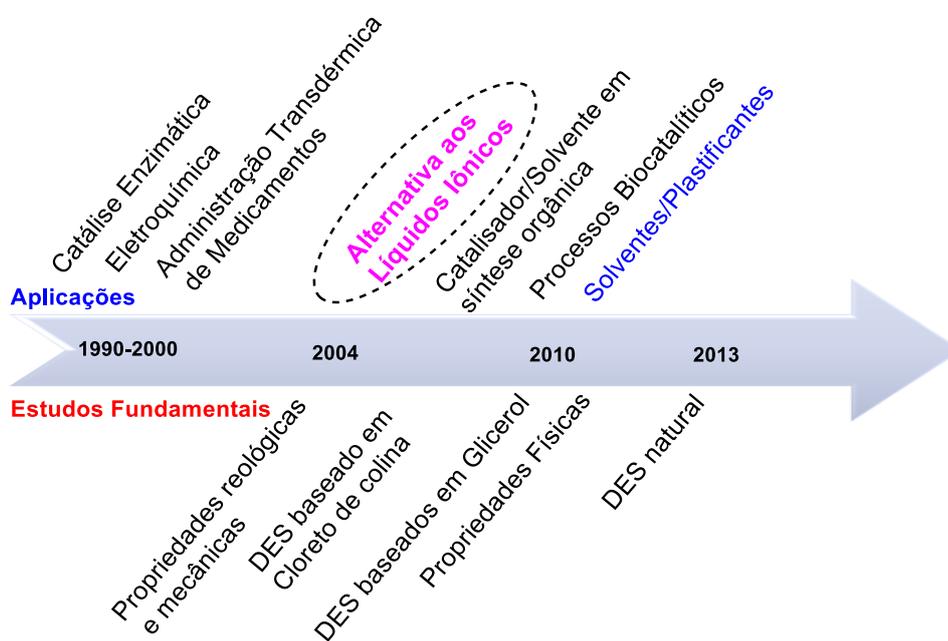
Até o início do século XXI, os solventes eutéticos profundos não eram muito citados na literatura. Na década de 1990, os poucos trabalhos publicados sobre a utilização dessas misturas estavam relacionados com aplicações pontuais, as quais são apresentadas na Figura 1 (PAIVA *et al.*, 2014). A primeira delas foi a utilização de misturas eutéticas como um meio adequado para reações enzimáticas, já que as enzimas eram capazes de reter sua atividade, tornando a reação mais vantajosa quando comparada a utilização de solventes convencionais (GILL; VUFSON, 1994). Quatro anos depois, Stott, Williams, Barry (1998) revelaram a possibilidade de desenvolver dispositivos para administração transdérmica de medicamentos, abrindo a possibilidade de futuros desenvolvimentos em aplicações farmacêuticas e biomédicas. Somente em 2004 que surgiu a primeira possibilidade de que o DES poderia ser usado como alternativa para os líquidos iônicos (LIs)<sup>1</sup>, que eram considerados até então como a alternativa mais viável aos solventes orgânicos convencionais. A partir desse ano houve um crescimento significativo em relação ao número de publicações sobre DES, sobretudo estudos sobre a caracterização das suas propriedades físico-químicas. Zdanowicz, Spychaj (2011) foram pioneiros no uso do DES baseados em colina como solventes e/ou agentes plastificantes para o desenvolvimento de filmes a partir de matrizes de amido, os quais apresentaram resultados tão promissores que os tornaram alvo de várias pesquisas na última década. De fato, os DES são agentes promissores para a modificação de materiais, como os polímeros naturais em virtude das interações que são capazes de estabelecer com essas matrizes (SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Devido as diversas vantagens apresentadas pelos DES, a partir de 2013, o foco na pesquisa sobre esses compostos se direcionou também para os seus materiais de partida. Assim, quando os precursores são originários de fontes naturais (*e.g.*, ácidos orgânicos, aminoácidos, açúcares ou derivados de colina), os compostos são chamados de Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES, *Natural Deep Eutectic Solvents*). Apresentam vantagens inerentes aos seus precursores, como baixa toxicidade, biodegradabilidade e sustentabilidade (SANTANA *et al.*, 2019).

---

<sup>1</sup> Os líquidos iônicos são uma classe de solventes formados por sais (cátion orgânico e ânion inorgânico ou orgânico) com ponto de fusão menor que 100°C (VEKARIYA, 2017).

Figura 1 – Evolução dos Solventes Eutéticos Profundos em aplicações específicas e em estudos fundamentais



Fonte: adaptado da ref. PAIVA *et al.* (2014).

## 2 OBJETIVOS

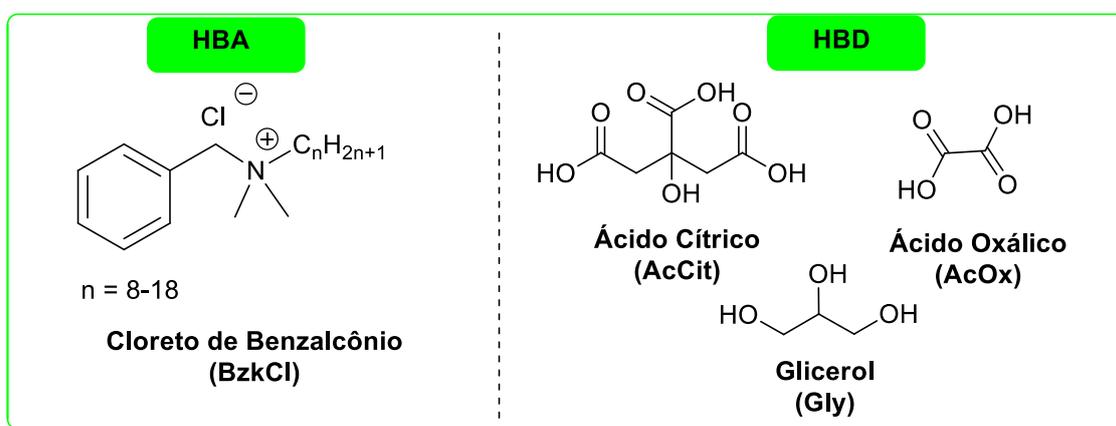
### 2.1 Objetivo Geral

Considerando a importância do desenvolvimento de novos agentes plastificantes e metodologias mais seguras e sustentáveis, o objetivo geral deste trabalho foi sintetizar novos solventes eutéticos, a partir de componentes que apresentem atividade antimicrobiana e ácidos orgânicos, assim como sua aplicação na formulação de filmes.

### 2.2 Objetivos Específicos

- (i) Sintetizar novos solventes eutéticos profundos (DES) a partir do Cloreto de Benzalcônio e dos Ácidos Orgânicos (ácido cítrico e ácido oxálico) ou glicerol, cujas estruturas químicas estão apresentadas na Figura 2;
- (ii) Caracterizar e analisar as propriedades físicas e químicas dos DES [BzkCl:AcOx], [BzkCl:AcCit] e [BzkCl:Gly] obtidos neste trabalho;
- (iii) Aplicar os DES sintetizados em soluções filmogênicas a fim de verificar a sua capacidade como aditivos plastificantes na obtenção de filmes de amido;
- (iv) Caracterizar e analisar as propriedades físicas e químicas (espessura, transparência, solubilidade, umidade) dos filmes de amido, formulados com os DES desenvolvidos neste trabalho.

Figura 2 – Estruturas selecionadas para a síntese dos DES



Fonte: elaborada pela autora

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

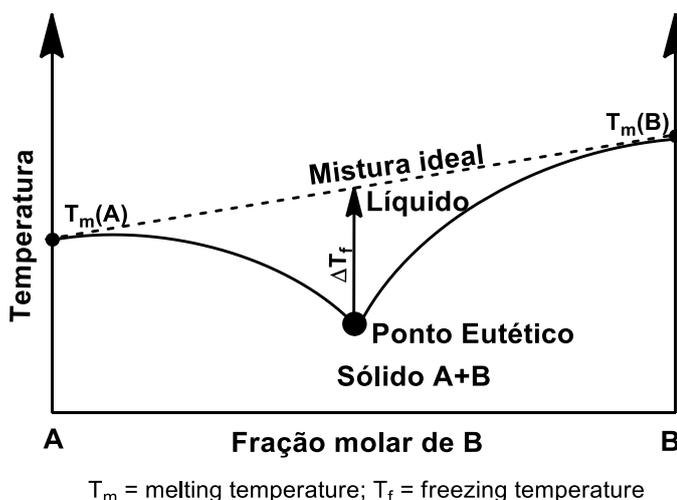
Esta revisão da literatura tem como objetivo abordar as referências que estão relacionadas especificamente ao estudo realizado neste trabalho. Inicialmente serão apresentados os métodos para a síntese dos Solventes Eutéticos Profundos (DES) já descritos na literatura e, posteriormente, será discutido o desenvolvimento de filmes de amido e a utilização de solventes eutéticos profundos como aditivos e/ou plastificantes nessas matrizes.

#### 3.1 Síntese e Caracterização dos Solventes Eutéticos Profundos (DES)

Os solventes eutéticos profundos podem ser definidos como combinações de dois ou três componentes capazes de se auto associar, através de ligações de hidrogênio, resultando na formação de uma mistura eutética, isto é, em uma mistura líquida em temperatura inferior a 100°C e com um ponto de fusão inferior ao de cada componente individual. A formação desta mistura é decorrente de uma perturbação na estrutura cristalina do sal de amônio quaternário, que leva a uma depressão do ponto de fusão e, assim, gera líquidos à temperatura ambiente (LIU *et al.*, 2015).

A Figura 3 apresenta um diagrama de fases de uma mistura eutética contendo dois componentes e ilustra a diferença de temperatura ( $\Delta T_f$ ) entre os pontos de fusão teóricos e da mistura real, assim como o ponto eutético. A temperatura de fusão ( $T_m$ , *melting temperature*) depende muito de sua composição, mas algumas tendências podem ser observadas. Os DES sintetizados a partir de ureia e de sais de amônio quaternário, por exemplo, apresentam maior capacidade para formar ligações de hidrogênio e exibem o maior abaixamento da  $T_m$ . Essa diminuição da  $T_m$  da mistura é devido a deslocalização que ocorre através da ligação de hidrogênio, entre o ânion haleto e a porção doadora de hidrogênio. No caso de componentes catiônicos, a assimetria do cátion utilizado também auxilia na diminuição da  $T_m$  das misturas, de forma semelhante ao que ocorre com os líquidos iônicos (LIs) (ABBOTT *et al.*, 2002).

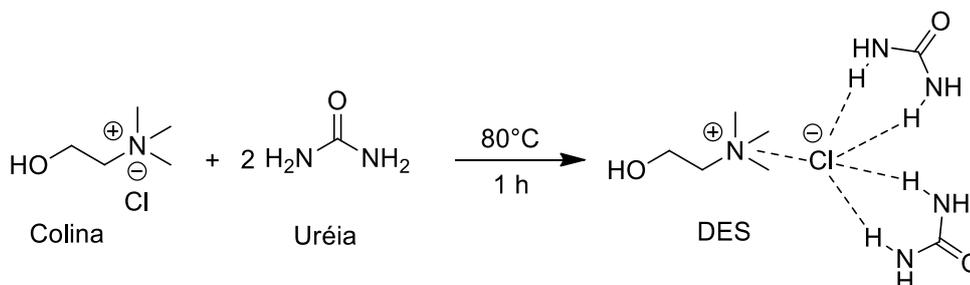
Figura 3 – Diagrama de fases de uma mistura eutética genérica contendo dois componentes



Fonte: adaptado da ref. Smith, Abbott, Ryder (2014).

A síntese do primeiro DES baseado na estrutura química da colina foi descrito em 2002 e consistia em uma mistura de cloreto de colina e uréia [ChCl:U], na razão molar de 1:2, respectivamente (ABBOTT *et al.*, 2002), como demonstrado na Figura 4.

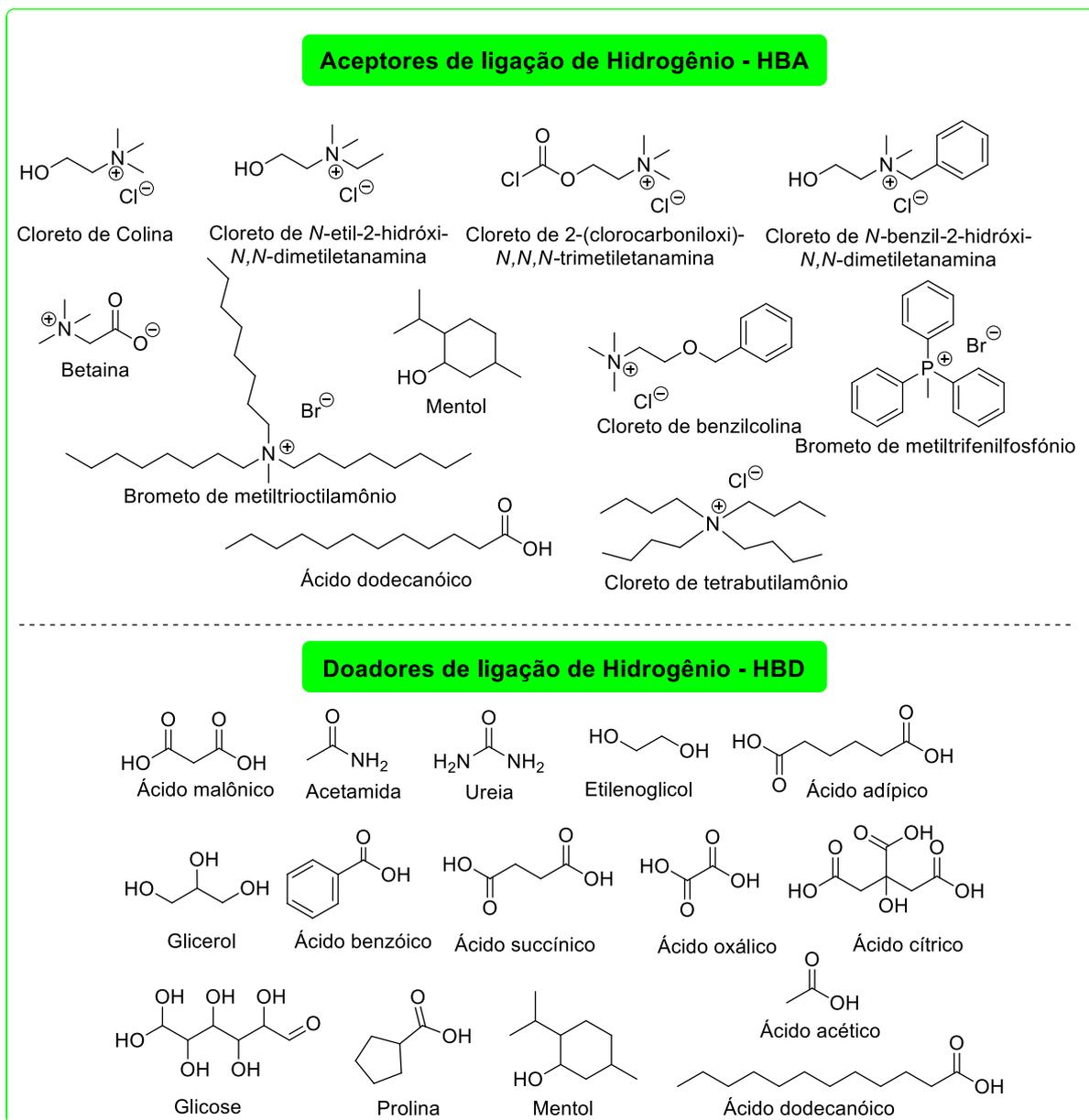
Figura 4 – Preparação do DES [ChCl:U] a partir do cloreto de colina e dois equivalentes de uréia



Fonte: adaptado da ref. Liu *et al.* (2015).

As rotas sintéticas para a obtenção dos DES têm focado principalmente no uso de moléculas de baixo custo, baixa toxicidade ou atóxicas (Figura 5), como biocompostos (ácidos orgânicos, açúcares, poli álcoois, aminas e aminoácidos) e aditivos alimentares presentes na lista do *Generally Recognized as Safe (GRAS)* e *Food and Drug Administration (FDA)*, os quais podem ser combinados em diferentes proporções molares e, ainda, resultam em compostos de elevada pureza (DURAND *et al.*, 2016; SMITH; ABBOTT; RYDER, 2014).

Figura 5 – Estruturas químicas selecionadas de materiais de partida que vem sendo amplamente utilizados na síntese dos DES



Fonte: adaptado da ref. Smith, Abbott, Ryder (2014).

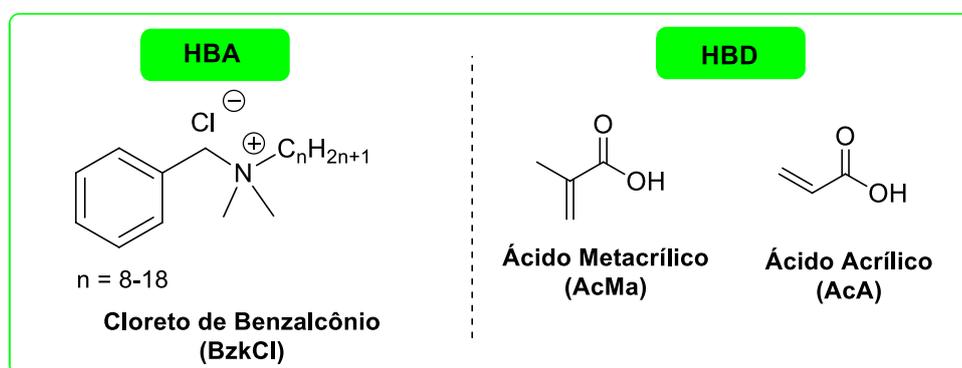
No que se refere ao cloreto de benzalcônio (Bzk), material de partida central deste trabalho, até o momento, apenas dois trabalhos relataram a síntese de DES a partir deste substrato.

O primeiro trabalho, realizado por Bakht *et al.* (2016), demonstrou a eficiência do Bzk como precursor de uma série de DES baseados neste sal de amônio quaternário e ureia, em diferentes proporções molares ([Bzk:Ureia] - 1:1, 1:2, 1:3, respectivamente). Os DES foram obtidos como líquidos incolores a temperatura

ambiente e caracterizados por meio de propriedades físicas (índice de refração, condutividade, pH, viscosidade) e técnicas espectroscópicas (FT-IR, NMR, XRD). Os autores também avaliaram a sinergia do sistema DES-Bzk (1:2)/ultrassom quanto ao seu poder catalítico em uma reação de ciclocondensação de chalconas com hidroxilamina para síntese seletiva de uma série de derivados isoxazolínicos, os quais foram obtidos em rendimentos que variaram entre 58-71%.

O segundo trabalho, realizado por Wang *et al.* (2020), reportou a preparação dois DES-Bzk utilizando ácido acrílico (AcA) e ácido metacrílico (AcM) como HBD, a fim de combinar as propriedades antimicrobianas a capacidade dos ácidos de sofrer polimerização (Figura 6). Assim, os DES obtidos (monômeros e polimerizados) foram avaliados quanto às propriedades antimicrobianas através do teste de difusão em ágar para três tipos de microrganismos (*E. coli* - bacilos gram-negativos; *S. aureus* (gram-positivos cocos; *C. albicans* - fungos) e os resultados foram comparados a atividade dos componentes individuais. Os autores destacaram que o DES [Bzk:AcA] demonstrou maior atividade antimicrobiana em relação a *S. aureus* e *C. albicans*, quando comparado [Bzk:AcA] polimérico, o que pode ser devido ao limitado transporte do componente ativo após a polimerização. Ao mudar de AcA para AcMa, tanto o aumento da complexidade estrutural quanto a redução na sua linearidade podem limitar o movimento da molécula, reduzindo o tamanho da zona de inibição, o que pode ser comprovado pelos resultados calculados da energia de ativação.

Figura 6 – Estruturas químicas utilizadas na síntese dos DES-Bzk



Fonte: Adaptado da ref. Wang *et al.* (2020).

### 3.2 Síntese e Caracterização de Filmes de Amido

O número de pesquisas sobre materiais à base de polissacarídeos vem crescendo na última década, e os resultados demonstram o potencial desses biopolímeros para a produção de filmes biodegradáveis. Nesse contexto, moléculas como amido, quitosana, celulose, pectina, alginato, entre outros, têm sido amplamente estudados na produção de filmes biodegradáveis (CAZÓN *et al.*, 2017). O amido, por exemplo, tem recebido destaque nas pesquisas sobre o desenvolvimento de materiais biopoliméricos, pois é um dos polissacarídeos mais abundantes na natureza, obtido através de fonte renovável, além de ser comestível e de baixo custo (BASIAK; LERNART; DEBEAUFORT, 2017). Este polímero natural pode ser encontrado em uma variedade de espécies botânicas (e.g., mandioca, trigo, milho, arroz e batata) e seus grânulos podem variar em forma, tamanho, estrutura, composição química, razão amilose/amilopectina, peso molecular e teor de monoéster de fosfato (DOMENE-LÓPEZ *et al.*, 2019).

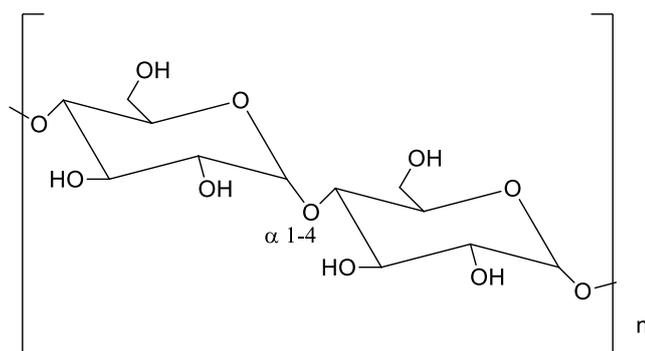
O amido é constituído basicamente por duas frações poliméricas: a amilose e a amilopectina (Fig. 7a e 7b, respectivamente) e, também, traços de outros componentes, como lipídios e proteínas. A amilose possui uma cadeia polimérica linear, formada por unidades de  $\alpha$ -1,4-anidroglicose, com um peso molecular que varia de 20 a 800 kg.mol<sup>-1</sup>, diferente da amilopectina que possui uma estrutura ramificada com pequenas cadeias  $\alpha$ -1,4 ligadas por pontos de ramificação  $\alpha$ -1,6-glicosídicas e com um peso molecular muito elevado (5.000 a 30.000 kg.mol<sup>-1</sup>) (JIMÉNEZ *et al.*, 2012; JIANG *et al.*, 2019).

As diferenças em termos de estrutura e massa molecular da amilose e da amilopectina fazem com que essas macromoléculas apresentem propriedades moleculares diferentes. Uma das características conferidas pela amilose, por exemplo, é o fato de ser a responsável pelas propriedades formadoras de filmes baseados em amido. A estrutura linear da amilose possui um comportamento mais próximo do que se observa em polímeros sintéticos convencionais. Por sua vez, a amilopectina apresenta um peso molecular muito superior ao dos polímeros sintéticos convencionais e, conseqüentemente, há uma redução na mobilidade das cadeias poliméricas, o que resulta em uma viscosidade muito alta (JIANG *et al.*, 2019).

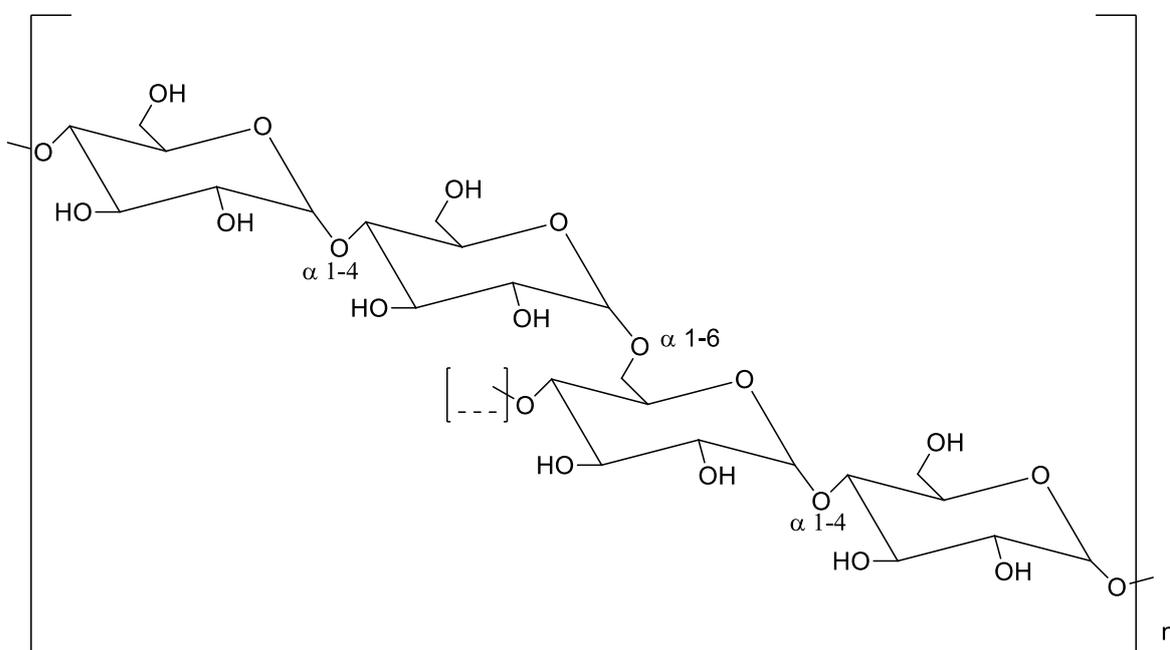
As regiões cristalinas dos grânulos são formadas pela parte linear das moléculas de amilopectina, enquanto a região amorfa é composta pelas cadeias da

amilose e os pontos de ramificação da amilopectina. O grau de cristalinidade varia de 20 a 45% (HOOVER, 2001; MUÑOZ *et al.*, 2015). De acordo com Rolland-Sabaté *et al.* (2012), devido as suas ramificações e peso molecular elevado a amilopectina possui uma mobilidade bem mais restrita que a amilose. Assim, quanto maior o conteúdo de amilopectina, maior será a cristalinidade do amido.

Figura 7 – Estruturas químicas da (a) amilose e suas respectivas ligações  $\alpha$ -1,4 e da (b) amilopectina e suas respectivas ligações  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6



(a) Estrutura química da amilose



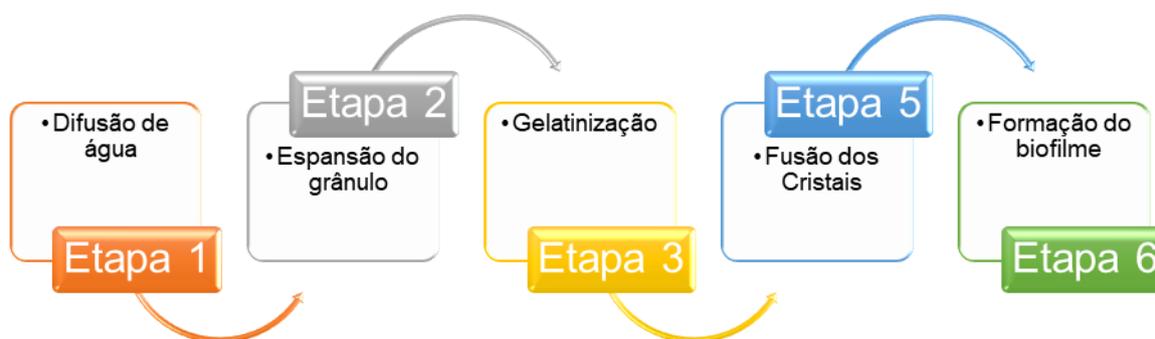
(b) Estrutura química da amilopectina

Fonte: adaptado da ref. Janssen, Moscicki (2010)

Os grânulos de amido não são solúveis em água fria devido a presença de ligações de hidrogênio que mantêm suas cadeias unidas. Porém, sob aquecimento, a

estrutura cristalina é rompida, permitindo a interação das moléculas de água com os grupos hidroxila da amilose e da amilopectina, resultando em uma solubilização parcial. Assim, o aquecimento de suspensões de amido em excesso de água ou de outro solvente capaz de formar ligações de hidrogênio (e.g., amônia líquida, formamida, ácido fórmico, ácido cloroacético e dimetilsulfóxido) em temperaturas entre 65 e 90°C (dependendo do tipo de amido) resulta em um processo de gelatinização (desestruturação) irreversível. Esse processo (Figura 8) é necessário para a obtenção de uma solução filmogênica homogênea, normalmente em excesso de água >90% m/m, em que ocorre a quebra da matriz de amilopectina e liberação da amilose. Com isso, a água difunde através dos grânulos, promovendo a fusão dos cristalitos de amido e dispersando a amilose e a amilopectina na solução aquosa. Durante a etapa de secagem, ocorre uma reorganização das cadeias poliméricas, formando uma matriz contínua que dá origem aos filmes (JIMÉNEZ *et al.*, 2012; MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Figura 8 – Etapas para formação do filme de amido



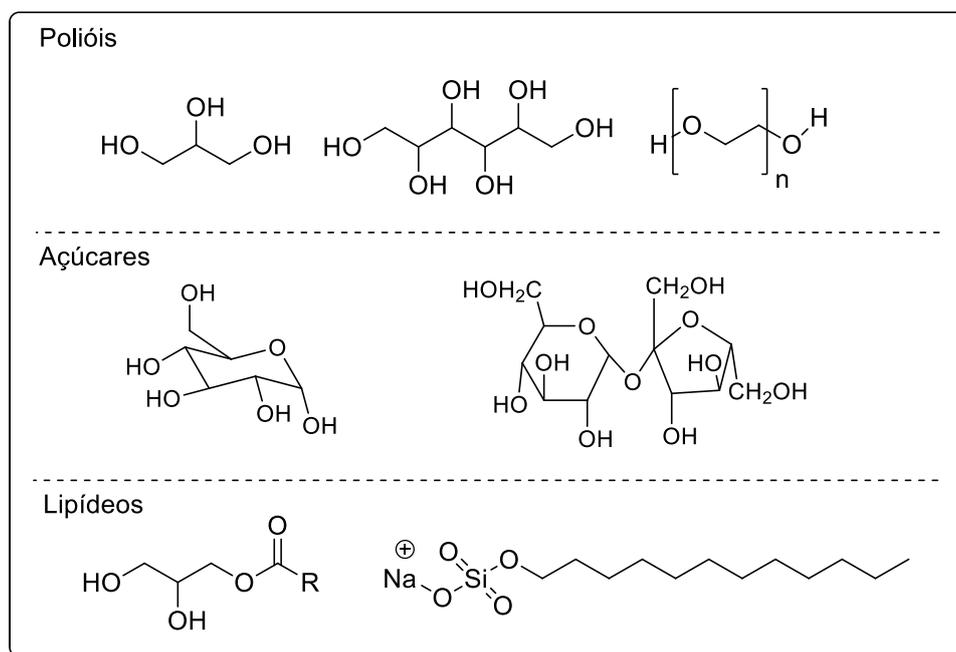
Fonte: elaborada pela autora.

Durante o armazenamento ou em processos de têmpera, o amido gelatinizado pode sofrer retrogradação ou recristalização, representado por mudanças estruturais, devido a diminuição da concentração de água e manutenção de pequenas cadeias da amilopectina que permaneceram envoltas em uma espécie de “bola de gel” (JIANG *et al.*, 2019).

Os filmes a base de amido apresentam algumas desvantagens quando comparados com os polímeros sintéticos convencionais. Devido a presença de regiões amorfas formadas pela amilose, os filmes tornam-se rígidos e quebradiços.

Apesar de apresentarem uma resistência à tração relativamente alta, o percentual de alongamento dos filmes a base de amido é baixo, o que resulta em propriedades mecânicas ruins. Assim, é necessário o uso de plastificantes na formulação dos filmes de amido, pois esses componentes atuam reduzindo as aglomerações presentes na matriz polimérica, diminuindo as forças intermoleculares, provocando assim uma modificação ou melhora na resistência mecânica, proporcionando uniformidade à matriz. Além disso, a adição dos plastificantes pode auxiliar na redução da tensão de deformação, dureza, viscosidade e carga eletrostática (CAZÓN *et al.*, 2017). Dentre os plastificantes comumente utilizados destacam-se (Figura 9): polióis (e.g., glicerol, sorbitol e polietilenoglicol), açúcares (e.g., glicose e sacarose) e lipídios (e.g., monoglicéridos, fosfolipídios e surfactantes) (ESPITIA *et al.*, 2014).

Figura 9 – Estruturas químicas de alguns plastificantes comumente utilizados na formulação de filmes



Fonte: elaborada pela autora.

Ante o exposto, destacamos que ainda é necessário o desenvolvimento e utilização de novos compostos com características similares aos plastificantes convencionais e que melhorem as propriedades físico-químicas dos filmes, de forma que estas características sejam comparáveis as dos plásticos convencionais. Neste

contexto, os pesquisadores têm direcionado sua atenção para o uso de aditivos como os solventes eutéticos profundos.

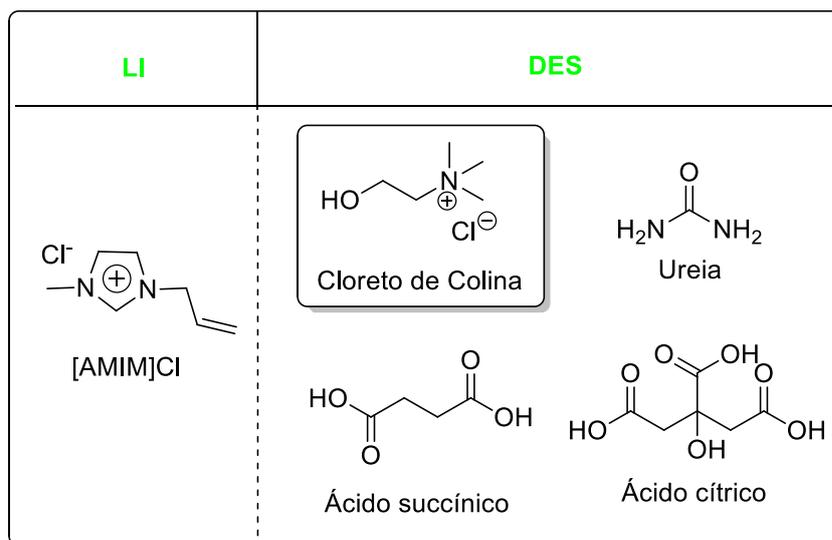
### 3.3 Aplicação dos DES em Filmes de Amido

Atualmente, há um crescente interesse no desenvolvimento de filmes de amido (DIAS *et al.*, 2013), especialmente na avaliação dos DES quanto a sua capacidade como agentes plastificantes. Esses solventes são bons candidatos para efetuar modificações na estrutura do amido porque podem interagir fortemente com os grupos hidroxila das unidades glicosídicas, diminuindo as interações intramoleculares e, conseqüentemente, a cristalinidade do polímero (RAMESH; SHANTI; MORRIS, 2012).

Uma característica peculiar que envolve solventes eutéticos profundos e que possibilitam a sua utilização em filmes biodegradáveis é a grande variação de propriedades físico-químicas, as quais podem ser moduladas, pois dependem da natureza dos reagentes presentes e do interesse da aplicação. Outro fator importante é que esses solventes podem dissolver uma quantidade substancial de biopolímeros em temperaturas inferiores a 100°C (RABIDEAU; ISMAIL, 2015).

Zdanowicz, Spychaj (2011) foram pioneiros na utilização de DES como solventes e/ou plastificantes em matrizes de amido. Em seu trabalho, os autores compararam um líquido iônico (LI) convencional, da classe dos imidazolíneos, ([AMIM]Cl – cloreto de *N*-alil-*N*-metilimidazol) com alguns DES (Figura 10) baseados em cloreto de colina (ChCl/ureia (ChCl/U) 1:2, ChCl/ácido succínico (ChCl/SA) 1:1, ChCl/ácido cítrico (ChCl/CA) 2:1) como plastificantes e solventes do amido de batata. A razão molar utilizada foi 30:100 (aditivo:amido). Com este trabalho, os autores concluíram que os DES podem ser usados como solventes de amido, como exemplo, para transformações químicas e enzimáticas. Além disso, eles destacam uma diminuição na cristalinidade do tipo B quando os amidos foram plastificados com [AMIM][Cl] (amido úmido) e com ChCl/Ác. Carboxílico (amido seco), dados esses obtidos através de Difração de Raios-X em pó que mostrou um alto grau de amorfização das amostras. Porém, novas investigações ainda são necessárias para avaliar a tendência de retrogradação e propriedades mecânicas de amidos termoplastificados.

Figura 10 - LI e DES utilizados por Zdanowicz, Spychaj (2011)



Fonte: elaborada pela autora.

Em 2012, Leroy *et al.* também avaliaram os efeitos dos DES baseados em cloreto de colina como aditivos para plásticos a base de amido em uma proporção de 30:100, e concluíram que estes constituem aditivos funcionais são capazes de atuar como plastificantes eficientes para filmes de amido, podendo ainda inibir a absorção de água e atuar como compatibilizadores em caso de misturas com uma fase hidrofóbica. Os DES utilizados no trabalho foram [ChCl:U] e [ChCl:Gly], os dois foram sintetizados em uma proporção molar 1:2. Foi observado também que os DES testados seriam capazes de reduzir a recristalização do amido. Os DES apresentaram resultados semelhantes ao líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Cl]) porém, possuem vantagens por serem compostos mais baratos, fáceis de preparar e ambientalmente benignos.

Zdanowicz, Johansson (2016) estudaram o potencial de DES com dois e três componentes como plastificantes de amido de batata natural e amido de batata hidroxipropilado e oxidado, utilizando a razão molar de 30:100 (plastificante:amido). As misturas eutéticas foram preparadas nas proporções molares apresentadas na Tabela 1. Durante os testes de formulação foi observado que a presença do ânion citrato em excesso leva a uma reação do tipo *crosslinking* com as unidades glicosídicas do amido e resultou na diminuição dos valores de taxa de transmissão de vapor de água (WVTR, *Water Vapor Transmission Rate*).

Tabela 1 – Solventes Eutéticos e suas respectivas frações molar.

DES	Fração molar	DES	Fração molar
<b>CCit:Gly</b>	1:8; 1:6; 1:4; 1:2	CCit:U	1:2
<b>ChCl:Gly</b>	1:2	CCit:U:Gly	1:2:2
<b>ChCl:U</b>	1:2	ChCl:U:Gly	1:2:2
<b>ChCl:S</b>	1:2	ChCl:U:S	1:1:1

Fonte: elaborada pela autora.

Zdanowicz, Johansson (2017) estudaram a influência de dois DES – [Ch:Gly] e [ChCit:U:Gly] – um sistema binário e outro ternário, respectivamente, em filmes de amido de batata nativo e amido de batata oxidado (HOPS, do inglês *hydroxypropylated oxidized potato starch*), na presença de diferentes aditivos (montmorilonita de sódio e cálcio, celulose microcristalina e tanino), também conhecidos como agentes de reforço. Este foi o primeiro trabalho a investigar as interações entre uma matriz polissacarídica, na presença de plastificante e aditivos. Os dados obtidos pelos autores demonstraram que a sinergia entre o DES [ChCit:U:Gly] e os aditivos resultou em uma melhora significativa nas propriedades mecânicas para os filmes de amido nativo. No entanto, o uso de [Ch:Gly] junto aos aditivos não resultou em melhores propriedades mecânicas, resultados atribuídos a uma possível interação entre o cátion colínio e as camadas de aluminossilicato, que levam a um enfraquecimento das interações com o amido. Os filmes obtidos por estes autores apresentaram uma espessura média de 220-330  $\mu\text{m}$ .

Em 2019, Grylewicz, Spychaj, Zdanowicz estudaram a influência do DES baseado em cloreto de colina, com ureia e glicerol, em uma razão molar de 1:2, respectivamente, e imidazol com glicerol numa proporção molar de 1:1, na formulação de compósitos de amido termoplástico fabricado com amido de batata e fibras de madeira. Foram utilizados 30% de DES para o amido termoplástico e uma quantidade de fibra de madeira suficiente para se obter uma composição homogênea. Os autores observaram que os DES além de desempenhar o papel de plastificante, são capazes de agir como modificador de superfície das fibras de madeira e melhorar a adesão interfacial dos componentes do compósito.

Recentemente, Zdanowicz (2020), continuando as investigações nas modificações do amido de batata quando adicionados DES, IL e glicerol e comparou as propriedades plastificantes e solventes dos três. Utilizou o DES [ChCl:Gly] [ChCl:U]

[ChAc:U] na proporção molar 1:1 e [ChCl:U:Gly]: 1:1:1. A autora observou o efeito da concentração do DES sob a dissolução do amido e concluiu que quanto maior a quantidade de plastificante, piores são as propriedades mecânicas e menor a interação entre a matriz do amido e o DES. O DES tanto pode dissolver quanto plastificar o amido, e devido ao seu comportamento semelhante ao LI torna-se uma alternativa mais barata e ecológica para substituí-lo com a vantagem de não diminuir a estabilidade térmica do amido termoplástico (TPS, *thermoplastic starch*) como o LI faz.

Os estudos supracitados não só destacam o potencial dos DES como solventes ou plastificantes na formulação de filmes, mas também a possibilidade de agregar uma função específica adicional, como antimicrobianos, conservantes, antissépticos, entre outros. Não obstante, um limitado número de estudos foi realizado com antimicrobianos utilizados como conservantes na indústria alimentícia, o que representa um importante campo da química aplicada na qual este trabalho visa contribuir.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada para que fossem atingidos os objetivos propostos se resume nos seguintes tópicos: (i) síntese de novos DES a partir do Cloreto de Benzalcônio e Ácidos Orgânicos, como ácido cítrico e ácido oxálico; (ii) identificação e caracterização dos compostos sintetizados por infravermelho (IV), condutividade e miscibilidade em diferentes solventes; (iii) aplicação dos DES sintetizados em filmes de amido PA; (iv) caracterização dos filmes obtidos por pH, condutividade, propriedades ópticas, umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (WVP, *Water Vapour Permeability*). Essas etapas foram realizadas nos laboratórios de Química e Biologia e Tecnologia Pós-Colheita do CCA/UFPB.

### 4.1 Reagentes e Solventes

Ácido Cítrico monoidratado (Baker & Adamson), Ácido Oxálico diidratado (Vetec, 99,5-102,5%), Amido P.A. (Vetec), Cloreto de Benzalcônio (Sigma Aldrich  $\geq$  95,0%), Glicerol (NEON  $\geq$  97%). Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram de qualidade técnica ou P.A., utilizados como recebidos, sem pré-tratamento adicional.

### 4.2 Procedimento Geral para a Síntese dos Solventes Eutéticos Profundos

Os DES [BzkCl:Gly] [BzkCl:AcCit] e [BzkCl:AcOx] foram preparados da seguinte forma: Os componentes, numa proporção molar de 1:1, foram colocados em balão de fundo redondo 25 mL, aquecidos com banho de óleo até 100°C e agitados continuamente até a formação de um líquido viscoso e homogêneo, durante 2 horas. Posteriormente, foram colocados sob vácuo para remover a umidade e armazenados em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro e sílica gel.

### 4.3 Caracterização dos Solventes Eutéticos Profundos

#### 4.3.1 Infravermelho (FTIR)

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  $\text{cm}^{-1}$

1. Foram realizados 8 scans para cada amostra, com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Os dados foram analisados no *software* SpectraGryph 1.2.

#### 4.3.2 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 ( $n_D = 1,33$ ). Os valores obtidos em % foram convertidos para  $n_D$ .

#### 4.3.3 Condutividade Iônica

A condutividade iônica dos DES puros foi medida em um condutímetro 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 em aço inox. O equipamento foi calibrado com uma solução padrão de calibração 146,9  $\mu\text{S}/\text{m}$ .

#### 4.3.4 Teste Qualitativo de Miscibilidade dos DES

A metodologia para os testes de miscibilidade dos DES foi adaptada de Brusantin (2000). Pequenas frações do DES foram adicionadas em tubos de ensaio e solubilizadas com diferentes solventes P.A.: água destilada, acetona, etanol, metanol, acetonitrila, dimetilsulfóxido, éter, diclorometano, clorofórmio e hexano. O processo consistiu em adicionar 0,05 g de DES e 0,5 mL de solvente, o correspondente a aproximadamente 10% em massa do DES, em tubos de ensaio e estes foram mantidos sob agitação leve por 2 h, a temperatura ambiente e permanecendo em repouso por mais 30 min.

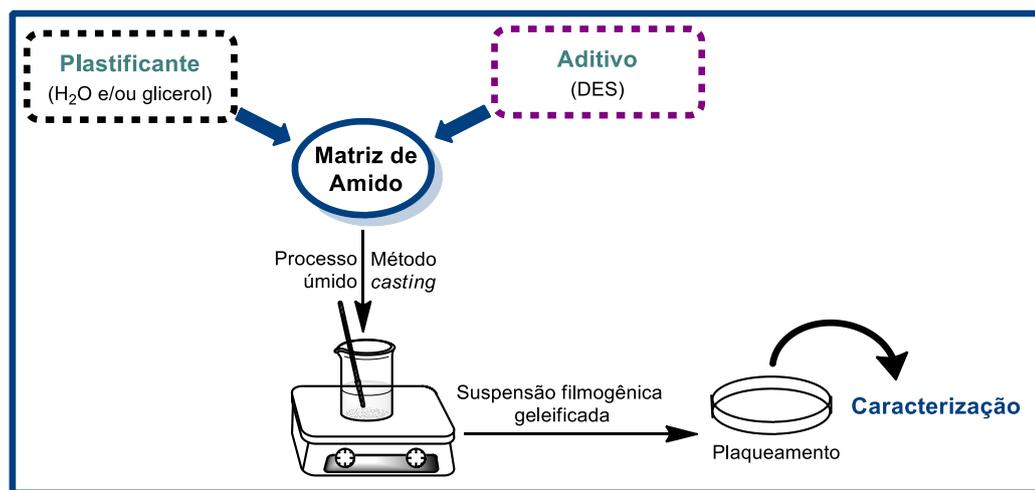
#### 4.4 Formulação de Filmes Dopados com DES

Através do método de Lutz (2008) foi determinada a umidade do amido de batata P.A., processo que consiste em transferir parte do amido ( $\cong 1\text{ g}$ ) para secagem em estufa a  $105^\circ\text{C}$  durante 24 horas ou até que a massa esteja constante.

Nesta etapa, foi realizada a incorporação dos DES obtidos na formulação dos filmes biopoliméricos, baseados em uma matriz de amido P.A., os quais foram obtidos pelo método de *casting*. A Figura 11, a seguir, apresenta os componentes utilizados para a formulação do filme. A concentração da solução de amido para a preparação dos filmes foi uma solução aquosa a 3%, similarmente a utilizada por Colomines *et al.*

(2016), aquecida até 90°C para geleificação do amido, após o plastificante e o aditivo são adicionados e a solução (40 mL cada) foi colocada em placas de vidro (12×12 cm) e mantida sob umidade controlada ( $UR \cong 50\%$ ) para a secagem. Os filmes foram produzidos em triplicata.

Figura 11 – Componentes selecionados para a preparação dos filmes de amido através do método *casting*



Fonte: Elaborada pela autora.

Na Tabela 2 a seguir, estão expostas as concentrações de amido, glicerol e DES determinadas para formulação dos filmes.

Tabela 2 - Concentrações das formulações para elaboração dos filmes de amido.

Entrada	SC (%)	GC % (m/m)	DES % (m/m)
1	3	1,00	-
2	3	0,75	0,25
3	3	0,50	0,50
4	3	0,25	0,75
5	3	-	1,00

\*SC: starch concentration. GC: glycerol concentration.

Fonte: Elaborada pela autora.

#### 4.5 Caracterização das Soluções Filmogênicas e dos Filmes de Amido

As análises físicas e químicas do filme biodegradável seguem como base as metodologias aplicadas por Daza *et al.* (2018) e Mohan *et al.* (2018). A caracterização

dos filmes foi realizada através de suas propriedades mecânicas, ópticas e físico-químicas. Desta forma, foram determinadas as influências dos aditivos sobre os dados de espessura, propriedades ópticas, pH e condutividade iônica. Outras propriedades como a umidade dos filmes e a solubilidade em água também foram realizadas.

#### 4.5.1 Medida de pH

As medidas de pH foram realizadas com as soluções filmogênicas contendo diferentes concentrações dos DES (0,25 e 0,50%) sintetizados neste trabalho. O pH foi determinado em um pHmetro digital Hanna Instruments, em temperatura fixa de 25°C.

#### 4.5.2 Condutividade Iônica

As medidas de condutividade iônica das soluções filmogênicas foram 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  $\mu\text{S}/\text{m}$ .

#### 4.5.3 Espessura dos Filmes

A caracterização dos filmes quanto a espessura foi realizada através da espessura média resultante de 3 medições em posições aleatórias, por meio de um micrômetro externo COSA 600-C025 (0-25 mm, 0,01 mm), em triplicata para cada ponto.

#### 4.5.4 Propriedades Ópticas

As propriedades ópticas (opacidade) dos filmes foram determinadas a partir de recortes dos filmes cuidadosamente inseridos em uma cubeta de quartzo e colocados na célula de um espectrofotômetro UV-Vis para se obter a absorvância do filme. A absorção foi medida usando um espectrofotômetro (Thermo Scientific, modelo Genesys 10S UV-VIS, Brasil) no comprimento de onda de 600 nm. A opacidade foi calculada usando a eq. 1. (DAZA *et al.*, 2018). Valores de OP mais altos significa que menos luz passou através do filme, tendo uma menor transparência. As análises foram realizadas em triplicata para cada filme.

$$OP = Abs_{600}/\delta \quad (1)$$

#### 4.5.5 Umidade e Solubilidade

Foram realizados pequenos recortes dos filmes (2x2 cm), os quais foram colocados em um ambiente com umidade controlada ( $\cong 49\%$ ) por 24 horas, esses foram pesados ( $w_0$ ) em seguida e colocados em uma estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 24 horas, sendo pesados novamente ( $w_1$ ) para a determinação do teor de umidade.

Os recortes dos filmes secos foram depositados em Erlenmeyers contendo 50 mL de água. A mistura foi submetida a agitação em uma mesa agitadora (150 rpm) por 24 horas a temperatura ambiente. Após esse período, as amostras foram filtradas. Na sequência, os recortes que permaneceram no papel filtro foram colocados em uma estufa a  $105^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Por fim, a massa final obtida ( $w_2$ ), juntamente com os dados de massas iniciais, foi utilizada para quantificar o grau de solubilidade em água.

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

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

#### 4.5.6 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi estimada de acordo com método descrito por Mohan *et al.* (2018). Foram utilizadas células metálicas contendo 50 mL de água destilada, recortes com diâmetro de 0,07 mm foram feitos no papel pvc adesivo e amostras de filme 2x2 foram utilizadas para selar o buraco no topo da célula. A célula foi colocada em uma câmara a  $25^\circ\text{C}$  com UR 70% durante 72 horas. Foram realizadas pelo menos onze pesagens da célula durante as 72 horas de armazenamento (Figura 12).

Figura 12 – Câmara utilizada para determinar o WVP dos filmes de amido, com UR de 70%



Fonte: elaborada pela autora.

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada com a Eq. (4)

$$WVP = \frac{\Delta m \cdot \delta}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta p} \quad (4)$$

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

$$\Delta p = \frac{\Delta RH}{100} P_{vap\ sat} \quad (5)$$

Foi usada uma regressão linear para estimar a inclinação do gráfico ( $\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$ ).  $\Delta p$  a qual foi calculado de acordo com a Eq. (5), onde  $P_{vap\ sat}$  (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.

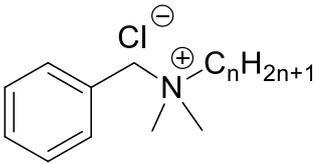
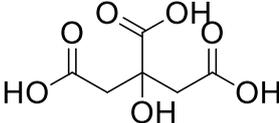
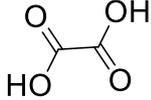
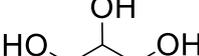
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados desta pesquisa serão apresentados em duas seções. Na seção 5.1 são apresentados os resultados obtidos para a síntese dos DES e sua caracterização por meio de infravermelho, condutividade e miscibilidade em diferentes solventes. Na seção 5.2 são apresentados os resultados oriundos da formulação de filmes dopados com os DES e sua caracterização através de medidas de pH, condutividade iônica, propriedades ópticas, umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água.

### 5.1 Síntese e Caracterização dos DES

A Tabela 3 apresenta os materiais escolhidos para síntese dos DES, o ponto de fusão dos reagentes, massa molar, estrutura química e se ele se classifica como HBA ou HBD. O cloreto de benzalcônio é um sal de amônio quaternário pertencente a classe dos tensoativos catiônicos com ação antimicrobiana. O Glicerol e os ácidos orgânicos (Ácido Cítrico e Ácido Oxálico) são reagentes que já vêm sendo utilizados na formulação de filmes biodegradáveis.

Tabela 3 – Propriedades dos materiais de partida utilizados nesse trabalho.

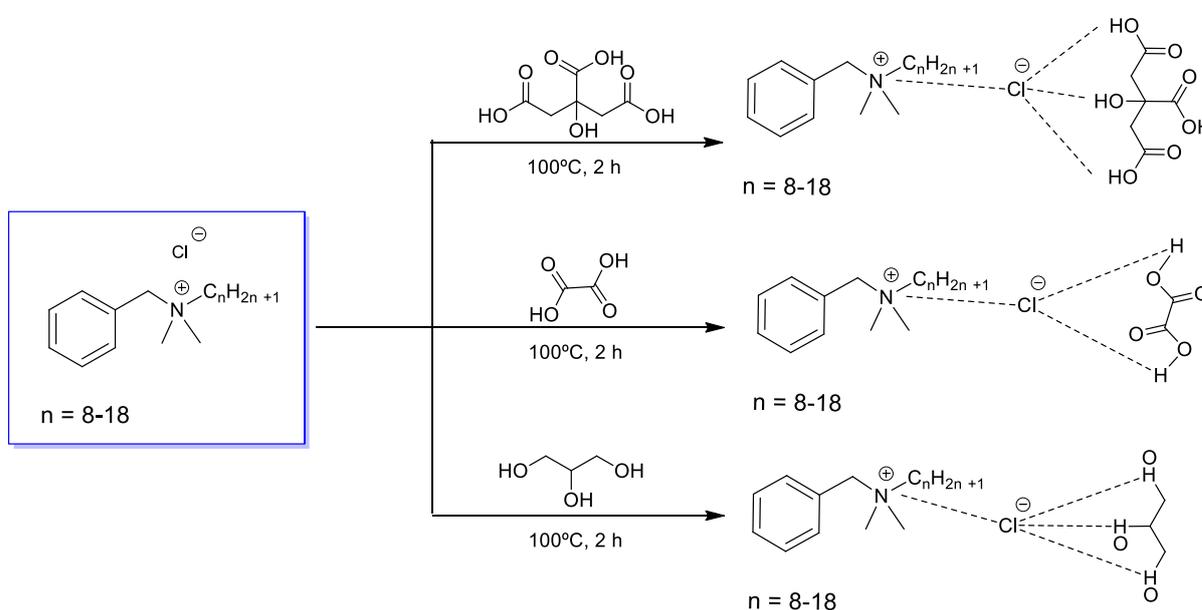
Composto	Tipo	MM (g·mol <sup>-1</sup> )	PF (°C)	Estrutura
<b>Cloreto de Benzalcônio</b>	HBA salt	360,00	34-37	 $\text{Cl}^{\ominus}$ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}^{\oplus}$ $n = 8-18$
<b>Ácido Cítrico</b>	HBD	126,07	135-152	
<b>Ácido Oxálico</b>	HBD	210,14	101-102	
<b>Glicerol</b>	HBD	92,08	18,1	

Fonte: elaborada pela autora.

Os DES foram sintetizados como reportado por Abbott *et al.* (2002), utilizando quantidades equimolares dos reagentes supracitados. Assim, foram obtidos três diferentes DES, baseados no núcleo benzalcônio, conforme apresentado na Figura 13. O ácido cítrico e o glicerol são capazes de fazer três ligações de hidrogênio com o cloreto de benzalcônio e o ácido oxálico apenas duas.

A escolha destas estruturas se deu pelo fato de apresentarem atividades biológicas e/ou serem de baixa toxicidade.

Figura 13 – Preparação dos DES [BzkCl:AcCit], [BzkCl:AcOx] e [BzkCl:Gly] a partir do cloreto de Benzalcônio e um equivalente dos respectivos HBDs



Fonte: elaborada pela autora.

Os DES foram obtidos como líquidos a temperatura ambiente, muito viscosos, dois deles apresentam coloração amarela ([BzkCl:AcCit] e [BzkCl:AcOx]), e um transparente ([BzkCl:Gly]), como apresentado na Tabela 4.

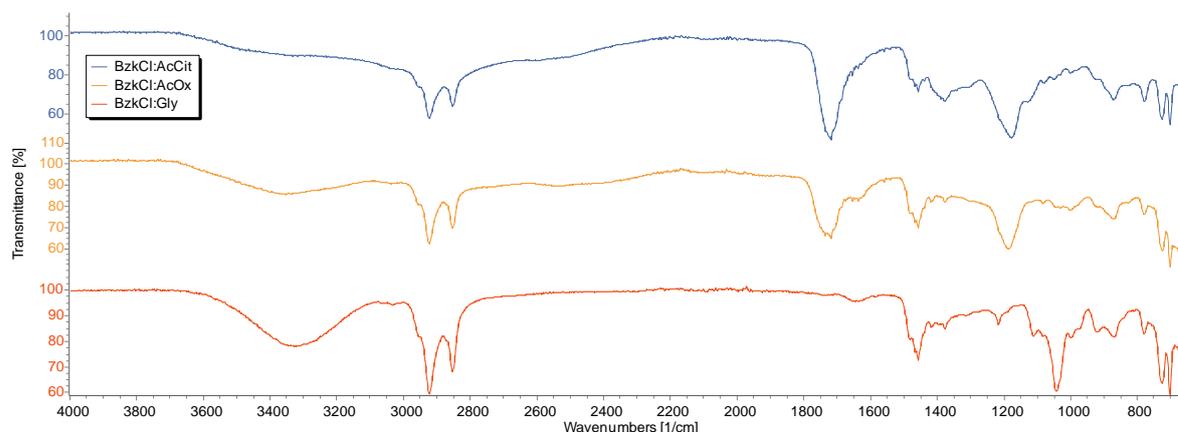
Tabela 4 – Solventes Eutéticos Profundos sintetizados neste trabalho.

DES	HBA salt	HBD	Mol	Acrônimo	Imagens
1	Cloreto de Benzalcônio	Ácido Cítrico	1:1	[BzkCl:AcCit]	
2	Cloreto de Benzalcônio	Ácido Oxálico	1:1	[BzkCl:AcOx]	
3	Cloreto de Benzalcônio	Glicerol	1:1	[BzkCl:Gly]	

Fonte: elaborada pela autora.

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para caracterizar os DES desenvolvidos neste trabalho, que são substâncias inéditas, e determinar as bandas e picos de absorção dos grupos funcionais presentes nos solventes eutéticos. A Figura 14 apresenta os perfis de infravermelhos dos DES sintetizados neste trabalho. Os três espectros apresentam uma banda larga na faixa entre  $3.400$  e  $3.200\text{ cm}^{-1}$  referente aos grupos hidroxilas (-OH) presentes nos ácidos cítrico e oxálico e no glicerol. As bandas diferem em termos de intensidade, sendo a do glicerol a mais proeminente, já que este apresenta hidroxilas livres (não conjugadas como as dos ácidos carboxílicos). Na região de  $1719\text{ cm}^{-1}$  são observados os picos referentes às carbonilas presentes no [BzkCl:AcCit] e no [BzkCl:AcOx]. Entre  $730$  e  $700\text{ cm}^{-1}$  observam-se os estiramentos do anel aromático. A Tabela 5 apresenta os números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) para as principais absorções observadas, nos três DES sintetizados.

Figura 14 – Espectros de infravermelho dos DES [BzkCl:AcCit], [BzkCl:AcOx] e [BzkCl:Gly]



Fonte: elaborada pela autora.

Tabela 5 – Dados do espectro de infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ )

DES	C-OH	CH <sub>2</sub> /CH <sub>3</sub>	C-N	C=O	C-O-C	Ar
[BzkCl:AcCit]	3500-3400	2922 e 2852	1457,3	1719,3	1177,6	702,8 e 726,9
[BzkCl:AcOx]	3200-3550	2922 e 2852	1457,3	1719,1	1185,9	703,0 e 725,8
[BzkCl:Gly]	3200-3400	2922 e 2852	1457,2	-	1042,8	702,7 e 725,2

Fonte: elaborada pela autora.

O índice de refração ( $n_D$ ) é uma propriedade importante, cuja mensuração se dá em termos de velocidade da luz através do vácuo e em uma dada amostra. O  $n_D$  das substâncias depende da permeabilidade elétrica e magnética e podem fornecer dados de pureza e concentração em função de variações de temperatura (BAKHT *et al.*, 2016). Os dados encontrados para os DES-Bzk variaram entre 1,489 e 1,502, valores estes semelhantes aos encontrados por Bakht *et al.* (2016) para o sistema Bzk:Ureia, que variaram entre 1,446 e 1,457.

A condutividade é outra propriedade física importante, pois mede o nível de concentração de íons na solução. Os valores medidos variaram entre  $1,45 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  e  $700,60 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Tabela 6). A maior condutividade dos DES baseados em ácidos dicarboxílicos quando comparados com outros ácidos carboxílicos, já foi observada por Abbott *et al.* (2003). Outro fator que também está relacionado aos baixos valores de condutividade iônica (normalmente menores que  $2 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) é a alta viscosidade destes compostos, a qual está relacionada as fortes ligações de hidrogênio intermoleculares, interações eletrostáticas e, ainda, as interações de van der Waals

exibidas pelas longas cadeias alquílicas presentes nos DES-BZK (ZHANG *et al.*, 2012).

Tabela 6 – Propriedades físicas dos DES sintetizados, medidas a 25°C

DES	Índice de Refração (nD)	Condutividade Iônica ( $\kappa$ , $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
[BzkCl:Gly]	1,502	109,60
[BzkCl:AcCit]	1,489	1,45
[BzkCl:AcOx]	1,500	700,60

Fonte: elaborada pela autora.

Outra propriedade importante para a caracterização dos DES é a miscibilidade com solventes orgânicos e com a água para aplicações. Para o teste de miscibilidade dos DES foram selecionados uma série de solventes que possuíssem caráter apolar, média polaridade e polar de acordo com os reagentes disponíveis nos Laboratórios de Química da UFPB – Campus II. A Tabela 7 apresenta a constante dielétrica dos solventes utilizados para o teste de miscibilidade dos DES, as quais foram obtidas no *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (LIDE, 2009).

Tabela 7 – Solventes selecionados para o teste qualitativo de miscibilidade dos DES e suas respectivas constantes dielétricas

Solvente	Constante dielétrica	Solvente	Constante dielétrica
Hexano	1,88	Etanol	24,30
Éter dietílico	4,33	Metanol	32,65
Clorofórmio	4,81	Acetonitrila	39,00
Acetato de Etila	6,02	Dimetilsulfóxido	46,68
Diclorometano	8,93	Água	80,10
Acetona	20,30		

Fonte: elaborada pela autora.

Os DES desenvolvidos neste trabalho apresentaram comportamento similar nos diferentes solventes, sendo imiscíveis apenas em hexano. A solubilidade dos DES nos vários solventes orgânicos com polaridades diferentes foi investigada para avaliar a capacidade dos DES em solubilizar um soluto. A característica única dos DES com a existência de não apenas cátion e ânion, mas também espécies não iônicas, melhorou sua capacidade de dissolução em uma ampla gama de solventes. A Tabela

8 demonstra que cada razão molar de DES é solúvel (miscível) em água, altamente polar e nos demais solventes (polares e apolares). Portanto, os resultados indicaram que os DES produzidos podem ser classificados como DES hidrofílicos devido ao comportamento higroscópico do cloreto de benzalcônio e alta polaridade dos ácidos cítrico e oxálico (Liu *et al.*, 2018).

Tabela 8 – Resultado do teste qualitativo de miscibilidade dos DES.

<b>Solvente</b>	<b>Bzk:AcCit</b>	<b>Bzk:AcOx</b>	<b>Bzk:Gly</b>
Água	m	m	m
DMSO	m	m	m
Acetonitrila	m	m	m
Metanol	m	m	m
Etanol	m	m	m
Acetona	m	m	m
Diclorometano	pm	pm	m
Acetato de Etila	pm	pm	m
Clorofórmio	m	m	m
Éter dietílico	m	m	m
Hexano	nm	nm	nm

m: miscível; pm: parcialmente miscível; nm: não miscível

Fonte: elaborada pela autora.

## 5.2 Síntese e Caracterização dos Filmes de Amido

### 5.2.1 Soluções Filmogênicas

Avaliar a concentração dos aditivos/plastificantes é a primeira etapa no processo de elaboração dos filmes de amido. O papel desses agentes está relacionado à desestruturação das cadeias poliméricas presentes no amido, por meio de interações intermoleculares. O glicerol é um dos plastificantes mais utilizados e, portanto, foi escolhido como padrão para que se pudesse avaliar a eficiência dos solventes eutéticos. A preparação das soluções filmogênicas foi realizada em diferentes concentrações, no entanto, nem todas resultaram na formação de filmes. Desta forma, estão apresentadas na Tabela 9 apenas as concentrações consideradas formadoras de filmes.

Tabela 9 - Concentrações das formulações de filmes de amido

Entrada	Gly % (m/m)	DES % (m/m)
1	1,00	-
2	0,75	0,25
3	0,50	0,50

Fonte: elaborada pela autora.

As soluções filmogênicas foram preparadas em duas concentrações diferentes para as misturas Gly/DES [BzkCl:AcCit], [BzkCl:AcOx] e [BzkCl:Gly] e uma terceira amostra contendo apenas o Gly, portanto, sem a adição do DES. A etapa seguinte consistiu na caracterização de duas propriedades físico-químicas importantes: a condutividade iônica e o pH (potencial hidrogeniônico).

A introdução dos DES em matrizes poliméricas de amido abre a possibilidade de combinar as suas propriedades físico-químicas, dado o seu caráter altamente iônico, na formação de materiais de caráter compatível com o meio ambiente, como já demonstrado na preparação de eletrólitos íon-gel a partir de ftaloil-amido e NADES baseados no cloreto de colina, ureia e glicerol.

Os DES puros são compostos muito viscosos devido as fortes interações coulômbicas, o que torna difícil a realização das medidas de condutividade iônica a temperatura ambiente. No entanto, em dispersão, como esperado, a maior concentração de DES levou a um aumento na condutividade iônica da solução (Tabela 10).

Os valores de pH das soluções apresentadas na Tabela 10 variaram de 1,95-6,85 devido ao caráter ácido dos componentes dos DES e, além disso, foi possível observar um aumento na acidez com o aumento da concentração de DES na solução. As soluções filmogênicas que contêm DES são mais ácidas devido a presença do ácido orgânico em sua estrutura que eleva o índice de  $H^+$ . Podemos observar que nos filmes dopados com os DES de ácidos orgânicos a WVP aumentou com a redução do pH, isso pode ser devido ao fato que pH ácido pode causar hidrólise das ligações glicosídicas resultando em fragmentos menores, o que poderia criar espaços vazios na rede do filme (BeMiller, Whistler, 1996).

Tabela 10 - Dados de pH e condutividade obtidos a partir de diferentes formulações de filmes de amido utilizando os DES e o glicerol como plastificantes.

Entrada	DES % (m/m)	Cond. Iônica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 25°C)	pH (30°C)
[BzkCl:AcCit]	0,25	831,7	2,93
	0,50	1114,0	2,55
[BzkCl:AcOx]	0,25	1,97	2,13
	0,50	2,99	1,95
[BzkCl:Gly]	0,25	335,0	6,85
	0,50	560,3	6,39

Fonte: elaborada pela autora.

### 5.2.3 Filmes de Amido

Os filmes foram obtidos a partir do aquecimento de soluções filmogênicas a 3% em água. Para determinar a quantidade de amido necessária, primeiramente, foi determinada a sua umidade ( $\cong 15\%$ ). Na Figura 15 estão apresentadas as imagens dos filmes após a etapa de secagem e remoção das placas de vidro.

Figura 15 - Filmes biodegradáveis obtidos neste trabalho

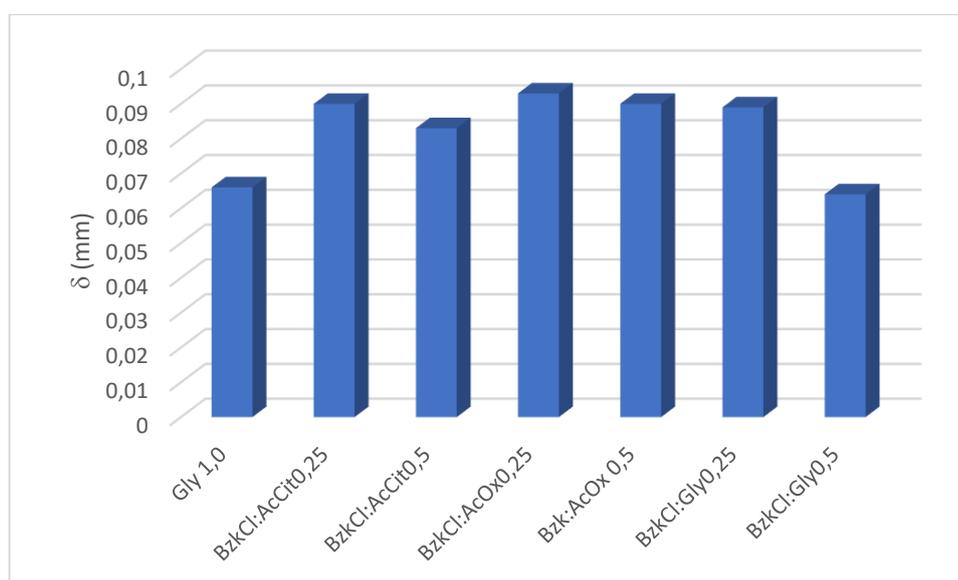


Fonte: elaborada pela autora.

A caracterização dos filmes de amido teve início com a mensuração da espessura, cuja variação foi de 0,066 a 0,092 mm (Figura 16). O filme padrão, que

continha apenas o plastificante glicerol apresentou espessura de 0,066 mm, enquanto os filmes que receberam a adição do DES apresentaram maior espessura, chegando a 0,092 mm. O aumento da espessura com a adição de maior quantidade de aditivo/plastificante também foi observado por Shimazu, Mali, Grossmann (2007) em filmes elaborados com amido de mandioca e glicerol. Os autores atribuíram esse fenômeno ao acréscimo de teor de sólidos na matriz polimérica formada após a secagem das soluções filmogênicas.

Figura 16 - Espessura média obtida a partir de diferentes formulações de filmes de amido utilizando os DES e o glicerol como plastificantes



Fonte: elaborada pela autora.

A opacidade (OP) está relacionada inversamente com a transparência. Portanto, os filmes se tornam menos transparentes e mais opacos à medida que o OP aumenta. A transparência dos filmes é uma característica muito importante para definir as suas possíveis aplicações. Filmes com alta transparência fornecem ao consumidor uma melhor representação visual do produto. Por outro lado, um filme opaco pode ser usado mais adequadamente como revestimento comestível para alimentos suscetíveis à exposição à luz. Os filmes produzidos apresentaram baixa opacidade, com valores variando entre 0,44 e 1,54 (Tabela 11). Nos filmes dopados com DES [BzkCl:AcCit] e [BzkCl:AcOx] o aumento da concentração de DES resultou em uma diminuição da opacidade, quando utilizado os DES a opacidade dos filmes se assemelha aos resultados de OP obtidos por Daza *et al.* (2018) com amido de tubérculo, exceto com o DES [BzkCl:Gly], foi observado uma redução na

transparência dos filmes quando a concentração de glicerol foi aumentada; esse comportamento pode estar relacionado à maior compactação das cadeias poliméricas, o que pode modificar o índice de refração e restringir a passagem da luz através da matriz do filme. De maneira geral, os filmes formulados por amido de milho possuem opacidade maior do que aqueles com amido de batata, segundo Hizukuri (1985). Isso ocorre porque amidos de cereais geralmente contêm mais cadeias curtas e menos cadeias longas nos ramos da amilopectina do que amidos de tubérculos.

Tabela 11 - Dados de absorvância, espessura e opacidade obtidos a partir de formulações de filmes de amido utilizando os DES e o glicerol como plastificantes.

Entrada	DES % (m/m)	Abs (nm)	$\delta$ (mm)	OP
<b>Gly</b>	-	0,069±0,0133	0,066±0,013	1,050±0,176
<b>[Bzk:AcCit]</b>	0,25	0,037±0,002	0,090±0,015	0,604±0,135
	<b>0,50</b>	<b>0,053±0,003</b>	<b>0,083±0,004</b>	<b>0,445±0,043</b>
<b>[Bzk:AcOx]</b>	0,25	0,098±0,018	0,093±0,003	0,803±0,080
	0,50	0,102±0,005	0,090±0,003	0,642±0,092
<b>[Bzk:Gly]</b>	0,25	0,075±0,010	0,089±0,010	1,148±0,143
	0,50	0,058±0,007	0,064±0,016	1,550±0,123

Fonte: elaborada pela autora.

A análise da umidade é fundamental para o entendimento do comportamento dos filmes e suas possíveis aplicações. Por exemplo, como para o ramo alimentício, já que a água está presente tanto nos filmes quanto nos possíveis alimentos para os quais esses possam ser utilizados para embalagens. Quando um determinado material é exposto a uma umidade, ele perde ou ganha água para ajustar sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente. Isto ocorre quando a pressão de vapor de água na superfície do material se iguala à pressão de vapor de água do ar que o envolve (BONA, 2007). A presença de umidade em filmes hidrofílicos pode mudar sua permeabilidade à gases e vapores. Com o aumento da umidade observa-se aumento da WVP, que acontece devido ao fato de a água absorvida pelo polímero agir como plastificante diminuindo a energia de ativação para difusão favorecendo a penetração de moléculas de água, e conseqüentemente, aumento da WVP (MOREIRA, 2007)

A análise de solubilidade nos permite avaliar o quanto o filme pode dissolver-se em água e nos fornece informação sobre a sua integridade após a imersão em água, à uma dada temperatura e tempo. Um filme com alta solubilidade possui uma baixa

resistência à água e vice-versa (FARIAS *et al.*, 2012). Na Tabela 12 é possível observar que os filmes dopados com DES apresentaram maior solubilidade em relação ao padrão de glicerol, de modo que a solubilidade do filme em água aumentou com o aumento da concentração do DES. Portanto, a adição do DES aumentou o conteúdo hidrofílico e, conseqüentemente, a solubilidade dos filmes. Além disso, também deve ter alterado a interação entre as cadeias poliméricas, o que pode aumentar a dissolução do polímero. Os filmes dopados com DES foram incapazes de manter sua integridade quando dispersos na água. Resultados semelhantes foram relatados por Edhirej *et al.* (2017), cuja maior solubilidade foi alcançada quando a maior concentração de plastificantes foi usada. Este parâmetro define as possíveis aplicações do filme pois, se por um lado, as aplicações desses filmes em ambientes úmidos a alta temperatura são limitadas, por outro lado, filmes com alta solubilidade têm sido utilizadas para acondicionamento de alimentos nos quais a embalagem pode ser consumida juntamente com o produto embalado e durante o processamento da embalagem de alimento desidratado que precisam ser submetidos ao contato com água.

Tabela 12 - Dados de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água obtidos a partir de formulações de filmes de amido utilizando os DES e o glicerol como plastificantes.

Entrada	DES % (m/m)	UR (%)	S (%)	WVP (%)
<b>Gly</b>	-	13,280±1,453	28,692±0,453	5,84E-12
<b>[BzkCl:AcCit]</b>	0,25	8,325±3,123	27,332±0,470	5,76E-12
	0,50	9,160±2,062	47,868±1,012	5,07E-12
<b>[BzkCl:AcOx]</b>	0,25	10,422±1,856	29,147±0,962	5,14E-12
	0,50	8,376±0,758	56,897±0,721	4,99E-12
<b>[BzkCl:Gly]</b>	0,25	13,115±0,970	38,710±0,891	5,79E-12
	0,50	13,703±0,863	37,303±0,788	4,43E-12

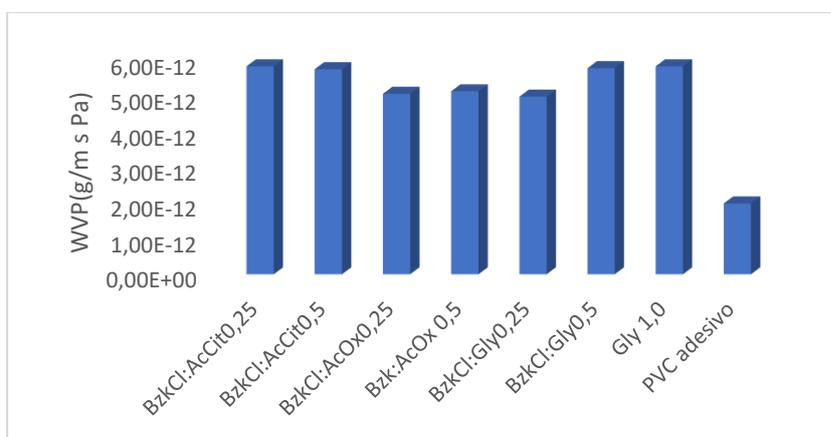
Fonte: elaborada pela autora.

A permeabilidade ao vapor de água é uma propriedade muito importante para a futura aplicação dos filmes, porém, ela não é restritiva, por exemplo, no ramo alimentício, filmes com alta permeabilidade podem não ser utilizados para embalar alimentos desidratados, mas atuam muito bem como embalagens em frutos e hortaliças (GALDEANO, 2007). Essa propriedade é dependente de fatores tais como a espessura do filme, o tempo de permeação, temperatura, coeficiente de solubilidade

do polímero com água, morfologia das macromoléculas, concentração etc. A aderência e difusão do vapor de água nos filmes irão depender da solubilidade do permeante no polímero. A quantidade de vapor de água que irá se dissolver é determinada por interações do tipo van der Waals ou ligações de hidrogênio entre a água e as moléculas do amido (VICENTINNI, 2003). A difusão da água se dá nas regiões amorfas do amido, onde as cadeias estão mais afastadas ou através de espaços vazios formados pela movimentação da cadeia polimérica (DIAS, 2008).

Na Figura 17 observa-se que a permeabilidade dos filmes é semelhante a do padrão de glicerol, os filmes com menor percentual de glicerol apresentam valores menores, isso pode ser devido à alta higroscopicidade do glicerol que atua modificando a rede cristalina do amido, provocada pela diminuição da densidade da rede, e aumento da mobilidade polimérica (MARTELLI *et al.*, 2006). Foi utilizado plástico adesivo de PVC como controle de origem sintética.

Figura 17 - Dados de permeabilidade ao vapor de água obtidos a partir de diferentes formulações de filmes de amido utilizando os DES e o glicerol como plastificantes.



Fonte: elaborada pela autora.

## 6 CONCLUSÃO

Os DES sintetizados foram obtidos como líquidos a temperatura ambiente, muito viscosos, e bastante solúveis em diferentes tipos de solventes, podendo ser classificados como DES hidrofílicos devido ao comportamento higroscópico do cloreto de benzalcônio e a alta polaridade dos ácidos cítrico e oxálico.

Também mostraram-se eficientes aditivos para utilização na formulação de filmes biodegradáveis a base de amido. Os dados demonstraram uma melhora nas propriedades físico-químicas dos filmes quando comparados com o filme padrão de glicerol, os filmes dopados com DES de ácidos orgânicos apresentaram valores menores de opacidade o que os tornam mais transparentes e fornecem ao consumidor uma melhor visualização do produto, o DES [BzkCl:AcCit] apresentou uma porcentagem de OP de  $0,445 \pm 0,043$  que é menor que a metade do valor apresentado pelo filme padrão de glicerol ( $1,050 \pm 0,176$ ).

Além disso, os filmes com o DES de ácidos orgânicos absorvem menor quantidade de água, porém são mais solúveis, os dados ainda revelam que os filmes são menos permeáveis ao vapor de água, o que é um parâmetro positivo, pois aumenta o tempo de vida útil do alimento.

A menor permeabilidade ( $4,43 \cdot 10^{-12}\%$ ) foi alcançada quando utilizado o DES [BzkCl:Gly] numa proporção de 0,5% de DES e 0,5% de glicerol.

## REFERÊNCIAS

- ABBOTT, A. P. *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, v. 0, n 1, p. 70-71, 2003. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2003/cc/b210714g#!divAbstract>. Acesso em: 17 mar. 2020.
- ABBOTT, A. P.; ABOLIBDA, T. Z.; QU, W.; WISE, W. R.; WRIGHT, L. A. Thermoplastic starch–polyethylene blends homogenised using deep eutectic solvents. **RSC Advances**, v. 7, p. 7268-7273, 2017. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra00135e#!divAbstract>. Acesso em: 17 mar. 2020.
- 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.com/doi/full/10.1002/ejoc.201501197>. Acesso em: 17 mar. 2020.
- BAKHT, M. A.; ANSARI, M. J.; RIADI, Y.; AJMAL, N.; AHSAN, M. J.; YAR, M. S. Physicochemical characterization of benzalkonium chloride and urea based deep eutectic solvent (DES): A novel catalyst for the efficient synthesis of isoxazolines under ultrasonic irradiation. **Journal of Molecular Liquids**, v. 224 p. 1249 –1255, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732216323157>. Acesso em: 17 mar. 2020.
- BASIAK, E.; LERNART, A.; DEBEAUFORT, 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-sciencedirect.ez15.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0141813016316439?via%3Dihub>. Acesso em: 15 out. 2019.
- BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. - “Carbohydrates”, in: Food Chemistry, 3rd ed., Owen R. Fennema (ed.), Marcel Dekker, New York, p.157 (1996). Disponível em: [https://alraziuni.edu.ye/book1/Laboratories/Food%20Chemistry%203rd%20ed%20-%20O.%20Fennema%209ed%20\(Marcel%20Dekker,%201996\)%20WW.pdf](https://alraziuni.edu.ye/book1/Laboratories/Food%20Chemistry%203rd%20ed%20-%20O.%20Fennema%209ed%20(Marcel%20Dekker,%201996)%20WW.pdf). Acesso em: 17 mai. 2020.
- BONA, J. C. Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno. 2007, 115f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Disponível em: [http://www.pgeal.ufsc.br/files/2011/01/Disserta%C3%A7%C3%A3o\\_Jaqueline-C-De-Bona\\_2007.pdf](http://www.pgeal.ufsc.br/files/2011/01/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Jaqueline-C-De-Bona_2007.pdf). Acesso em: 17 mai. 2020.
- BRUSANTIN, A. M. Predição da Solubilidade de Polímeros em Solventes. 2000. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNICAMP. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/267616>. Acesso em: 17 mai. 2020.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A. VAZQUEZ, M.; Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloid**, v. 68, p. 136-148, 2017. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X16304155?via%3Dihub>.

Acesso em: 17 mar. 2020.

CHATEL, G.; VARMA, R. S. Ultrasound and microwave irradiation: contributions of alternate physicochemical activation methods to Green Chemistry. **Green Chemistry**, v. 21, p. 6043-6050, 2019. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/GC/C9GC02534K#!divAbstract>.

Acesso em: 02 abr. 2020.

CLARKE, C. J. *et al.* Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes.

**Chemical Reviews**, v. 118, p. 747-800, 2018. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.7b00571>. Acesso em: 17 mar. 2020.

COLOMINES, G.; *et al.* Biofriendly ionic liquids for starch plasticization: a screening approach. **RSC Advances**, v. 6, p. 90331- 90337, 2016. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra16573g#!divAbstract>.

Acesso em: 17 mar. 2020.

DAZA, L. D.; HOMEZ-JARA, A.; SOLANILLA, J. F.; VÁQUIRO, H. A. 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.researchgate.net/publication/328007114\\_Effects\\_of\\_temperature\\_starch\\_concentration\\_and\\_plasticizer\\_concentration\\_on\\_the\\_physical\\_properties\\_of\\_ulluco\\_Ullucus\\_tuberosus\\_Caldas-based\\_edible\\_films](https://www.researchgate.net/publication/328007114_Effects_of_temperature_starch_concentration_and_plasticizer_concentration_on_the_physical_properties_of_ulluco_Ullucus_tuberosus_Caldas-based_edible_films)

[Effects of temperature starch concentration and plasticizer concentration on the physical properties of ulluco Ullucus tuberosus Caldas-based edible films](https://www.researchgate.net/publication/328007114_Effects_of_temperature_starch_concentration_and_plasticizer_concentration_on_the_physical_properties_of_ulluco_Ullucus_tuberosus_Caldas-based_edible_films). Acesso em: 31 mar. 2020.

DIAS, A. B. Desenvolvimento e Caracterização de filmes biodegradáveis obtidos de amido e de farinha de arroz. 2008, 116f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em:

<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/92138>. Acesso em: 17 mai. 2020.

DIAS, A. M. A. *et al.* Phosphonium-based ionic liquids as modifiers for biomedical grade poly(vinyl chloride). **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 1366-1379, 2013. Disponível em:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22085860>. Acesso em: 17 mar. 2020.

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>. Acesso em: 20 out. 2019.

DURAND, E.; LECOMTE, J.; VILLENEUVE, P. From green chemistry to nature: The versatile role of low transition temperature mixtures. **Biochimie**, v. 120, p. 119-126, 2016. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26391220>. Acesso em:

17 mar. 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.

ESPITIA, P. *et al.* Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 287-296, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/273421541> Edible films from pectin Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. Acesso em: 17 mar. 2020.

FARIAS, M. G.; FAKHOURI, F. M.; CARVALHO, C. W. P.; ASCHERI, J. L. R. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*malphigiaemarginatad.c.*). **Química Nova**, v. 35, n. 3 p. 546-552, 2012. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012000300020&script=sci\\_abstract&tlng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422012000300020&script=sci_abstract&tlng=pt). Acesso em: 05 mai. 2020.

FARRÁN, A. *et al.* Green Solvents in Carbohydrate Chemistry: From Raw Materials to Fine Chemicals. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 6811–6853, 2015. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr500719h>. Acesso em: 17 mar. 2020.

FERREIRA, V. F. *et al.* Química Verde, Economia Sustentável e Qualidade de Vida. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n.1, p. 85-111, 2014. <http://static.sites.sbgq.org.br/rvq.sbgq.org.br/pdf/v6n1a08.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2020.

GALDEANO, M. C. Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por casting e extrusão. 2007, 170f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2007. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.uel.br/document/?code=vtls000123259>. Acesso em: 17 mai. 2020.

GILL, I.; VULFSON, E. Enzymic catalysis in heterogeneous eutectic mixtures of substrates. **Trends in Biotechnology**, v. 12, n.4, p. 118–122, 1994. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7764807>. Acesso em: 16 mar. 2020.

GRYLEWICZ, A.; SPYCHAJ, T.; ZDANOWICZ, M. Thermoplastic starch/wood biocomposites processed with deep 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%3Dihub>. Acesso em: 21 set. 2019.

HIZUKURI, S. Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. **Carbohydrate Research**, v. 141, p. 295–306, 1985. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008621500904610>. Acesso em: 05 mai. 2020.

HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253-267, 2001. Disponível em:

[https://www.researchgate.net/publication/244329675\\_Composition\\_molecular\\_structure\\_and\\_Physicochemical\\_properties\\_of\\_tuber\\_and\\_root\\_starches\\_A\\_review](https://www.researchgate.net/publication/244329675_Composition_molecular_structure_and_Physicochemical_properties_of_tuber_and_root_starches_A_review). Acesso em: 17 mar. 2020.

JIANG, T.; DUAN, Q.; ZHU, J.; LIU, H.; YU, L. Starch-based Biodegradable Materials: Challenges and Opportunities, **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, p. 8-18, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S254250481930051X?via%3Dihub>. Acesso em: 17 mar. 2020.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food Bioprocess Technology**, v. 5, p. 2058-2076, 2012. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1007/s11947-012-0835-4>. Acesso em: 17 mar. 2020.

LEROY, E. *et al.* Deep eutectic solvents as functional additives for starch-based plastics. **Green Chemistry**, v. 14, p. 3063–3066, 2012. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/gc/c2gc36107h#!divAbstract>. Acesso em: 17 mar. 2020.

LIU, P.; HAO, J.-W.; MO, L.-P.; ZHANG, Z.-H. Recent advances in the application of deep eutectic solvents as sustainable media as well as catalysts in organic reactions. **RSC Advances**, v. 5, 48675–48704, 2015. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra05746a#!divAbstract>. Acesso em: 17 mar. 2020.

LIU, Y *et al.* Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives. **Journal of Natural Products**, v. 81, p. 679-690, 2018. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jnatprod.7b00945>. Acesso em: 05 mai. 2020.

MALI S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, 2010. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/276228133\\_Filmes\\_de\\_amido\\_Producao\\_propriedades\\_e\\_potencial\\_de\\_utilizacao](https://www.researchgate.net/publication/276228133_Filmes_de_amido_Producao_propriedades_e_potencial_de_utilizacao). Acesso em: 17 mar. 2020.

MARTELLI, S. M.; MOORE, G.; PAES, S. S.; GANDOLFO, C.; LAURINDO, J. B.; Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **Food Science and Technology**, v. 39, p. 292-301, 2006. Disponível em: <http://europepmc.org/article/AGR/IND43938475>. Acesso em: 17 mar. 2020.

MITRUS, M.; WOJTOWICZ, A.; MOSCICKI, L.: Biodegradable Polymers and Their Practical Utility. In: JANSSEN, L. P. B. M.; MOSCICKI, L. (eds.) **Thermoplastic starch. A Green Material for Various Industries**. Weinheim: Wiley-VHC.; 2009, p.197-208.

MOHAN, C. C. *et al.* Effect of film constituents and different processing conditions on the properties of starch based thermoplastic films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 2007-2016, 2018. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813018345306?via%3Dihub>. Acesso em: 31 mar. 2020.

MOREIRA, C. Q.; A influência da umidade relativa na taxa de permeabilidade ao oxigênio de filmes hidrofílicos. **Boletim de tecnologia e desenvolvimento de embalagens**, São Paulo, v.19 n, 3, p. 1-4, 2007.

MUÑOZ, L. A.; PEDRESCHI, F.; LEIVA, A.; AGUILERA, J. M. Loss of birefringence and swelling behavior in native starch granules: Microstructural and thermal properties. **Journal of Food Engineering**, v. 152, p. 65-71, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0260877414005020?via%3Dihub>. Acesso em: 17 mar. 2020.

OTONI, C. G. *et al.* Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables — A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, p. 1151-1169, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/1541-4337.12281>. Acesso em: 31 mar. 2020.

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/10.1021/sc500096j>. Acesso em: 17 mar. 2020.

PERMINOVA, I. V. From green chemistry and nature-like technologies towards ecoadaptive chemistry and technology. **Pure and Applied Chemistry**, v. 91, p. 851–864, 2019. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/journals/pac/91/5/article-p851.xml>. Acesso em: 17 mar. 2020.

POVERENOV, E.; GRANIT, R.; GABAI, S. Encapsulation and controlled release of antifungal propionic acid utilizing biodegradable active films based on natural polymers. **European Food Research and Technology**, v. 237, p.19–26, 2013. Disponível em: <https://link.springer.com.ez15.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s00217-013-2011-0>. Acesso em: 02 abr. 2020.

RABIDEAU, B. D.; ISMAILA, A. E. Mechanisms of hydrogen bond formation between ionic liquids and cellulose and the influence of water content. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, p. 5767-5775, 2015. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/271144367\\_Mechanisms\\_of\\_Hydrogen\\_Bond\\_Formation\\_between\\_Ionic\\_Liquids\\_and\\_Cellulose\\_and\\_the\\_Influence\\_of\\_Water\\_Content](https://www.researchgate.net/publication/271144367_Mechanisms_of_Hydrogen_Bond_Formation_between_Ionic_Liquids_and_Cellulose_and_the_Influence_of_Water_Content). Acesso em: 17 mar. 2020.

RAMESH, S.; SHANTI, R.; MORRIS, E. Studies on the plasticization efficiency of deep eutectic solvent in suppressing the crystallinity of corn starch-based polymer electrolytes. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 701-706, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861711007314?via%3Dihub>. Acesso em: 17 mar. 2020.

RATTI, R. Industrial applications of green chemistry: Status, Challenges and Prospects. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 263, p. 1-7, 2020. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs42452-020-2019-6>. Acesso em: 02 abr. 2020.

ROLLAND-SABATÉ, A.; SÁNCHEZ, T.; BULÉON, A.; COLONNA, P.; JAILLAIS, B.; CEBALLOS, H.; DUFOUR, D. Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources.

**Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 161-174, 2012. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/229066374> Structural characterization of novel cassava starches with low and high-amylose contents in comparison with other commercial sources. Acesso em: 17 mar. 2020.

SANTANA, A. P. R.; MORA-VARGAS, J. A.; GUIMARÃES, T. G. S.; AMARAL, C. D. B.; OLIVEIRA, A.; GONZALEZ, M. H. Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods. **Journal of Molecular Liquids**, v. 293, p. 111452, 2019. Disponível em:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016773221933140X>. Acesso em: 05 mai. 2020.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; Efeitos plastificantes e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79 – 88, 2007.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/276228031> Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. Acesso em: 05 mai. 2020.

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.

SMITH, E. L.; ABBOTT, A. P.; RYDER, K. S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 114, p. 11060–11082, 2014. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr300162p>. Acesso em: 17 mar. 2020.

STOTT, P. W.; WILLIAMS, A. C.; BARRY, B. W. Transdermal delivery from eutectic systems: enhanced permeation of a model drug, ibuprofen. **Journal of Controlled Release**, v. 50, p. 297–308, 1998. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0168365997001533?via%3Dihub>. Acesso em: 31 mar. 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.com/science/article/abs/pii/S0167732216319432>. Acesso em: 31 mar. 2020.

VERSINO, F.; LOPEZ, O. V.; GARCIA, M. A.; ZARITZKY, N. E. Starch-based films and food coatings: An overview. **Starch/Stärke**, v. 68, p. 1026–1037, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/star.201600095>. Acesso em: 17 mar. 2020.

VICENTINI, N. M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. 2003, 198f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de Ciências Agronômicas UNESP, São Paulo, 2003. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/103261>. Acesso em: 17 mai. 2020.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 254-263, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305710004763>. Acesso em: 17 mar. 2020.

WANG, J.; XUE, J.; DONG, X.; YU, Q.; BAKER, S. N.; WANG, M.; HUANG, H. Antimicrobial properties of benzalkonium chloride derived polymerizable deep eutectic solvent. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 575, n. 119005, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037851731931066X?via%3Dihub>. Acesso em: 17 mar. 2020.

WELTON, T. Solvents and sustainable chemistry. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science**, v. 471, n. 2183, p. 1-26, 2015. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.2015.0502>. Acesso em: 17 mar. 2020.

ZDANOWICZ, M. Starch treatment with deep eutectic solvents, ionic liquids and glycerol. A comparative study. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, n. 115574, p. 1-8, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861719312421?via%3Dihub>. Acesso em: 20 mar. 2020.

ZDANOWICZ, M.; JOHANSSON, C. Impact of additives on mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with deep eutectic solvents. **Starch/Stärke**, v. 69, n. 1700030, p. 1-10, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/star.201700030>. Acesso em: 17 mar. 2020.

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.researchgate.net/publication/303392792\\_Mechanical\\_and\\_barrier\\_properties\\_of\\_starch-based\\_films\\_plasticized\\_with\\_two-or\\_three\\_component\\_deep\\_eutectic\\_solvents](https://www.researchgate.net/publication/303392792_Mechanical_and_barrier_properties_of_starch-based_films_plasticized_with_two-or_three_component_deep_eutectic_solvents). Acesso em: 17 mar. 2020.

ZDANOWICZ, M.; SPYCHAJ, T. Ionic liquids as starch plasticizers or solvents. **Polimery**, v. 56, n 11-12, p. 861-864, 2011. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/262377036\\_ionic\\_liquids\\_as\\_starch\\_plasticizers\\_or\\_solvents](https://www.researchgate.net/publication/262377036_ionic_liquids_as_starch_plasticizers_or_solvents). Acesso em: 17 mar. 2020.

ZHANG, Q.; VIGIER, K. O.; ROYERA, S.; JÉRÔME, F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p.

7108-7146, 2012. Disponível em:

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/CS/c2cs35178a#!divAbstract>.

Acesso em: 17 mar. 2020.