



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MAYARA LIMA GOIANA

**EFEITOS DO PLASMA A FRIO SOBRE FILMES À BASE DE AMIDO, CELULOSE
BACTERIANA E GELATINA**

FORTALEZA

2020

MAYARA LIMA GOIANA

EFEITOS DO PLASMA A FRIO SOBRE FILMES À BASE DE AMIDO, CELULOSE
BACTERIANA E GELATINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.
Coorientadora: Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- G553e Goiana, Mayara Lima.
Efeitos do plasma a frio sobre filmes à base de amido, celulose bacteriana e gelatina / Mayara Lima
Goiana. – 2020.
69 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Profa. Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.
Coorientação: Profa. Dra. Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo.
1. Polímeros naturais. 2. Descarga de barreira dielétrica. 3. Embalagens de alimentos. I. Título.
CDD 660
-

MAYARA LIMA GOIANA

EFEITOS DO PLASMA A FRIO SOBRE FILMES À BASE DE AMIDO, CELULOSE
BACTERIANA E GELATINA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 30 de julho de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Dra. Morsyleide de Freitas Rosa (orientadora)
Embrapa Agroindústria Tropical

Dr. Edy Sousa de Brito
Embrapa Agroindústria Tropical

Dr. Elenilson de Godoy Alves Filho
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus pela oportunidade concedida.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, pela oportunidade de realização do mestrado.

À FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À Embrapa Agroindústria Tropical pela infraestrutura e apoio técnico.

À Dra. Morsyleide Rosa, por sua orientação. Agradeço pelo voto de confiança, paciência e compreensão durante o mestrado.

À Dra. Henriette Monteiro pela coorientação e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Fabiano André pelos ensinamentos com o plasma e cooperação com o projeto.

Ao Dr. Edy Brito e Dr. Elenilson de Godoy pelo apoio com a análise quimiométrica realizada nos filmes.

Ao Dr. Emílio Miguel pela realização e ajuda com a análise de microscopia eletrônica de varredura, realizada na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

À toda equipe do Laboratório de Tecnologia da Biomassa pela parceria no dia a dia. E em especial ao Adriano Lincoln pela colaboração nas análises.

Ao André Luís, Náyra Pinto e Natália Tavares por toda contribuição durante os estudos com celulose bacteriana e filmes, em geral.

À equipe do Laboratório de Processos Agroindustriais, em especial Arthur Claudio e Carol Lima, por toda assistência nos processos realizados na planta piloto.

Aos meus colegas de turma, sendo tão importantes durante o primeiro ano de mestrado. Em especial, à minha amiga Evellheyn Rebouças, com a qual dividi as angústias e alegrias da vida acadêmica.

Aos meus pais, Robério Goiana e Teuma Goiana, que sempre acreditaram em mim. E ao meu irmão Bruno Goiana e tia, Márcia Goiana, por todo incentivo durante esse período.

RESUMO

A descarga de barreira dielétrica (DBD) é um dos métodos de geração de plasma a frio, que ocorre entre dois eletrodos separados por uma barreira dielétrica isolante. Os polímeros naturais têm sido estudados como alternativas aos materiais plásticos convencionais e vêm ganhando destaque em variadas pesquisas que visam melhorar suas propriedades para ampliar sua aplicabilidade. Com isso, o objetivo deste estudo é determinar os efeitos do tratamento com plasma a frio de DBD na superfície e em propriedades de interesse (caráter hidrofílico, propriedades mecânicas e de barreira) de filmes de amido, celulose bacteriana (CB) e gelatina, separadamente. O trabalho ocorreu com o preparo de filmes de amido, CB e gelatina, com aplicação do plasma em duas etapas, usando ar atmosférico e variando tempo e frequência para cada matriz. Os filmes foram caracterizados antes e após o tratamento (Ângulo de Contato, Solubilidade em Água, Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR, Análise Quimiométrica, Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV, Propriedades Mecânicas e Permeabilidade ao Vapor de Água - PVA). O filme de amido apresentou aumento significativo nas medidas de ângulo de contato, que apontam o aumento da hidrofobicidade quando exposto a 200 Hz por 20 min. Para os filmes de CB e gelatina, a maior variação da hidrofobicidade foi observada nos testes usando frequência superior (950 Hz) por 20 min. Os percentuais de insolubilidade dos filmes mantiveram-se altos, 90% e 71% para os filmes de CB e gelatina, respectivamente. O filme de amido, apesar de ter seu teor de matéria insolúvel triplicado, continuou apresentando alta solubilidade em água, o que dificulta seu uso para alimentos com alta atividade de água, por exemplo. A quimiometria apontou que o filme de CB foi o menos susceptível ao plasma, quando comparado com os filmes de amido e gelatina, resultado corroborado com as outras análises feitas. As propriedades de barreira não foram afetadas pelo plasma DBD nas condições estudadas. Porém, os filmes de amido e gelatina apresentaram melhor desempenho mecânico após o tratamento. Os efeitos do plasma no desempenho dos filmes, sugerem que essa tecnologia tem potencial para modificar suas propriedades, de acordo com a faixa de frequência e tempo utilizados para cada matriz.

Palavras-chave: polímeros naturais, descarga de barreira dielétrica, embalagens de alimentos.

ABSTRACT

Dielectric barrier discharge (DBD) is one of the methods of generating cold plasma, which occurs between two electrodes separated by an insulating dielectric barrier. Natural polymers have been studied as alternatives to conventional plastic materials and have been gaining prominence in several studies to improve their properties in order to expand their applicability. Thus, the objective of this study is to determine the effects of the DBD plasma treatment on the surface and in the properties of interest (hydrophilic character, mechanical and barrier properties) of starch, BC (bacterial cellulose) and gelatin films. The work took place with the preparation of starch, BC and gelatin films, with plasma application in two stages, using atmospheric air, and varying time and frequency for each matrix. The films were characterized before and after treatment (Contact Angle, Water Solubility, Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR, Chemometric Analysis, Scanning Electron Microscopy – SEM, Mechanical Properties and Water Vapor Permeability - WVP). The starch film showed a significant increase in contact angle measurements, which indicate an increase in hydrophobicity when exposed to 200 Hz for 20 min. For BC and gelatin films, the greatest variation in hydrophobicity was observed in the tests using higher frequency (950 Hz) for 20 min. The insolubility percentages of the films remained high, 90% and 71% for the BC and gelatin films, respectively. The starch film, although having its insoluble matter content increased three-fold continued to show a high level of water solubility, which makes it difficult to use for foods with high water activity, for example. Chemometrics showed that the BC film was the least susceptible to plasma, when compared to the starch and gelatin films, a result corroborated with the other analyzes made. The barrier properties were not affected by the DBD plasma under the studied conditions. However, the starch and gelatin films showed better mechanical performance after treatment. The effects of plasma on the performance of the films suggest that this technology has the potential to modify its properties, according to the frequency range and time used for each matrix.

Keywords: natural polymers, dielectric barrier discharge, food packaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Meios de geração de plasma a frio: a) descarga de Barreira Dielétrica; b) descarga de Corona; c) descarga de Micro-ondas; d) descarga de Radiofrequência.....	19
Figura 2 - Estrutura do Amido.....	26
Figura 3 - Representação da molécula de celulose.....	28
Figura 4 - Estrutura tripla do colágeno.....	31
Figura 5 - Membranas de CB da Seven Ltda.....	34
Figura 6 - Equipamento de plasma DBD utilizado.....	35
Figura 7 - Esquema com a 1ª etapa do tratamento com o plasma nos filmes.....	36
Figura 8 - Esquema da 2ª etapa do tratamento com plasma nos filmes.....	36
Figura 9 - Esquema geral das etapas desenvolvidas neste trabalho.....	40
Figura 10 - Espectros de FTIR para os filmes de amido, controle e tratado com o plasma, na frequência de 200 Hz: a) 4000 650 cm ⁻¹ ; b) 2000 – 650 cm ⁻¹	47
Figura 11 - Espectros de FTIR para os filmes de CB, controle e tratado com o plasma, nas frequências: a) 700, b) 825 e c) 950 Hz.....	49
Figura 12 - Espectros de FTIR para os filmes de gelatina, controle e tratado com o plasma, nas frequências: a) 700, b) 825 e c) 950 Hz.....	50
Figura 13 - Resultados de PLS-DA da classificação multivariada de filmes de amido antes e após o processamento com plasma.....	53
Figura 14 - Resultados de PLS-DA da classificação multivariada de filmes de CB antes e após o processamento com plasma.....	53
Figura 15 - Resultados de PLS-DA da classificação multivariada de filmes de gelatina antes e após o processamento com plasma.....	54
Figura 16 - Curvas tensão-deformação para os filmes de amido (a), CB (b) e gelatina (c) antes e após tratamento com plasma.....	57
Figura 17 - Microscopias obtidas por MEV dos filmes de amido, CB e gelatina antes (A-C, CB-C, G-C) e após tratamento com plasma DBD (A-10, CB-20*, G-20*)...	59
Figura 18 - PVA dos filmes de amido, CB e gelatina antes (A-C, CB-C, G-C) e após tratamento com plasma DBD (A-10, CB-20*, G-20*).....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Exemplos de estudos com o uso de plasma DBD.....	21
Tabela 2 - Exemplos de estudos sobre o processamento com plasma a frio DBD em polímeros naturais e sintéticos.....	23
Tabela 3 - Caracterização inicial dos filmes quanto à espessura e umidade.....	41
Tabela 4 - Ângulo de contato e material insolúvel em filmes de amido, CB e gelatina obtidos a partir da etapa 1: com e sem Mylar®.....	41
Tabela 5 - Ângulo de contato em filmes de amido obtidos a partir da etapa 2, de acordo com diferentes tempos de processamento por plasma.....	42
Tabela 6 - Análise de variância Two-way, dos valores médios de ângulo de contato da etapa 2 para os filmes de CB e gelatina.....	43
Tabela 7 - Médias e desvios-padrão do ângulo de contato obtido da etapa 2 para comparação por Tukey.....	43
Tabela 8 - Material insolúvel em filmes de amido obtidos a partir da etapa 2, de acordo com diferentes tempos de processamento por plasma.....	45
Tabela 9 - Análise de variância Two-way, dos valores médios de solubilidade da etapa 2 para os filmes de CB e gelatina.....	46
Tabela 10- Médias e desvios-padrão de material insolúvel obtido da etapa 2 para comparação por Tukey.....	46
Tabela 11- Parâmetros de validação cruzada da precisão da classificação derivados da Matriz de Confusão com base no efeito do processamento por plasma.....	54
Tabela 12- Resistência à tração (RT), Elongação de ruptura (ER) e módulo de elasticidade (ME) em filmes de amido, CB e gelatina.....	55
Tabela 13-	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CB	Celulose Bacteriana
CBNF	Celulose Bacteriana Nanofibrilada
CNF	Celulose Nanofibrilada
CV	Celulose Vegetal
DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
ER	Elongação de ruptura
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
ME	Módulo de elasticidade
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PE	Polietileno
PET	Poli(etileno tereftalato)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVA	Permeabilidade ao Vapor de Água
RMSEC	Raiz quadrada do erro quadrático médio de calibração
RMSECV	Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada
RT	Resistência à tração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	Geral	16
2.2	Específicos	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	Tecnologia de Plasma	17
3.2	Plasma a frio	18
3.2.1	<i>Plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)</i>	20
3.3	Aplicações do plasma a frio	21
3.3.1	<i>Plasma a frio em polímeros</i>	22
3.4	Embalagens de Alimentos	24
3.5	Polímeros Naturais	25
3.5.1	<i>Amido</i>	26
3.5.1.1	<i>Filmes à base de amido</i>	27
3.5.2	<i>Celulose Bacteriana (CB)</i>	28
3.5.2.1	<i>CB nanofibrilada</i>	29
3.5.2.2	<i>Filmes à base de CB</i>	29
3.5.3	<i>Gelatina</i>	30
3.5.3.1	<i>Filmes à base de gelatina</i>	31
4	MATERIAL E MÉTODOS	33
4.1	Produção dos filmes	33
4.1.1	<i>Filme Amido</i>	33
4.1.2	<i>Filme CB</i>	33
4.1.3	<i>Filme Gelatina</i>	34
4.2	Aplicação do plasma	35
4.3	Caracterização dos filmes	36
4.3.1	<i>Espessura e Umidade dos filmes</i>	37
4.3.2	<i>Ângulo de contato</i>	37
4.3.3	<i>Solubilidade em água</i>	37

4.3.4	<i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	38
4.4	Análise Quimiométrica dos espectros de FTIR	38
4.5	Propriedades Mecânicas	39
4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.7	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	39
4.8	Análise Estatística	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	Caracterização dos filmes	41
5.1.1	<i>Espessura e Umidade dos filmes</i>	41
5.1.2	<i>Ângulo de contato</i>	41
5.1.3	<i>Solubilidade em água</i>	44
5.1.4	<i>FTIR</i>	47
5.2	Análise Quimiométrica	52
5.3	Propriedades Mecânicas	55
5.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
5.5	Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)	59
6	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS	63

1. INTRODUÇÃO

O consumo global de plásticos derivados de petróleo resulta no acúmulo de resíduos, gerando diversos problemas ambientais. Materiais biodegradáveis têm sido estudados e desenvolvidos no sentido de ter seu desempenho físico melhorado, mantendo a biodegradabilidade. A produção de polímeros usando fontes renováveis está sendo explorada à base de polissacarídeos, proteínas e lipídios, e apresentam potencial de aplicação promissor, principalmente na área de embalagens de alimentos (ROMANI *et al.*, 2020).

Devido à atenção dada às embalagens de base renovável, que estão sendo amplamente estudadas para a produção de materiais de alto desempenho, é necessário melhorar algumas propriedades, em especial as de barreira e mecânicas (KARGARZH *et al.*, 2017). Diferentes estratégias foram exploradas para equacionar essas limitações, com o uso de tratamentos físicos e/ou químicos, como: aditivos naturais (ROMANI *et al.*, 2020), luz ultravioleta (OTONI *et al.*, 2012), agentes de reforço incluindo nanopartículas (OLIVEIRA *et al.*, 2018), reticulação (SHAHBAZI *et al.*, 2016), plasma a frio (FAZELI *et al.*, 2019), ultrassom (LIU *et al.*, 2019).

A tecnologia de plasma é considerada uma das novas tecnologias verdes, haja vista que sua aplicabilidade proporciona a redução de resíduos químicos. O plasma é o quarto estado da matéria, sendo produzido a partir da ionização de gases como argônio, hélio, oxigênio e nitrogênio ou combinação dos mesmos. Seu emprego é uma alternativa adequada quando se deseja alterar algumas propriedades de superfícies. O tratamento com plasma a frio tem sido usado para várias aplicações na indústria de embalagens de alimentos, tais como esterilização de superfície, funcionalização e outras modificações (MISRA *et al.*, 2018).

A Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) é um dos métodos de geração de plasma que operam à pressão atmosférica, oferecendo versatilidade em seu modo de operação. Pode ser empregado para modificar as propriedades de superfície e de massa dos polímeros, a fim de conferir atividade antimicrobiana e melhorar os desempenhos em relação a natureza hidrofílica, resistência à tração, permeabilidade ao vapor de água (WU *et al.*, 2020).

O amido é um polissacarídeo natural bastante estudado na produção de filmes. É obtido de diversas fontes vegetais, sendo biodegradável e de baixo custo. É composto por duas frações: amilose (cadeia linear) e amilopectina (cadeia ramificada). Mesmo com boas propriedades para formação de filme, o amido possui desvantagens, incluindo o baixo desempenho mecânico e alta hidrofílicidade, que resulta na rápida absorção de umidade durante uso ou estocagem (SIFUENTES-NIEVES *et al.*, 2019).

A celulose bacteriana (CB) é um polímero natural nanoestruturado produzido por várias bactérias, incluídas as do gênero *Komagataeibacter*. Possui boa estabilidade térmica, alta porosidade, boas propriedades mecânicas, caráter anfifílico e alta capacidade de sorção de líquidos (AZEREDO *et al.*, 2019). Como consequência, permite diferentes campos de aplicação, por exemplo, nas áreas: biomédica, cosméticas, farmacêutica, têxtil e alimentícia (CAZÓN *et al.*, 2020). Contudo, apresenta alta permeabilidade ao vapor de água, o que limita sua aplicação para embalagens (CALDERÓN *et al.*, 2018).

A gelatina é uma proteína linear resultante da desnaturação do colágeno, podendo ser de origem bovina, suína ou de pescados. É muito utilizada em alimentos, medicamentos e indústria de cosméticos. Tem excelente capacidade de formar filmes; porém, apresenta limitada propriedade de barreira à umidade (ROMANI *et al.*, 2019).

Características como alta hidrofiliabilidade, pobre barreira a gases, água e deficiência em propriedades mecânicas limitam a aplicação destes materiais quando se pensa em embalagens para alimentos. Portanto, o presente estudo tem como objetivo avaliar os efeitos do tratamento com plasma a frio de DBD no caráter hidrofílico e nas propriedades mecânicas e de barreira em filmes à base de amido, celulose bacteriana e gelatina, separadamente. Além disso, o estudo visa a apontar as condições otimizadas do tratamento para preparar filmes com características melhoradas, de forma a torná-los mais aplicáveis ao setor de embalagens.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Estudar o efeito do plasma a frio na superfície e em propriedades de interesse de filmes à base de polímeros naturais.

2.2 Objetivos Específicos

- Determinar o efeito do plasma de descarga de barreira dielétrica (DBD) no caráter hidrofílico, características químicas, físicas e morfológicas de filmes de amido, celulose bacteriana e gelatina;
- Estabelecer as condições otimizadas de tratamento por plasma para elaborar filmes de amido, celulose bacteriana e gelatina com propriedades de barreira melhoradas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tecnologia de Plasma

O termo plasma foi introduzido por um físico americano, Irving Langmuir, pela primeira vez em 1928 para se referir a um gás ionizado quase neutro. É considerado como o quarto estado físico da matéria, juntamente com os outros: sólidos, líquidos e gases. Suas partículas incluem elétrons, íons, radicais livres, átomos e moléculas em seus estados fundamentais. Esse processo de ionização faz com que esses gases se tornem condutores de eletricidade, pois é fornecida energia sob tipo, vazão, frequência e pressão adequados ao processo. Este gás, eletricamente condutor e ionizado, chamado plasma, não possui forma nem volume definido, e tem densidade menor que os gases (PANKAJ *et al.*, 2014; SHEIKHI *et al.*, 2020).

O estado de plasma pode ser alcançado pela aplicação de energia em várias formas, incluindo: campos térmicos, elétricos ou magnéticos, e frequências de rádio ou micro-ondas, que aumentam a energia cinética dos elétrons resultando em aumento do número de colisões resultando na formação do plasma (THIRUMDAS *et al.*, 2014). É gerado a partir de um campo elétrico (entre dois eletrodos), seja constante (campo de corrente contínua) ou de amplitude alternada (campo de alta frequência) produzindo luz ultravioleta, elétrons de alta energia e partículas ativas à pressão atmosférica (CHEN *et al.*, 2020; SCHOLTZ *et al.*, 2015).

O processo de plasma é operado usando vários tipos de gases que afetam sua eficiência; por exemplo um gás misto (como ar atmosférico) ou nitrogênio pode ser usado para geração de plasma. O sistema pode ocorrer baseado em uma mistura de gases nobres, tais como hélio, argônio, e essas combinações são potencializadas pela presença do oxigênio, como observado por Sholtz *et al.* (2015).

A tecnologia de plasma é classificada em dois grupos principais: plasma de alta temperatura (térmico) e plasma de baixa temperatura (não térmico), dependendo do tipo de fornecimento e quantidade de energia transferida para o plasma (KHOJA *et al.*, 2019). O processamento com plasma faz com que os materiais sejam modificados na superfície com os objetivos de tratamento, como limpeza, impressão, revestimento e ligação adesiva (WU *et al.*, 2020).

Os plasmas térmicos são considerados de alto consumo de energia, gerados a níveis de pressões extremas que requerem alta potência e com equilíbrio quase térmico, com sua temperatura podendo variar entre 5.000 a 50.000 °C (KHOJA *et al.*, 2019). Os processos

conhecidos de plasma térmico que estão em uso ou desenvolvidos em vias de comercialização são: recobrimento físico e químico a plasma; síntese de pós finos; decomposição a plasma; metalurgia a plasma; além das conhecidas máquinas de corte a plasma (SILVEIRA *et al.*, 2017).

O plasma não térmico é produzido através do campo elétrico específico e descarga silenciosa. Neste processo, uma série de transformações físicas e reações químicas acontecem e o gás é ativado, muitos grupos ativos são produzidos e, portanto, elétrons de alta energia colidem com as moléculas de gás (MISRA *et al.*, 2018).

As aplicações tecnológicas dos dois grupos de plasma citados têm mostrado empregos promissores em diversas indústrias, que incluem a descontaminação a frio de alimentos, modificações de superfícies poliméricas, esterilização de produtos médicos, descarga em gases para iluminação, produção de luz coerente (lasers), separação de isótopos, tecnologia de comutação e solda, propulsão espacial, descarte de lixo, dentre outras (MISRA *et al.*, 2019; MORENT *et al.*, 2011; PANKAJ *et al.*, 2015b; SILVEIRA *et al.*, 2017; YUAN *et al.*, 2020).

De acordo com Misra *et al.* (2019), pesquisadores passaram as últimas décadas explorando e desenvolvendo tecnologias não térmicas, sendo a irradiação e o processamento de alta pressão os que ganharam mais popularidade e sucesso na indústria. Um desenvolvimento recente notável na evolução das tecnologias de processamento não térmico de alimentos é a aplicação de plasma a frio para descontaminação agroalimentar e aprimoramento das propriedades das superfícies das embalagens (MISRA *et al.*, 2016; 2019).

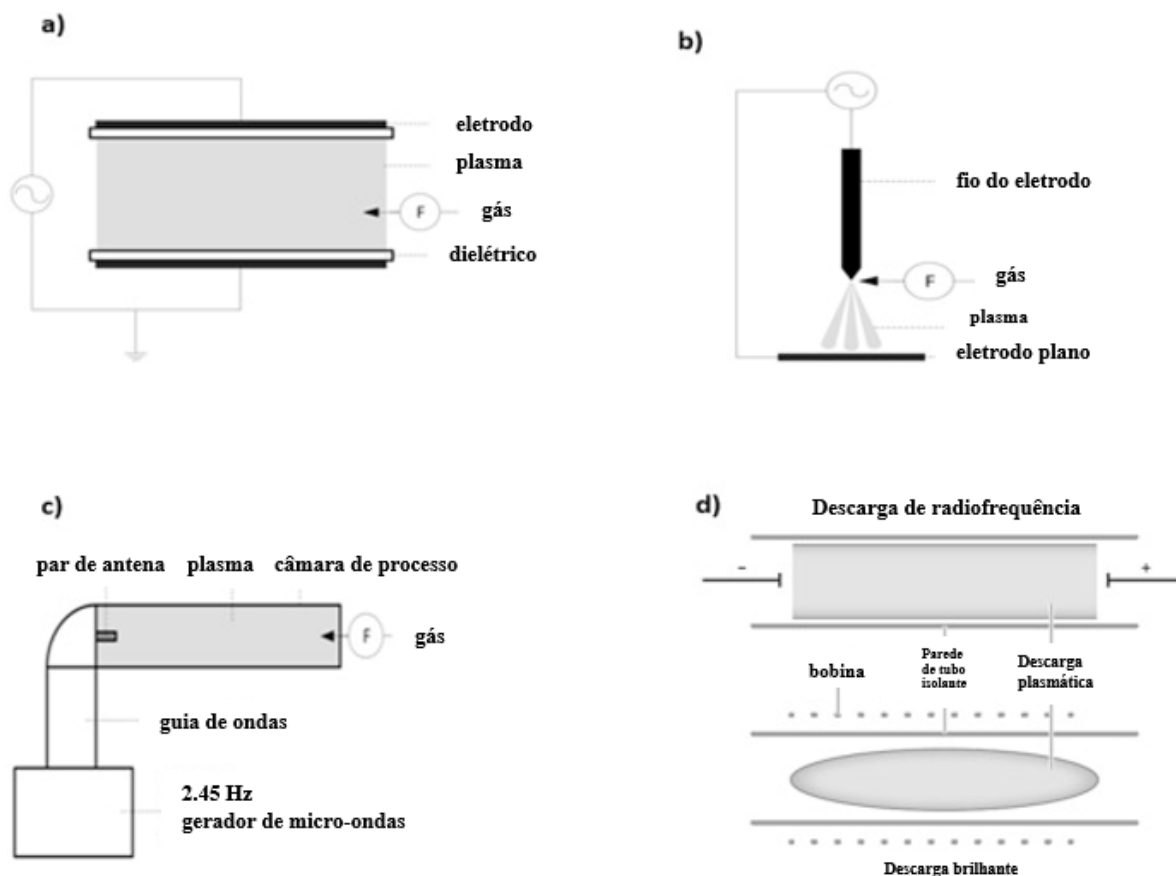
3.2 Plasma a frio

A tecnologia de plasma a frio (ou plasma não térmico) é produzida em baixos níveis de pressão e energia, sem um equilíbrio termodinâmico, como ocorre no plasma térmico. Na geração de plasma a frio, a maior parte da descarga elétrica é canalizada somente para os elétrons, em vez de aquecer toda a corrente de gás (BEIKZADEH *et al.*, 2020). Desse modo, a temperatura das partículas pesadas permanece próxima à temperatura ambiente, tornando o método adequado para uso em processos onde alta temperatura não é desejável (NEHRA *et al.*, 2008).

O plasma não térmico é criado por meio de fontes de energia de radiofrequência, descarga elétrica em um gás ou por micro-ondas. Ilustrações típicas (Figura 1) para geração de plasma à pressão atmosférica incluem a descarga de barreira dielétrica (a), descarga corona (b),

descarga elétrica em um gás ou usando micro-ondas (c) e descarga de radiofrequência (d) (KHOJA *et al.*, 2019).

Figura 1 - Meios de geração de plasma a frio: a) descarga de Barreira Dielétrica; b) descarga de Corona; c) descarga de Micro-ondas; d) descarga de Radiofrequência.



Fonte: Surowsky, Schlüter & Knorr, 2014 (adaptado).

As descargas elétricas são meios diretos de produzir plasma a frio pela aplicação de alta tensão em um espaço gasoso, induzindo a dissociação do gás. Essa dissociação gera elétrons que podem ser acelerados por um campo elétrico, induzindo o plasma, alterando a composição do gás (KHOJA *et al.*, 2019; WOLKENHAUER *et al.*, 2007). Estas descargas têm demonstrado um grande potencial em aplicações industriais de larga escala, devido à ausência de sistemas de vácuo, pois são realizadas à pressão atmosférica e apresentam baixos custos de operação e manutenção.

O mecanismo de modificação do plasma mostrou que elétrons, radicais livres, moléculas, átomos e íons são todos com energias iguais ou superiores a muitas energias de ligação covalentes que atuam na superfície do material, e essas energias das partículas podem quebrar vários grupos ativos, como ligações covalentes (WU *et al.*, 2020). Em combinação, estas partículas do plasma a frio podem quebrar as ligações covalentes e iniciar várias reações químicas. A eficácia do processamento depende de vários fatores, desde o método utilizado, tipo de gás do tratamento, frequência e tensão de entrada, modo de exposição (direta ou indireta) (EKEZIE *et al.*, 2017).

Diante das descobertas, o tema ganhou enorme fluxo de pesquisas devido à sua segurança e garantia de sustentabilidade para os mais diversos usos, sendo considerada uma abordagem nova e eficiente (SEGAT *et al.*, 2015).

3.2.1 Plasma de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)

O método utilizado para geração de plasma neste trabalho será o de Descarga de Barreira Dielétrica (DBD), e que é uma abordagem do plasma a frio. Consiste na descarga gerada por uma corrente alternada emitida quando dois eletrodos de metal são mantidos separados, utilizando um material isolante tal como plástico, quartzo ou cerâmica (Figura 1a). A diferença de potencial é criada pelos eletrodos e geram partículas neutras, elétrons e íons (KHOJA *et al.*, 2019). O dielétrico impede a formação de faíscas devido ao movimento de cargas (LIANG *et al.*, 2011).

Os dispositivos DBD podem ser empregados em muitas configurações, tipicamente planas, usando placas coaxiais com um tubo dielétrico entre elas. Os expedientes de DBD envolvem relativa simplicidade, o emprego de diferentes gases, taxa de fluxo de gás reduzida, devido à flexibilidade em diferentes geometrias dos eletrodos, e ignição de descarga uniforme ao longo de vários metros. Além de ser um processo prático, é barato e adequado para materiais sensíveis ao calor, sendo o tipo mais comum de plasma usado na modificação de materiais (SHEIKHI *et al.*, 2020). No entanto, a abordagem requer elevadas tensões de ignição de 10 kV (THIRUMDAS *et al.*, 2014).

Na Tabela 1 são apresentados estudos que foram realizados com o método DBD. Diferentes resultados alcançados demonstram que diversas áreas tecnológicas, tais como: biomédicas, agricultura, indústria de alimentos (segurança alimentar e *shelf-life*) e tratamento

de polímeros, podem ser beneficiadas com o plasma não térmico (BILLAH *et al.*, 2020; DOBRIN *et al.*, 2015; DENG *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2009; PORTO *et al.*, 2020; SMITH *et al.*, 2017; TAPPI *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2020;).

Tabela 1 – Exemplos de estudos com o uso do plasma DBD.

PLASMA DBD			
Gás do processo	Tipo de material	Modificação	Referência
Ar	Sementes de gram preto (<i>vigna mungo</i> L.)	Aumento na taxa de germinação, crescimento, teor de clorofila e proteínas	BILLAH <i>et al.</i> , 2020.
Ar	Sementes de trigo	Taxa de germinação aumentada	DOBRIN <i>et al.</i> , 2015.
Ar	Amêndoas	<i>E. coli</i> : redução da população abaixo do limite de detecção	DENG <i>et al.</i> , 2006.
Ar	Filmes de poli(caprolactona)	Melhora na proliferação de células epiteliais da próstata humana	LEE <i>et al.</i> , 2009.
Ar	Água de coco	Sem alterações na qualidade do produto: pH, sólidos solúveis totais, acidez titulável e cor estáveis.	PORTO <i>et al.</i> , 2020.
Ar	Antibióticos	Remoção completa de ampicilina por oxidação	SMITH <i>et al.</i> , 2017.
Ar	Filmes à base de caseína	Melhora nas propriedades mecânicas, barreira e estabilização térmica	WU <i>et al.</i> , 2020.
Ar	Fatias de maçã	Redução da atividade da polifenoloxidase	TAPPI <i>et al.</i> , 2014.

3.3 Aplicações do Plasma a frio

As variadas aplicações do plasma a frio muito se devem ao uso da baixa temperatura. Originalmente foi empregado para melhorar as propriedades de impressão e adesão de polímeros, aumentando a energia superficial dos materiais e uma variedade de domínios de uso

em eletrônica. Como técnica de preservação não térmica, oferece certos benefícios como mínima destruição de nutrientes e perda de propriedades sensoriais, bem como ausência de subprodutos tóxicos (DEVI *et al.*, 2017). Nos últimos anos, o plasma frio é uma nova tecnologia usada para esterilização e modificação de materiais sensíveis, e a tecnologia do plasma frio se estendeu às indústrias de alimentos (WU *et al.*, 2020).

Na indústria de alimentos, é uma técnica emergente, que atrai a atenção de muitos estudos em todo o mundo. A tecnologia não térmica é vantajosa para inativação de enzimas (PORTO *et al.*, 2020), descontaminação microbiana de produtos alimentares, incluindo organismos esporulados e deteriorantes/patogênicos, conforme relatado por Pankaj *et al.* (2014), devido à ampla quantidade de espécies reativas de oxigênio contidas no gás de plasma quase neutro (EKEZIE *et al.*, 2017).

O tratamento por plasma pode ser usado para modificar a superfície de polímeros de maneira não específica por mudanças na molhabilidade ou, mais especificamente, introduzindo-se uma variedade de grupos funcionais dependendo do tipo de gás utilizado (KEENER *et al.*, 2016).

Em busca de novas aplicações, o plasma não térmico pode, alternativamente, ser usado para a degradação de pesticidas residuais em produtos alimentícios. Além disso, pode ser empregado na indústria de cereais, frutas e hortaliças, produtos cárneos e hidrogenação de óleos (MIR *et al.*, 2016; TAPPI *et al.*, 2014; CRITZER *et al.*, 2007; VAN DURME *et al.*, 2014).

3.3.1 Plasma a frio em polímeros

A tecnologia de plasma a frio é um dos métodos inovadores utilizados com sucesso para a indústria de polímeros e embalagens. O plasma a frio tem sido usado como um método de processamento seguro com potencial para melhorar o desempenho de alguns filmes, modificando as propriedades da superfície. A técnica é adequada para tratamentos de superfícies de filmes finos para obter melhor funcionalização, limpeza ou deposição, conforme abordado em vários estudos (WU *et al.*, 2020).

A descontaminação de alimentos e materiais com plasma em polímeros sintéticos baseia-se na utilização da própria embalagem polimérica como dielétrico e foi estudada utilizando vários materiais de embalagem tais como, polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (etileno tereftalato) (PET), Tyvek®. Todos esses trabalhos

demonstraram redução significativa da população microbiana em produtos alimentícios (KEENER *et al.*, 2016; MISRA *et al.*, 2012).

Materiais plásticos, tais como garrafas, tampas e películas podem ser rapidamente esterilizados usando plasma a frio, sem deixar resíduos (MURANYI *et al.*, 2010). Cui *et al.* (2007) aplicaram ar atmosférico em filmes de PET e observaram redução nas medidas de ângulo de contato e aumento na proporção de oxigênio em relação ao carbono (O/C), devido ao efeito de oxidação da superfície durante o tratamento.

Na Tabela 2 são apresentados exemplos de pesquisas feitas com plasma DBD em polímeros. Devido à sua elevada energia, o plasma pode modificar a estrutura de materiais, sem danificar as propriedades do filme. Outra característica interessante do plasma frio com DBD em embalagens é que ele é compatível com materiais à base de polímeros naturais. Como exemplo, o estudo sobre o efeito da aplicação de plasma a frio em filme comestível, a partir de farelo de soja desengordurado, para cobertura de salmão defumado foi investigada por Oh *et al.* (2016).

Tabela 2 – Exemplos de estudos sobre o processamento com plasma frio DBD em polímeros naturais e sintéticos.

Matriz do filme	Gás do processo	Mudanças alcançadas	Referência
Proteína de peixe	Ar seco	Melhora nas propriedades mecânicas, de barreira e de cor; Superfície mais áspera (MEV).	ROMANI <i>et al.</i> (2019)
PE de baixa densidade e ácido gálico	Ar atmosférico	Rugosidade da superfície; Redução do crescimento de <i>E. coli</i> e <i>S. aureus</i> .	WONG <i>et al.</i> (2020)
Farelo de soja desengordurado	Argônio	Melhora nas propriedades de tração; Aumento na rugosidade da superfície (MEV).	OH <i>et al.</i> (2016)
Quitosana	Hexametildissilazano (HMDS)	Aumento do ângulo de contato; O tempo de exposição influenciou na absorção de água, e reduziu a permeabilidade ao vapor de água (PVA).	ASSIS, (2010)

Policaprolactona, ácido polilático e amido	Ar atmosférico	Aumento da rugosidade da superfície; Diminuição do ângulo de contato.	HEIDEMANN <i>et al.</i> (2019)
Álcool polivinílico e amido	Argônio	Aumento na resistência a tração; Sem mudanças relevantes na estrutura (FTIR).	YANG <i>et al.</i> (2009)
PP	Ar seco	Doses baixas de plasma: rápida recuperação do ângulo de contato. Doses intermediárias e altas: diminuição do ângulo de contato.	UPADHYAY <i>et al.</i> (2004)
PET	Ar atmosférico	Redução no ângulo de contato; Aumento na proporção O/C.	CUI <i>et al.</i> (2007)

3.4 Embalagens de Alimentos

Segundo a Associação Brasileira de Embalagens (ABRE), existem diversos tipos de embalagens que atendem as funcionalidades, conforme o que se deseja para o produto final. Segundo Landim *et al.* (2016), as embalagens são classificadas em primárias, secundárias e terciárias. As primárias estão em contato direto com o produto, já as secundárias têm a função de organizar, para facilitar a apresentação e manipulação. Enquanto as terciárias protegem a mercadoria durante as fases de transporte e armazenamento, evitando excessos de choques e vibrações.

A maioria dos materiais utilizados para a produção de embalagens é proveniente de combustíveis fósseis e a sua produção, geralmente, emite gases poluentes ao ambiente. Além disso, esses materiais não são biodegradáveis em sua estrutura, de modo que o uso generalizado acarreta uma série de preocupações no que diz respeito ao impacto ambiental, causado pelo acúmulo de resíduos e descarte dos mesmos (MOOSAVI *et al.*, 2020).

Nesse contexto, é crescente a busca por embalagens biodegradáveis, fabricadas a partir de materiais oriundos de fontes renováveis, com tecnologias limpas de produção, de forma a reduzir os impactos ambientais negativos decorrentes principalmente de descarte. A depender da aplicação, esses materiais utilizados para compor as embalagens necessitam de propriedades

específicas, com destaque para as mecânicas e de barreira. Além disso, transparência, solubilidade e não toxicidade são atributos desejáveis (TANG *et al.*, 2012).

3.5 Polímeros naturais

Os polímeros naturais são uma das principais alternativas aos materiais plásticos derivados do petróleo. Os materiais obtidos a partir de fontes naturais renováveis que têm sido usados para produzir filmes incluem principalmente proteínas, lipídios, polissacarídeos e todas as combinações possíveis entre eles, juntamente com um plastificante. Os polímeros naturais apresentam potencial de aplicação promissor, principalmente na área de alimentos, visando contribuir para a otimização e finalidade destes filmes como embalagens (BEIKZADEH *et al.*, 2020; ROMANI *et al.*, 2020).

Apesar das vantagens dos polímeros naturais, eles ainda não foram amplamente aplicados na fabricação de alimentos devido às fracas propriedades mecânicas e de barreira (oxigênio, dióxido de carbono, aroma e vapor de água). Filmes de proteínas e polissacarídeos têm alta permeabilidade ao vapor de água devido ao seu comportamento hidrofílico (BEIKZADEH *et al.*, 2020).

Filmes são uma fina camada previamente formada que é aplicada sobre ou entre os componentes alimentares. O revestimento é formado após aplicação na forma líquida (solução filmogênica) sobre o próprio alimento (TAVASSOLI *et al.*, 2016), usando a técnica de imersão ou de aspersão, seguido de repouso para secagem e formação de película. Os filmes para embalagens de alimentos são responsáveis por proteger alimentos e matérias-primas contra danos mecânicos do ambiente externo durante o processo de transporte e distribuição (WU *et al.*, 2020).

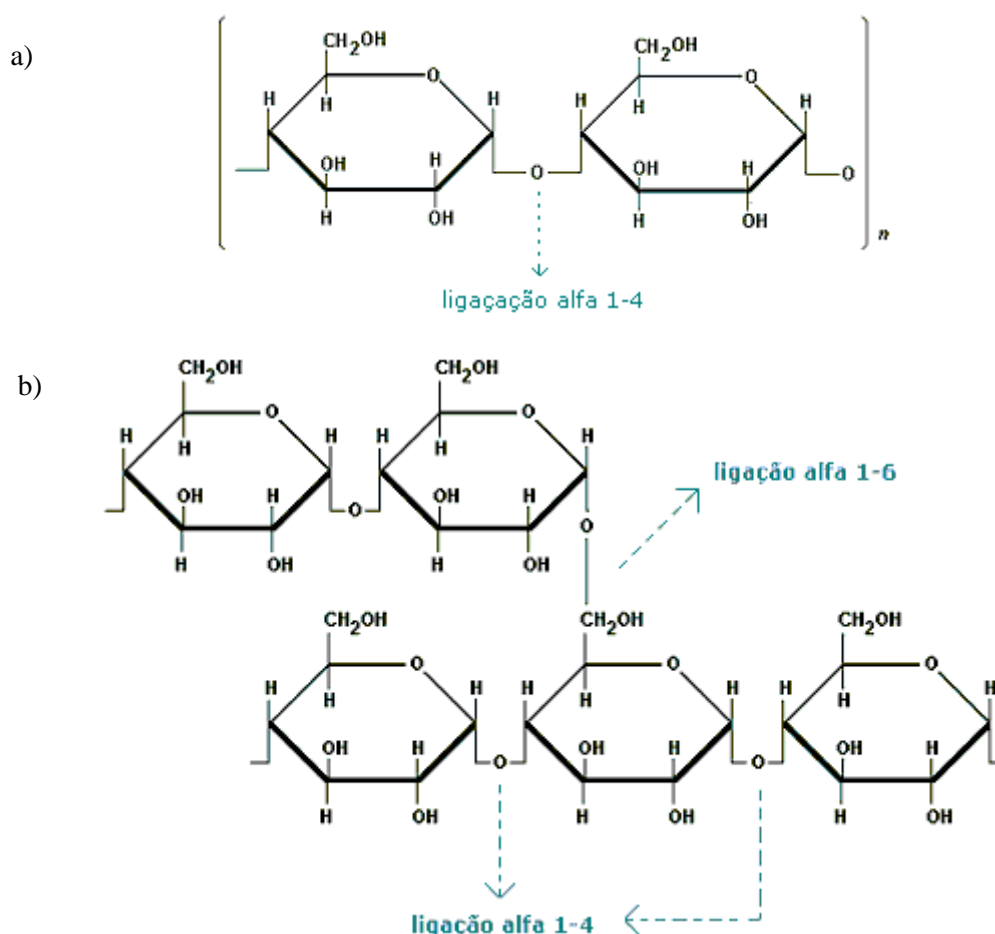
Materiais poliméricos naturais à base de polissacarídeos (funcionalizados ou não), proteínas e lipídeos estão sendo estudados com adição de reforços (ROMANI *et al.*, 2020) ou tratamentos não térmicos (MISRA *et al.*, 2018) que visam aumentar a aplicabilidade destes filmes. Métodos físicos despertam o interesse, especialmente com uma abordagem inovadora, como o tratamento a plasma frio, pois podem superar os inconvenientes das modificações químicas (SHEIKHI *et al.*, 2020).

3.5.1 Amido

O amido é um polissacarídeo natural, componente importante encontrado em reservas vegetais, tais como: arroz, cevada, milho e tubérculos. É um polímero de grande abundância no Brasil, tornando-o uma matéria-prima de baixo custo. Sua estrutura consiste em moléculas de amilose e amilopectina, cadeias lineares e ramificadas, respectivamente. Naturalmente apresentam formas granulares com tamanho entre 1-100 μ m (ZHU, 2017).

Conforme apresentado na Figura 2, a amilose é formada por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4, originando uma cadeia linear. Já a amilopectina é formada por unidades de glicose unidas em α -1,4 e α 1,6, formando uma estrutura ramificada.

Figura 2 – Estrutura do Amido: amilose (a) e amilopectina (b).



Fonte: Souza e Neves, 2016.

A cadeia de amilose é responsável pela região amorfa, e a região cristalina refere-se à amilopectina. Os conteúdos de amilose e amilopectina, cerca de 20-30% e 70-80%, respectivamente, variam com a fonte botânica e a sua composição centesimal (umidade, proteínas, lipídeos e cinzas). As áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido fazendo com que o grânulo absorva uma certa quantidade de água (CEREDA, 2003; ZAVAREZE *et al.*, 2009).

As unidades glicosídicas das moléculas propiciam à amilose um formato helicoidal, que determina seu comportamento e aplicação deste polímero, pois é responsável por estruturar o grânulo de amido. A organização da cadeia de amilopectina proporciona a cristalinidade parcial destes grânulos, mas com o aquecimento e dispersão do material em água, faz com que haja a sua expansão e início do processo de gelatinização (OLIVEIRA, 2016). Durante a gelatinização, a estrutura cristalina do amido é rompida devido ao relaxamento de ligações de hidrogênio e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, causando um aumento do tamanho dos grânulos, viscosidade e solubilização parcial do amido (ZAVAREZE *et al.*, 2009).

3.5.1.1 Filme à base de amido

O uso do amido como matriz polimérica requer o uso de um plastificante (sorbitol, glicerol) para melhorar a flexibilidade do filme, com a redução das ligações intermoleculares, pois sem o uso elas são quebradiças (SIFUENTES-NIEVES *et al.*, 2019). Após ser convertido em um material termoplástico, o amido tem sido considerado um polímero com potencial, sobretudo na área de embalagens, por possuir um perfil atrativo que envolve características como: baixo custo, alta disponibilidade, e biodegradabilidade e renovabilidade (PANKAJ *et al.*, 2015a).

Contudo, o caráter hidrofílico dos filmes de amido impõe limitações que afetam as propriedades mecânicas e de barreira à umidade. O alto peso molecular e a estrutura ramificada da amilopectina reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas, impedindo uma orientação próxima para níveis significativos de ligação de hidrogênio, causando a perda de algumas propriedades desejadas como material de embalagem (PANKAJ *et al.*, 2015a).

A molhabilidade das superfícies é uma propriedade importante que determina suas aplicações industriais. Há uma tendência de utilizar tecnologias verdes para modificar o amido,

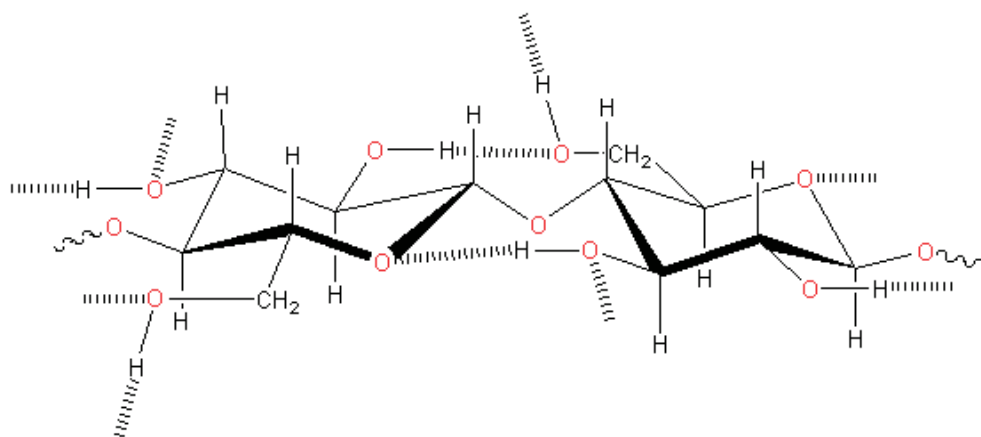
sem gerar quaisquer produtos residuais, e o tratamento com plasma se insere nesta categoria (CHAIWAT *et al.*, 2016). Investigações foram conduzidas sobre o uso da tecnologia de plasma para a produção de um filme de amido não hidrofílico, resultando em aumento de rugosidade das superfícies e diminuição do ângulo de contato (SHEIKHI *et al.*, 2020; HEIDEMANN *et al.*, 2019). No entanto, é preciso investigar quais os efeitos do processamento com plasma nas propriedades do amido (ZHU, 2017).

3.5.2 Celulose Bacteriana

A celulose é o polímero mais encontrado na natureza e pode ser obtido de diversas fontes, como: madeira, algodão, parede celular de alguns gêneros de algas, e pelo metabolismo de alguns fungos e bactérias. As bactérias produtoras de celulose bacteriana (CB) são pertencentes ao gênero *Komagataeibacter*. Possuem crescimento em temperatura ambiente variando de 28 e 30 °C, pH na faixa de 4 a 7, cultivo estático ou agitado com fontes de carbono e nitrogênio (REINIATI *et al.*, 2017).

A CB possui a mesma fórmula química da celulose vegetal (CV) (C₆H₁₀O₅)_n. Ambas são polímeros lineares de unidades de β-D-glucopiranoose unidas por ligações glicosídicas β-1,4 com cadeias ligadas entre si através de ligações de hidrogênio inter e intramoleculares (SHI *et al.*, 2014) conforme a Figura 3. Entretanto, a CB apresenta propriedades distintas em relação a CV, o que desperta interesse nas pesquisas.

Figura 3 - Representação da molécula de celulose. As linhas tracejadas esquematizam as possíveis ligações de hidrogênio.



Fonte: Donini *et al.*, 2010.

A estrutura altamente alternada em forma de micro/nanofibras, diferentemente da CV, é responsável por elevar as propriedades de resistência à tração, grau de polimerização e cristalinidade (HU *et al.*, 2014). A CB é sintetizada a partir da glicose na forma de película e passada através dos poros da parede celular. As cadeias de glicose formam microfibras que se agregam em fitas de celulose. O processo de síntese resulta em uma estrutura porosa com área de superfície ampla, que faz da CB um material adequado para interação física com outros compostos (CAZÓN *et al.*, 2020).

Destacam-se também como características da CB: maior elasticidade, baixa densidade, permeabilidade seletiva e biocompatibilidade. Além de ser atóxica, apresenta alta capacidade de absorção e retenção de água, e ausência de lignina, hemiceluloses e outros componentes constituintes da parede celular das plantas (DOURADO *et al.*, 2017).

3.5.2.1 *Celulose bacteriana nanofibrilada*

Denomina-se celulose nanofibrilada (CNF) o material obtido após desagregação física e/ou química, constituído por uma rede de micro/nanofibrilas de 10–100 nm de largura e comprimento típico de micrômetros (CARRASCO, 2011).

As micro/nanofibras que compõem as fibras são constituídas de regiões cristalinas ordenadas, e amorfas, desordenadas. As regiões cristalinas são resultado da ação combinada da biopolimerização e cristalização da celulose comandada por processos enzimáticos. As regiões amorfas são resultado da má formação da estrutura devido à alteração no processo de cristalização (HABIBI *et al.*, 2007).

Os tratamentos mecânicos usualmente utilizados para obtenção de celulose bacteriana nanofibrilada (CBNF) podem envolver homogeneização, microfluidização de alta pressão, desconstrução mecânica ou ultrassom. Os tratamentos químicos incluem oxidação mediada a TEMPO (n-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), carboximetilação, hidrólise ácida ou tratamento enzimático, que podem ou não preceder a desconstrução mecânica (LIMA, 2018).

3.5.2.2 *Filmes à base de celulose bacteriana*

Vários estudos têm se concentrado no desenvolvimento de novos materiais à base de celulose para embalagens de alimentos. As embalagens formadas por celulose são altamente

susceptíveis a danos ocasionados pela água e umidade, devido à sua natureza hidrofílica. Em virtude do que foi dito, são desejáveis a baixa permeabilidade e outras características para contato direto com os alimentos (CAZÓN *et al.*, 2020). Como a celulose bacteriana é um polissacarídeo, as interações entre as cadeias poliméricas proporcionam certa fragilidade que é necessário compensar com adição de plastificantes.

Estudos demonstram que a celulose bacteriana produz filmes com alta insolubilidade em água, que desperta seu uso para alimentos com alta atividade de água. No entanto, ainda apresentam limitações decorrentes da baixa barreira ao vapor de água e gases (NASCIMENTO, 2018).

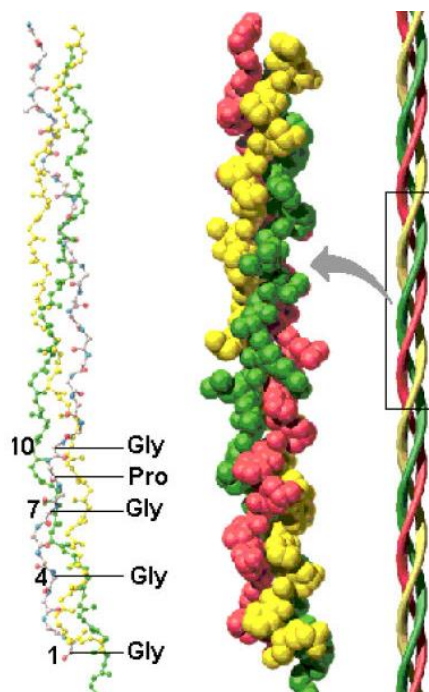
As moléculas de água têm um efeito significativo nas propriedades físicas e químicas do material hidrofílico. Os grupos polares das cadeias poliméricas interagem com as moléculas de água através de ligações de hidrogênio. Essas modificações no nível estrutural incentivam alterações na reorganização estrutural, que têm um efeito importante nas propriedades mecânicas, de permeabilidade e ópticas (CAZÓN *et al.*, 2019).

Para melhorar o desempenho de tração e barreira dos filmes, a reticulação pode ser uma abordagem a ser considerada (AZEREDO *et al.*, 2019). O filme de CB pode ser modificado visando a inserção de algum grupo funcional que melhore a interação da substância com a matriz (LIN *et al.*, 2015).

3.5.3 Gelatina

A gelatina é uma proteína obtida a partir de uma hidrólise parcial do colágeno animal. Apresenta estrutura semelhante ao colágeno, com uma cadeia proteica simples, resultante da desnaturação térmica ou degradação química e física das fibras proteicas insolúveis do colágeno, envolvendo a ruptura das estruturas de tripla-hélices para formar estruturas aleatórias em forma de espiral (GÓMEZ-GUILLÉN *et al.*, 2011). Contém cerca de 18 aminoácidos, com glicina predominante, cerca de 33-50%, no terminal N da gelatina obtida por processo básico e prolina, com 25% dos resíduos de aminoácidos (ANDREUCCETTI, 2010).

Figura 4 – Estrutura tripla do colágeno.



Fonte: VULCANI, 2004.

Pode ser obtida de fonte bovina, suína ou de pescados, sendo mais abundantes em pele de porco (29,4%). A gelatina é produzida em larga escala a preços relativamente baixos, justificando assim o grande interesse e exploração de suas propriedades funcionais. Fontes alternativas para ampliação de extração estão sendo estudadas, principalmente de resíduos da piscicultura (SANTOS, 2012).

3.5.3.1 Filmes à base de gelatina

Filmes de proteínas mostram propriedades promissoras devido à sua capacidade de formar redes tridimensionais estabilizadas e fortalecidas por ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e ligações dissulfeto, permitindo a criação de ligações intermoleculares e matrizes coesivas (BENBETTAÏEB *et al.*, 2016). A gelatina forma filmes claros, flexíveis, fortes e de boa barreira a oxigênio, cujas propriedades são influenciadas pela temperatura de secagem.

Os filmes de proteínas têm melhores propriedades de barreira a gases e melhores características mecânicas devido à sua estrutura única, com base em 20 monômeros diferentes que confere uma gama mais ampla de propriedades funcionais, e maior capacidade de conexão intermolecular em comparação com outros filmes. Os filmes à base de proteínas, em geral,

podem formar ligações em diferentes posições e oferecer alto potencial para formar outras inúmeras ligações (BEIKZADEH *et al.*, 2020).

Apesar das boas propriedades de barreira a gases e desempenho mecânico em comparação com outras macromoléculas, filmes de gelatina apresentam alta permeabilidade ao vapor de água, tornando seu uso comercial ainda limitado (ROMANI *et al.*, 2019). Com isso decorre principalmente da natureza hidrofílica das proteínas, que afeta o desempenho mecânico e de barreira dos filmes.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Produção dos filmes

A técnica de *casting* foi empregada na produção dos filmes. Como plastificante, o glicerol P.A. foi utilizado (Dinâmica-Brasil). A etapa de degaseificação das dispersões filmogênicas para remoção completa das bolhas de ar formadas durante o processo, comum aos três filmes (4.1.1, 4.1.2, 4.1.3), foi realizada antes da secagem final. O processo ocorreu em sistema a vácuo com bomba modelo Vacuubrand-1C.

4.1.1 Filme de Amido

Utilizou-se amido de milho, de marca Maizena® (Figura 5), adquirido em comércio local. Este amido foi submetido a sucessivas lavagens com água destilada (para arraste de possíveis impurezas), posterior secagem em estufa com circulação de ar a 50 °C por 24 h, e moagem em moinho analítico de impacto (IKA A11).

Seguindo a metodologia proposta por Oliveira (2016), foram dissolvidos 5 g de amido comercial em 100 mL de água destilada e aquecidos até 95 °C sob agitação magnética por 30 min para completa gelatinização do amido. Misturou-se o amido gelatinizado com o glicerol (25% m/m de matriz), mantendo a 60-65 °C por 15 min. Em seguida, a dispersão foi homogeneizada em Ultra-Turrax (IKA T25) a 10.000 rpm por 15 min. A dispersão filmogênica degaseificada foi vertida sobre placas de vidro revestidas com um filme de poliéster (Mylar®), e deixada secar em condições ambiente (25 °C e 24 h) até completa evaporação do solvente.

4.1.2 Filme CB

Membranas de CB (Figura 6) foram gentilmente fornecidas pela Seven Indústria de Produtos Biotecnológicos Ltda (Brasil). Foram secas em estufa por 48 h a 50 °C, e moídas em moinho analítico (IKA A11).

Figura 5 - Membranas de CB da Seven Ltda.



Fonte: autor.

A CB seca passou pela etapa de oxidação, segundo SAITO *et al.*, (2007a) com modificações. Para 10 g de CB seca, uma solução contendo 1 L de água destilada, 0,016 g de TEMPO (n-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) e 1 g de KBr foi preparada, e mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente. A reação inicia-se com adição de 30,8 mL de NaClO 11% com controle do pH entre 10-10,5 durante 1 h e 30 min. Posteriormente, a suspensão foi filtrada e lavada com água destilada até alcançar a neutralidade (pH 7). Após a oxidação, o tratamento mecânico ocorreu em moinho coloidal (Meteor Rex Inox I-V-N, São Paulo, Brasil) por 10 min, obtendo-se CBNF.

Para obtenção da dispersão filmogênica, seguiu-se metodologia proposta por Nascimento (2018). Para tal, foi preparada uma dispersão aquosa contendo 1% (m/v) de CBNF liofilizada (Liofilizador da marca *Liotop*, modelo LP510) e 50% (m/m) de glicerol em base seca da matriz. Em seguida, a dispersão foi homogeneizada em Ultra-Turrax (IKA T25) a 13.000 rpm por 15 min, ultrassonicada a uma potência de 60 Hz durante 2 min (modelo Unique/Desruptor DES500), desgaseificada, e seca em bandejas de inox em estufa a 50 °C por 48 h.

4.1.3 Filme Gelatina

Para os filmes de gelatina, foi utilizada gelatina de peixe comercial da marca São Pedro® (Figura 3), adquirida em comércio local. Uma solução aquosa foi preparada com 9,6% de gelatina e 25% de glicerol (em base seca da matriz), conforme Santos (2012).

A gelatina foi hidratada e aquecida até 50 °C por 15 min, adicionando o glicerol nos últimos 5 min, sob agitação constante. Foi homogeneizada em Ultra-Turrax (IKA T25) a 10.000 rpm por 10 min. A solução filmogênica desgaseificada foi vertida sobre placas de vidro cobertas com Mylar® e deixadas secar a 25 °C por 24 h.

4.2 Aplicação do plasma

Todos os testes, com os três filmes de diferentes matrizes, foram realizados em plasma atmosférico tipo DBD com fonte Inergiae (modelo PLS0130), utilizando chapas de acrílico e distância de 3 cm entre os eletrodos (Figura 8). O processo de exposição ao plasma foi realizado em triplicata. Os experimentos foram conduzidos no laboratório de Análise e Desenvolvimento de Processos (NADP) do departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará.

Figura 6 - Equipamento de plasma DBD utilizado.



Fonte: autor.

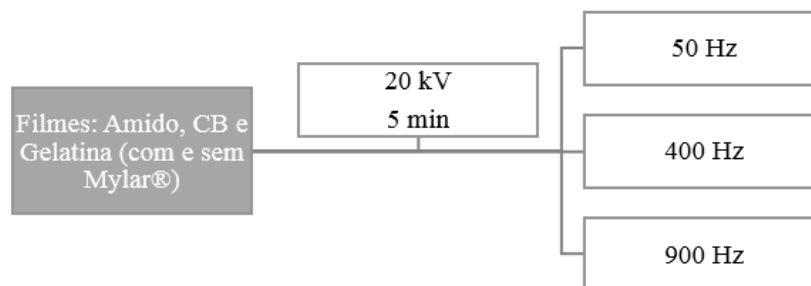
Etapa 1 - Testes iniciais com o plasma DBD nos filmes.

O esquema abaixo (Figura 7) mostra como iniciou o teste com o plasma. O tratamento ocorreu nas frequências de 50, 400 e 900 Hz de duas formas:

- 1^a - com os filmes aderidos ao poliéster ao qual foram formados;
- 2^a – os filmes destacados do Mylar®.

Em ambos os casos, a tensão e o tempo foram fixos em 20 kV e 5 min, respectivamente, em todos os filmes. A forma 1 foi testada com o objetivo de analisar a influência do Mylar® no efeito do plasma nos filmes, e indicar qual a melhor faixa de frequência para cada matriz polimérica.

Figura 7 - Esquema com a etapa 1 do tratamento com o plasma nos filmes.

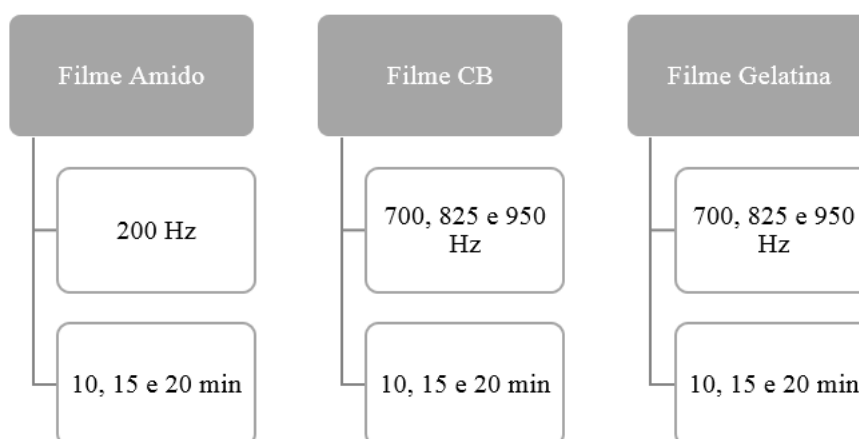


Fonte: autor.

Etapa 2 – Testes com o plasma DBD em frequências específicas.

Com base nos resultados obtidos na etapa anterior, a partir dos quais analisou-se o ângulo de contato e a solubilidade dos materiais, os filmes foram novamente expostos ao plasma, em faixas de frequências específicas e diferentes tempos, mantendo a tensão em 20 kV, conforme detalhado na figura (8).

Figura 8 - Esquema da etapa 2 do tratamento com plasma nos filmes sem o Mylar®.



Fonte: autor.

4.3 Caracterização dos filmes

O item de caracterização 4.3.1 foi realizado com os filmes antes do tratamento. Todos os filmes foram analisados de acordo com as caracterizações dos itens 4.3.2 e 4.3.3 antes e após exposição ao tratamento, nas duas etapas citadas anteriormente. Os itens 4.3.4, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 ocorreram com os melhores resultados obtidos da etapa 2. Sempre considerando a superfície exposta ao plasma para realizar as análises.

4.3.1 Espessura e Umidade dos filmes

Foi determinada a espessura dos filmes (mm) através da média de 10 medições, feitas com um micromêtro digital (Mitutoyo IP65). A umidade foi calculada de acordo com a Equação 1, onde utilizou-se uma balança de infravermelho Marte (modelo ID50) a 100 °C, 1 g de amostra como massa inicial (m_i) e pesagem da massa final (m_f) para obter o teor de umidade (%) presente nos filmes.

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

4.3.2 Ângulo de contato

O ângulo de contato (GBX Intrumentation Specificque) foi determinado por meio de um medidor de contato óptico, onde uma gota de água foi colocada na superfície dos filmes tratados ou não com plasma. Amostras de filmes (2x2 cm) foram fixas em um suporte de vidro e no momento em que a gota tocou a superfície, houve a captura da imagem (câmera Pixe Link Nikon) e medição do ângulo. A medida foi realizada em quadruplicata.

4.3.3 Solubilidade em água

A solubilidade em água dos filmes foi definida como a quantidade de matéria seca solubilizada após 24 h de imersão em água, e medida de acordo com Pena-Serna e Lopes-Filho (2013). Os filmes foram cortados em discos de 2 cm de diâmetro e secos em estufa a 105 °C por 24 h, pesados (P_i) e imersos em 50 mL de água destilada a 25 ± 2 °C por 24 h sob agitação em shaker orbital (TE-142, TECNAL) a 100 rpm. Após este período, as amostras foram removidas e secas em estufa (105 °C por 24 h) para determinar a massa do material que não foi

solubilizado (P_f). Cada amostra de filme foi testada em quadruplicata e a solubilidade em água (%) foi calculada de acordo com a Equação 2:

$$\text{Solubilidade} = \frac{(P_i - P_f)}{P_i} \times 100 \quad (2)$$

4.3.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR da superfície tratada dos filmes de amido, CB e gelatina foi realizado em equipamento modelo Perkim-Elmer, no modo de reflexão total atenuada (ATR), na faixa de comprimento de onda: 4000-650 cm^{-1} , usando 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

4.4 Análise Quimiométrica dos espectros de FTIR

Um total de 18 amostras para cada tipo de filme (amido, CB e gelatina) foi utilizado para análise de classificação multivariada, a qual foi composta por 9 amostras controle (sem tratamento) e 9 amostras após o tratamento com plasma no tempo de 20 min (melhores resultados da etapa 2). A região espectral de IV entre 4000 e 650 cm^{-1} foi utilizada para toda a modelagem de classificação. Portanto, foram geradas três matrizes numéricas, cada uma com dimensionalidade de 60.318 dados (18 espectros \times 3.351 variáveis em cada espectro).

Para a construção de matrizes numéricas, cada espectro de FTIR foi convertido para o arquivo no formato ASCII (*American Standard Code for Information Interchange*) e importado pelo programa Origin™ (versão 9.4). As matrizes foram exportadas para análise quimiométrica supervisionada por Análise Discriminante por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA) usando o programa PLS-Toolbox™ (versão 8.6.2, Eigenvector Research Incorporated, Manson, WA EUA). O algoritmo conhecido com SIMPLS (Simplified PLS) foi aplicado para desenvolver as análises quimiométricas e o número de variáveis latentes (LV) foi selecionado de acordo com a raiz quadrada do erro quadrático médio de calibração (RMSEC) e a raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) com base no método de validação das persianas. Para aprofundar a suscetibilidade dos filmes ao tratamento com plasma, foram avaliadas as figuras de mérito de cada modelagem desenvolvida por PLS-DA. Uma avaliação por Matriz de Confusão foi desenvolvida para destacar padrões que distinguem os filmes de controle e tratados e o desempenho da classificação (por validação cruzada).

4.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram medidas, a partir de doze repetições em corpos de prova com 125 mm x 12,5 mm de dimensão, acondicionados por 48 h em ambiente com umidade relativa e temperatura controlada ($50\pm 5\%$ e $23\pm 2^\circ\text{C}$). Os ensaios foram realizados em máquina de teste universal EMIC DL-3000, seguindo a norma D882-01 (ASTM, 2001) com célula de carga de 100 N, separação inicial de 100 mm entre as garras e velocidade de deformação de 12,5 mm/min.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de filmes de amido, CB e gelatina (controle e tratadas) foram montadas em “stubs” e metalizadas com uma fina camada (20 nm) de ouro no metalizador Quorum QT150ES. Em seguida, foram examinadas em um microscópio eletrônico de varredura Quanta 450 FEG-FEI, com uma tensão de aceleração de 20 kV. As análises foram realizadas na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

4.7 Permeabilidade ao Vapor de Água (PVA)

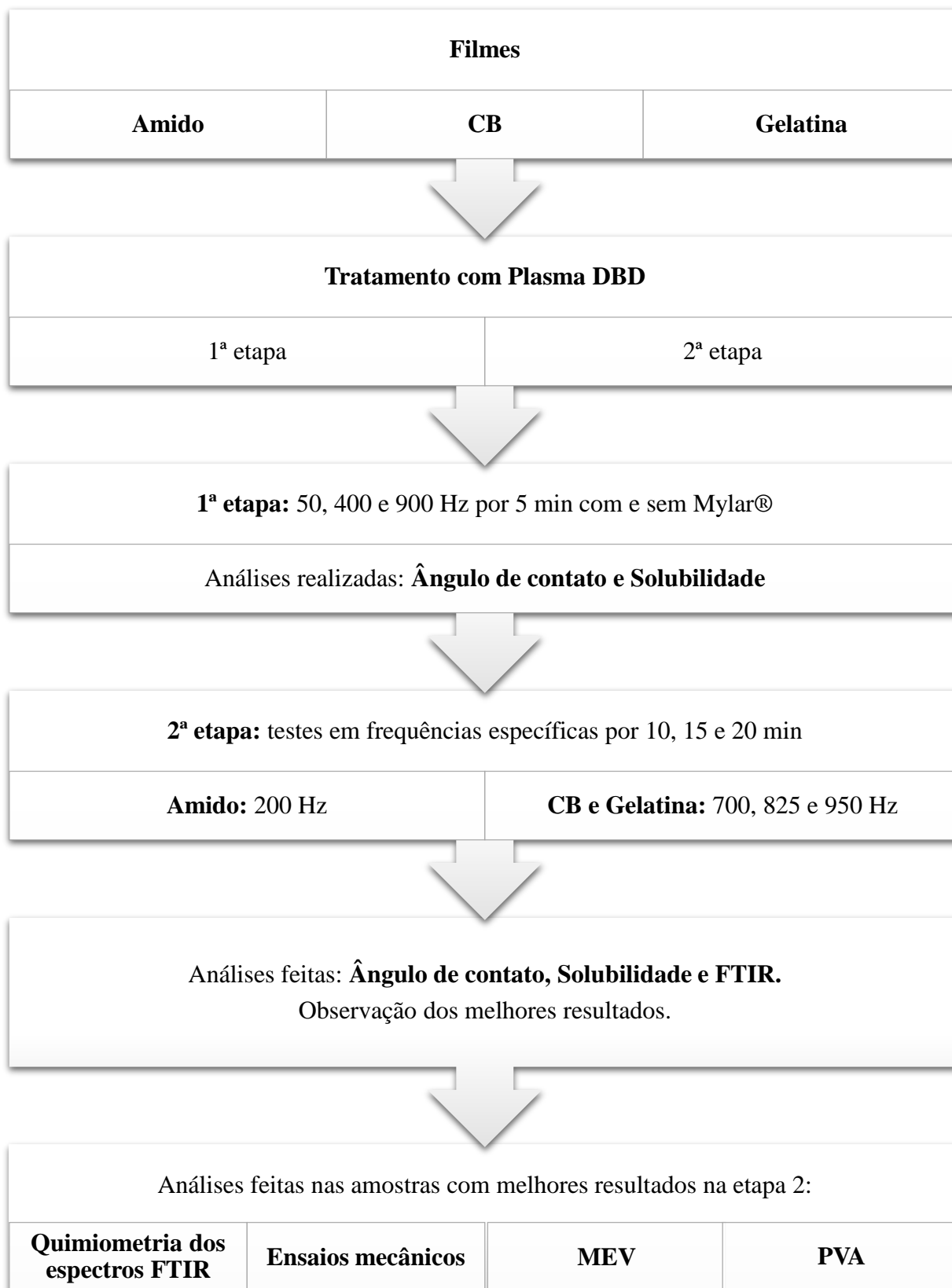
A determinação da permeabilidade ao vapor de água seguiu o método E96-00 (ASTM, 2000). Foram utilizadas oito células de permeação para cada filme, com 24 mm de diâmetro contendo 1,5 mL de água, e mantidas a $25\pm 2^\circ\text{C}$ em dessecador vertical Arsec DCV040. Foram realizadas oito pesagens ao longo de 24 h, com intervalo mínimo de 1 hora entre as pesagens.

4.8 Análise Estatística

A análise estatística foi realizada utilizando a análise de variância (ANOVA one-way) através do software Statistic®7. Para detectar diferenças significativas entre as médias, o teste de Tukey foi aplicado a um nível de confiança 95%. O teste T foi aplicado para comparação das médias nas análises apresentadas nas seções 4.5 e 4.7.

Os valores das análises 4.3.2 e 4.3.3 (filmes CB e gelatina) foram submetidos a um teste de variância ANOVA two-way, bem como teste F, objetivando a verificação dos modelos em relação a significância.

Figura 9 - Esquema geral das etapas desenvolvidas neste trabalho.



5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos filmes

5.1.1 Espessura e Umidade dos filmes

Os filmes de amido, CB e gelatina apresentaram diferentes espessuras médias e umidades, as quais estão descritas na Tabela 3. A espessura do filme de CB diferiu significativamente dos outros filmes, podendo influenciar na atuação do plasma na superfície. Os percentuais de umidade das três matrizes estudadas mantiveram-se próximos.

Tabela 3 – Caracterização inicial dos filmes quanto à espessura e umidade.

Filmes	Espessura (mm)	Umidade (%)
Amido	0,054 ± 0,002 ^b	10,2 ± 0,5 ^b
CB	0,126 ± 0,011 ^a	9,6 ± 2,4 ^{ab}
Gelatina	0,061 ± 0,003 ^b	12,5 ± 1,2 ^a

Valores na mesma coluna seguidos por pelo menos uma letra em comum, indicam diferenças não significativas a um nível de confiança de 95%.

5.1.2 Ângulo de contato

A Tabela 4 mostra os resultados da primeira etapa do tratamento com plasma DBD para os três filmes, onde investigou-se o efeito da frequência no caráter hidrofílico e na solubilidade dos filmes. A propriedade de resistência à água dos filmes está relacionada à hidrofobicidade da superfície, e é um dos fatores críticos para definir a manutenção da integridade do material quando em contato com alimentos com alta umidade (CHEN *et al.*, 2020). Dependendo da aplicação desejada, tratamentos por plasma podem tornar a superfície hidrofóbica, caracterizada por medidas de ângulo de contato igual ou superior a 90° (PADILHA *et al.*, 2010).

Tabela 4 – Ângulo de contato e material insolúvel em filmes de amido, CB e gelatina obtidos a partir da etapa 1: com e sem Mylar®.

Frequências plasma (Hz)	ÂNGULO DE CONTATO (°)			MATERIAL INSOLÚVEL (%)		
	Amido	CB	Gelatina	Amido	CB	Gelatina
0	55,7 ± 0,8 ^a	80,3 ± 0,3 ^a	69,9 ± 0,4 ^a	3,1 ± 1,0 ^a	83,3 ± 1,0 ^a	65,7 ± 0,4 ^a
50-M	55,1 ± 1,0 ^a	77,9 ± 0,6 ^b	68,9 ± 0,9 ^a	3,4 ± 0,1 ^a	81,5 ± 0,4 ^b	62,8 ± 0,8 ^c
400-M	53,8 ± 0,6 ^b	78,4 ± 0,2 ^b	69,7 ± 0,7 ^a	2,6 ± 0,5 ^a	82,7 ± 0,2 ^b	63,7 ± 0,5 ^b
900-M	54,2 ± 0,5 ^b	79,6 ± 1,1 ^a	70,3 ± 0,5 ^a	3,8 ± 0,3 ^a	82,9 ± 0,7 ^a	64,6 ± 0,8 ^a

0	55,7 ± 0,8 ^a	80,3 ± 0,3 ^c	69,9 ± 0,4 ^c	3,1 ± 1,0 ^b	83,3 ± 1,0 ^c	65,7 ± 0,4 ^b
50	56,3 ± 1,0 ^a	79,6 ± 0,3 ^c	70,6 ± 0,2 ^c	5,2 ± 0,3 ^a	84,5 ± 0,3 ^c	62,1 ± 0,6 ^c
400	55,1 ± 0,7 ^a	81,2 ± 0,3 ^b	72,5 ± 0,8 ^b	4,6 ± 0,4 ^a	86,1 ± 0,6 ^b	65,2 ± 0,5 ^b
900	55,1 ± 0,4 ^a	83,0 ± 0,4 ^a	77,4 ± 0,8 ^a	2,7 ± 0,2 ^b	88,7 ± 0,4 ^a	67,6 ± 0,4 ^a

Valores na mesma coluna seguidos por pelo menos uma letra em comum, indicam diferenças não significativas a um nível de confiança de 95%.

As amostras que estavam aderidas ao Mylar® durante o tratamento, foram chamadas de 50-M, 400-M e 900-M, em referência a frequência que foram expostas. Comparando os dois resultados de cada amostra com o controle, na mesma faixa de exposição, notou-se uma redução do ângulo de contato, evidenciando que o Mylar® serviu de barreira entre os eletrodos e os filmes durante a aplicação do plasma. Portanto, adotou-se a utilização dos filmes não aderidos ao poliéster nas próximas etapas do estudo.

Para o filme de amido, a exposição ao plasma por 5 min não indicou diferença entre as frequências estudadas. Diferentemente, os filmes de CB e gelatina que apresentaram os melhores resultados entre as frequências de 400 e 900 Hz.

A Tabela 5 apresenta os dados da etapa 2, onde, com base nos resultados da etapa 1, os filmes foram submetidos ao plasma em faixas de frequência consideradas promissoras. Todas as amostras de filmes tratados diferiram significativamente dos controles. A partir dos resultados da etapa 1, percebeu-se que o filme de amido apresentou resultados atrativos na faixa intermediária das frequências analisadas. Portanto, o polímero foi exposto a nova frequência definida em 200 Hz por três tempos: 10 (A-10), 15 (A-15) e 20 (A-20) min.

Tabela 5 - Ângulo de contato em filmes de amido obtidos a partir da etapa 2, de acordo com diferentes tempos de processamento por plasma.

Tempo (min)	Ângulo de contato (°) – Amido 200 Hz
0	55,7 ± 0,8 ^d
10	57,1 ± 0,6 ^c
15	61,5 ± 0,3 ^b
20	64,3 ± 0,6 ^a

Valores na mesma coluna seguidos por pelo menos uma letra em comum, indicam diferenças não significativas a um nível de confiança de 95%.

Com o aumento da exposição ao plasma, os resultados de ângulo de contato aumentaram significativamente em relação ao controle. Em contraste com os resultados mostrados por Pankaj *et al.*, (2015a), que utilizaram menor tempo e frequência em filmes de amido com alto teor de amilose, e por Sheikhi *et al.*, (2020), onde a superfície do filme de amido, tratado com plasma de argônio, revelou mais hidrofobicidade com o aumento do tempo de exposição, devido à maior duração da interação plasma-substrato, que resultou em um aumento nos grupos polares nas superfícies dos filmes.

A Tabela 6 apresenta o resultado do teste ANOVA Two-way para o ângulo de contato dos filmes de CB e gelatina. A análise de variância mostrou que o ângulo de contato foi significativamente afetado tanto pela frequência quanto pelo tempo de tratamento. A comparação de médias foi realizada pelo teste de Tukey e encontra-se na Tabela 7, indicando que a frequência de 950 Hz e o tempo de 20 min resultaram nos maiores valores de ângulos de contato.

Tabela 6 – Análise de variância Two-way, dos valores médios de ângulo de contato da etapa 2 para os filmes de CB e gelatina.

CB					
Variáveis	GL	SQ	QM	F	P-valor
Frequência (Hz)	2	101.32	55.66	89.59	<0.01
Tempo (min)	2	31.16	15.58	27.55	<0.01
Erro	103	58.244	0.56		
Gelatina					
Variáveis	GL	SQ	QM	F	P-valor
Frequência (Hz)	2	34.98	17.49	13.61	<0.01
Tempo (min)	2	637.01	318.50	247.75	<0.01
Erro	103	132.41	1.29		

Graus de liberdade (GL), somas dos quadrados (SQ), quadrados médios (QM).

Tabela 7 – Médias e desvios-padrão do ângulo de contato para CB e gelatina obtidos da etapa 2 para comparação por Tukey.

ÂNGULO DE CONTATO (°)						
Tempo (min)	CB			Gelatina		
	700 Hz	825 Hz	950 Hz	700 Hz	825 Hz	950 Hz
0	80,3 ± 0,3 ^b	80,3 ± 0,3 ^b	80,3 ± 0,3 ^c	69,9 ± 0,4 ^d	69,9 ± 0,4 ^d	69,9 ± 0,4 ^c

10	81,6 ± 0,4 ^{ab}	83,1 ± 0,8 ^a	83,7 ± 0,6 ^b	77,2 ± 0,6 ^c	78,4 ± 1,3 ^b	79,4 ± 0,3 ^b
15	82,4 ± 0,2 ^a	82,9 ± 0,6 ^a	84,3 ± 0,3 ^b	80,7 ± 0,4 ^b	80,9 ± 0,8 ^b	81,6 ± 0,7 ^b
20	82,7 ± 0,5 ^a	83,8 ± 1,2 ^a	85,8 ± 0,5 ^a	83,9 ± 0,4 ^a	84,1 ± 0,7 ^a	84,8 ± 0,3 ^a

Valores na mesma coluna seguidos por pelo menos uma letra em comum, indicam diferenças não significativas a um nível de confiança de 95%.

As amostras foram nomeadas de acordo com a frequência e tempo utilizados durante o tratamento com plasma. Os filmes submetidos a 700 Hz para CB (CB-10, CB-15, CB-20) e gelatina (G-10, G-15, G-20) apresentaram resultados relativamente semelhantes à frequência de 825 Hz (CB-10', CB-15', CB-20') e (G-10', G-15', G-20'). Porém, inferiores à frequência de 950 Hz (CB-10*, CB-15*, CB-20* e G-10*, G-15* e G-20*) em todos os tempos, evidenciando que a faixa com frequência mais alta promove maiores modificações na superfície dos filmes.

O tratamento com 20 min (CB-20*) promoveu aumento na medida do ângulo de contato em 6% em relação à CB-C. O filme de gelatina também apresentou melhores resultados no tempo de 20 min (G-20*), aproximando a medida do ângulo de contato para 90°, reduzindo a hidrofobicidade da superfície. Pankaj *et al.* (2015b) encontraram resultados inferiores ($85.1^\circ \pm 0,3$) utilizando filme de gelatina bovina com um tempo menor de exposição, somente 5 min. Demonstrando a importância do tempo de exposição ao plasma para se obter a hidrofobização da superfície.

Apesar do aumento no ângulo de contato, todos os resultados estiveram abaixo de 90° e assim, considera-se a superfície ainda hidrofílica; valores iguais ou acima de 90° caracterizam as superfícies como hidrofóbicas (IOST *et al.*, 2010). O que significa que, nas condições estudadas, o tratamento por plasma não alterou totalmente o caráter hidrofílico dos filmes. Contudo, a diferença no tratamento determinada pela etapa 2, pode melhorar a aplicabilidade, especialmente do filme de gelatina.

5.1.3 Solubilidade em água

A solubilidade dos filmes é uma propriedade importante que pode servir como indicativo de presença de grupos hidrofílicos, além de avaliar a resistência em meio aquoso dos filmes, sendo um sinal de hidrofobicidade. O valor ideal para a solubilidade do filme depende da sua aplicação ou uso proposto (MIR *et al.*, 2018; NAFCHI *et al.*, 2017).

Os percentuais de material insolúvel obtidos com a etapa 1 encontram-se na Tabela 4. Observou-se o mesmo comportamento do resultado de ângulo de contato, para as amostras expostas ao plasma com e sem Mylar®, resultados inferiores (filme amido) ou significativamente iguais ao controle (filme CB e gelatina). Logo, o mesmo procedimento de considerar, a partir dessa etapa, a retirada do Mylar® para aplicação do plasma DBD foi adotado.

Para o filme de amido, embora o percentual tenha crescido em torno de 80% na frequência inicial do teste (50 Hz), continua bem abaixo para uma aplicação em embalagens de alimentos. Uma baixa solubilidade dos filmes em água é uma importante propriedade, já que favorece a integridade dos materiais em contato com alimentos de alta atividade de água (MATTA *et al.*, 2011). O aumento da frequência indicou maior valor de insolubilidade nos filmes de CB e gelatina, conforme aconteceu com as medidas de ângulo de contato.

A Tabela 8 apresenta os valores de insolubilidade na segunda etapa do trabalho para o filme de amido. Nemtanu & Minea (2006), observaram resultados de aumento de insolubilidade de amido de milho utilizando plasma a frio, atribuindo à uma possível reticulação entre moléculas de amido. A solubilidade é influenciada pela quantidade de agentes de reticulação, porque tende a diminuir com mais reticulação na estrutura do filme (SHEIKHI *et al.*, 2020).

Tabela 8 – Material insolúvel em filmes de amido obtidos a partir da etapa 2, de acordo com diferentes tempos de processamento por plasma.

Tempo (min)	Material Insolúvel (%) – Amido 200 Hz
0	3,1 ± 1,0 ^c
10	6,2 ± 0,5 ^b
15	8,5 ± 0,4 ^a
20	9,1 ± 0,1 ^a

Valores na mesma coluna seguidos por pelo menos uma letra em comum, indicam diferenças não significativas a um nível de confiança de 95%.

Na Tabela 9 encontram-se os valores da análise de variância para o teor de matéria insolúvel dos filmes de CB e gelatina. As variáveis tempo e frequência foram estatisticamente significativas. A comparação das diferenças estatísticas foi realizada pelo teste de Tukey e encontra-se na Tabela 10, indicando que, tanto para CB quanto para gelatina, a frequência de 950 Hz e o tempo de 20 min foram os que resultaram em maiores teores de insolubilidade.

Além disso, todos os filmes apresentaram resultados superiores, em relação às amostras controles (A-C, CB-C, G-C), apontando que o plasma (na faixa de tempo e frequência estudadas) confere maior resistência à água aos filmes (Tabelas 8 e 10).

Tabela 9 – Análise de variância Two-way, dos valores médios de solubilidade da etapa 2 para os filmes de CB e gelatina.

CB					
Variáveis	GL	SQ	QM	F	P-valor
Frequência (Hz)	2	54.44	26.72	48.56	<0.01
Tempo (min)	2	61.40	30.70	55.80	<0.01
Erro	103	56.67	0.55		
Gelatina					
Variáveis	GL	SQ	QM	F	P-valor
Frequência (Hz)	2	219.36	109.68	101.96	<0.01
Tempo (min)	2	267.85	133.93	124.51	<0.01
Erro	103	110.80	1.08		

Graus de liberdade (GL), somas dos quadrados (SQ), quadrados médios (QM).

Tabela 10 – Médias e desvios-padrão de material insolúvel para CB e gelatina obtidos da etapa 2 para comparação por Tukey.

MATERIAL INSOLÚVEL (%)						
Tempo (min)	CB			Gelatina		
	700 Hz	825 Hz	950 Hz	700 Hz	825 Hz	950 Hz
0	83,3 ± 1,0 ^c	83,3 ± 1,0 ^c	83,3 ± 1,0 ^b	65,7 ± 0,4 ^c	65,7 ± 0,4 ^c	65,7 ± 0,4 ^c
10	87,1 ± 0,3 ^b	88,2 ± 0,5 ^b	89,3 ± 0,8 ^a	65,4 ± 0,1 ^{bc}	67,1 ± 1,1 ^b	69,3 ± 0,1 ^b
15	88,6 ± 0,2 ^a	89,1 ± 0,8 ^a	90,4 ± 0,2 ^a	66,2 ± 0,5 ^b	67,9 ± 0,8 ^b	70,1 ± 0,3 ^b
20	89,5 ± 0,1 ^a	89,9 ± 0,4 ^a	90,7 ± 0,2 ^a	69,8 ± 0,5 ^a	70,7 ± 0,6 ^a	72,5 ± 0,3 ^a

Valores na mesma coluna seguidos por pelo menos uma letra em comum, indicam diferenças não significativas a um nível de confiança de 95%.

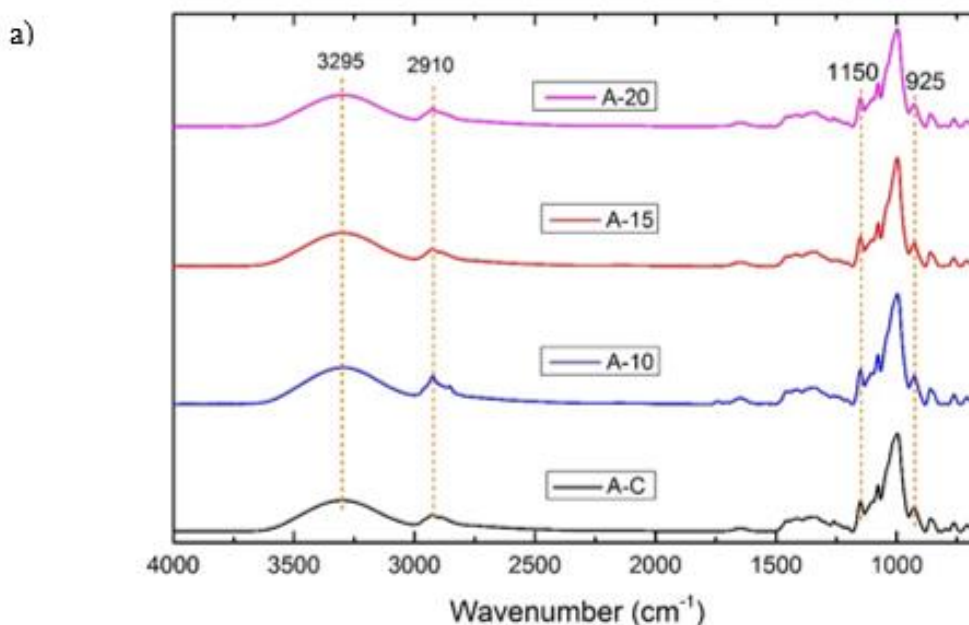
A solubilidade dos filmes de CB pode estar associada com a etapa de oxidação empregada para obtenção da CBNF, em função do seu grau de oxidação e intensidade das ligações de hidrogênio (LIMA, 2018; SAITO, 2004b). Assim como Romani *et al.* (2019), que analisaram o percentual de material solúvel para filmes de proteína de peixes, e encontraram

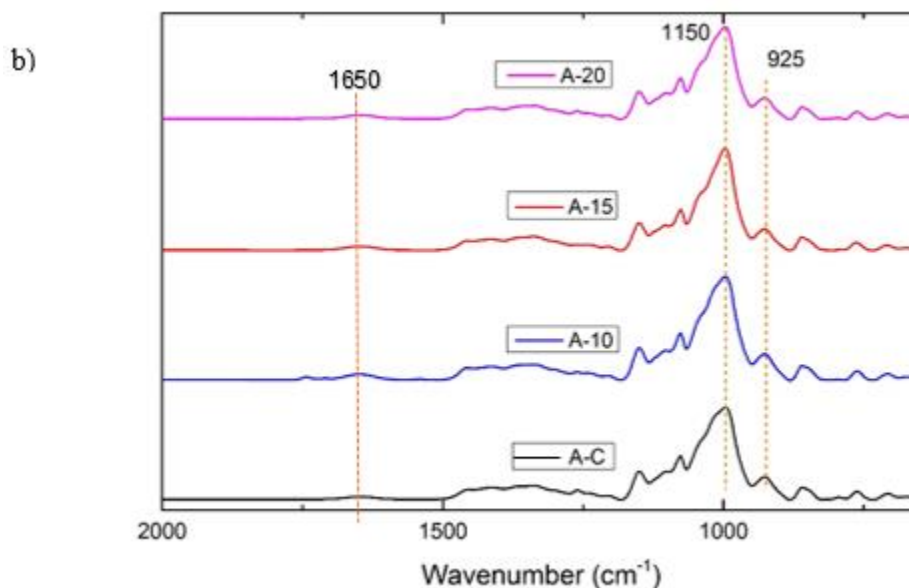
valores superiores (23,6%) quando utilizado maior potência de plasma, em relação a amostra controle (16,0%). Os diferentes resultados entre as duas etapas do estudo podem ser atribuídos às diferenças na composição do plasma, tipo de matriz e/ou condições de tratamento (por exemplo: comprimento, potência, tempo) (ZHU, 2017).

5.1.4 FTIR

A Figura 10 mostra os espectros de FTIR do filme de amido. A banda de vibração larga observada na faixa de $3500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ corresponde ao estiramento de O-H, evidenciado no ponto 3295 cm^{-1} , com suave redução de intensidade na amostra A-20. Outra banda característica, a aproximadamente 2910 cm^{-1} , indica o estiramento de C-H relacionada com o conteúdo de amilose (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Figura 10 - Espectros de FTIR para os filmes de amido, controle e tratado com o plasma, na frequência de 200 Hz: a) $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$; b) $2000 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

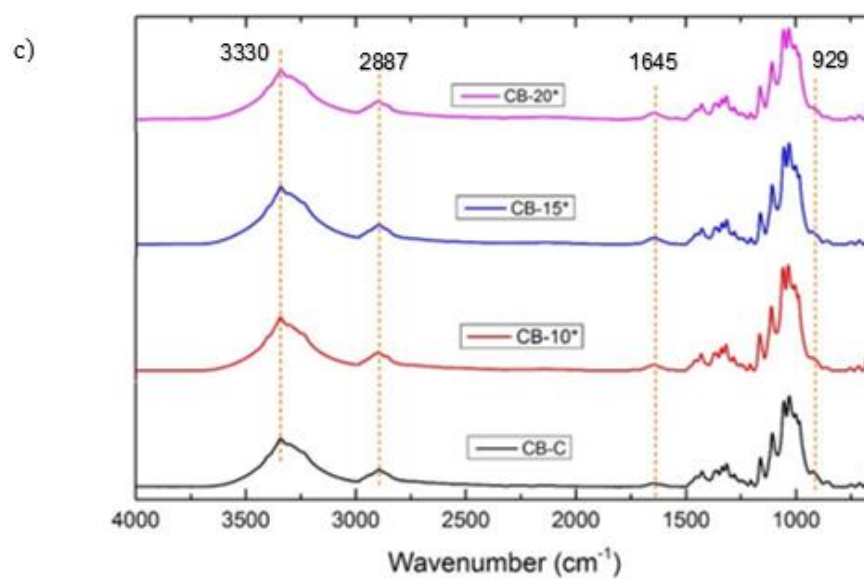
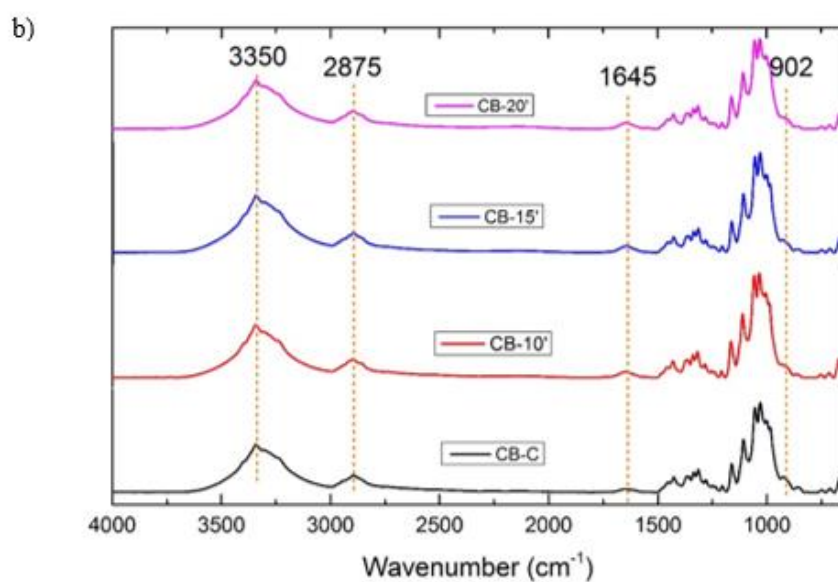
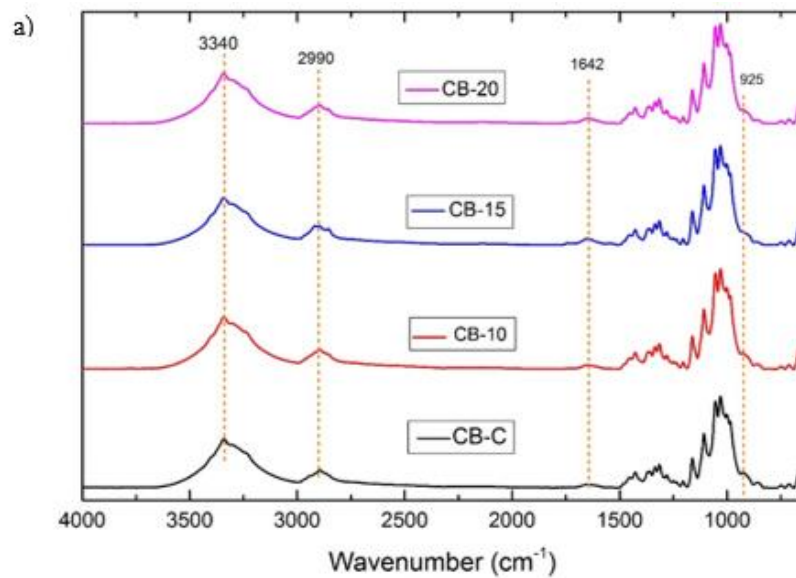




Um leve deslocamento nas ligações de absorção em 1650 cm^{-1} foi observado (Figura 10a), podendo ser o resultado do aumento na densidade de ligações de hidrogênio devido à oxigenação da superfície após o tratamento com plasma DBD (PANKAJ *et al.*, 2015a). Bandas de absorção após o tratamento com plasma também foram observadas em 1150 cm^{-1} , que corresponde à vibração de estiramento de C-O em grupos C-O-H. Bandas localizadas a aproximadamente 950 cm^{-1} são designadas como vibrações de alongamento do anel anidroglicose (HAN *et al.*, 2013), que são característicos da morfologia do amido.

Quando analisados os espectros das frequências de 700, 825 e 950 Hz (Figura 11), as bandas características ao filme de CB estavam praticamente inalteradas em toda a faixa de comprimento analisada. Em todos os tempos dos filmes tratados, observaram-se bandas de absorção em torno de $3340\text{-}3330\text{ cm}^{-1}$, atribuídas ao alongamento de grupos hidroxila (OH). O tempo de 20 min (CB-20, CB-20' e CB-20*) indicou uma tendência de redução na faixa relacionada à hidroxila. O filme tratado com plasma mostrou um deslocamento na faixa em torno de 3232 cm^{-1} . A banda na região de 2990 cm^{-1} é atribuída a distensão de ligações C-H.

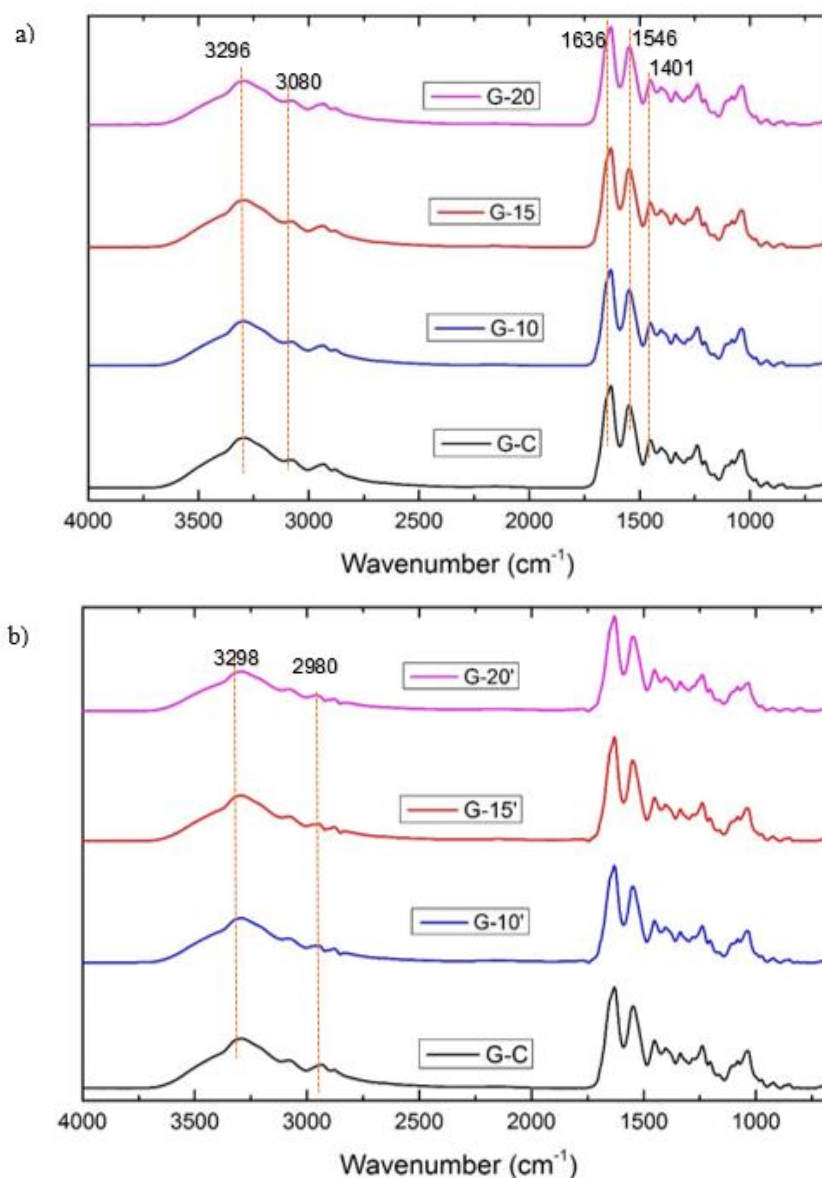
Figura 11 – Espectros de FTIR para os filmes de CB, controle e tratado com o plasma, nas frequências: a) 700 Hz, b) 825 Hz e c) 950 Hz.

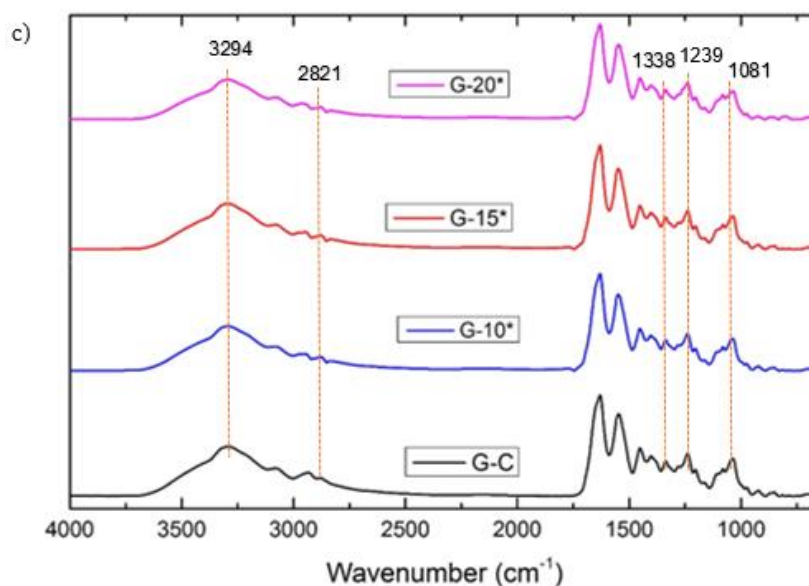


Analisando a faixa de 1800 a 650 cm^{-1} , bandas de vibração na faixa de 1645 cm^{-1} foram detectadas, e atribuídas a grupos carboxilados provenientes da oxidação mediada por TEMPO. Na região em torno de 925 cm^{-1} , houve desaparecimento da banda devida à deformação angular fora do plano da C=O de ácido carboxílicos, quando analisados os filmes tratados por 10 e 15 min (VASCONCELOS *et al.*, 2017).

Para as frequências de 700, 825 e 950 Hz do filme de gelatina (Figura 12), na região de 3296 - 3294 cm^{-1} , os espectros de FTIR apresentaram banda forte nas amostras controle, G-10 e G-15 com leve redução no tempo de 20 min, resultante da associação polimérica das vibrações do grupo O-H. A faixa de vibração entre os picos 3080 e 2821 cm^{-1} corresponde a ligações C-H.

Figura 12 - Espectros de FTIR para os filmes de gelatina, controle e tratado com o plasma, nas frequências: a) 700 Hz, b) 825 Hz e c) 950 Hz.





Analisando a faixa entre 2000 – 650 cm⁻¹, as bandas 1636, 1546 e 1401 cm⁻¹ referem-se às vibrações do tipo deformação axial e angular de amins e amidas (I, II e III), substituídas do grupo C=O, N-H e do grupo CH₂, respectivamente (LÓPES-FRANCO *et. al.*, 2013). Nas regiões 1338, 1239 e 1081 cm⁻¹, é possível identificar as vibrações do tipo deformação axial e angular de carbonos aromáticos e alifáticos do grupo C-N e do grupo C-O de álcoois secundários.

Não foi possível observar formação de novos grupos funcionais. Os filmes expostos por um maior tempo (A-20, CB-20* e G-20*) apontaram uma redução de intensidade de absorvância na região da hidroxila, seja para a matriz de amido, CB ou gelatina, o que pode estar associado a um processo de desidratação que ocorre durante o tratamento. Conforme relatado por Campelo *et al.* (2020), o plasma de descarga da barreira dielétrica induz várias reações químicas, incluindo rearranjos moleculares, desidratação e hidrogenação de moléculas.

Para amostras de amido, comprovou-se que as espécies ativas de plasma decompõem as moléculas de água inter-helicoidais presentes na estrutura cristalina e resultam em radicais livres de oxigênio, hidroxila, hidrogênio e outras espécies ativas, o que causa danos à cristalinidade do amido (Thirumdas *et al.*, 2017).

Contudo, não é possível quantificar devido ao método utilizado (ATR) e a complexidade de avaliar visualmente os espectros, e identificar uma possível incorporação de grupos químicos dos filmes (HIROTSU *et al.*, 2002) antes e após o tratamento com plasma DBD.

5.2 Análise Quimiométrica

A partir dos resultados obtidos na etapa 2 – Testes com o plasma DBD em frequências específicas, decidiu-se realizar a análise quimiométrica dos dados adquiridos pelos espectros de FTIR dos filmes (amido, CB e gelatina) expostos a 20 min. Para alcançar correlações entre amostras e comprimento de ondas, e relacioná-los ao processamento por plasma.

Com base nos dados, foi desenvolvida para cada tipo de filme a análise de classificação multivariada por PLS-DA, que é um método de análise exploratória utilizado para extrair informação e detectar tendências nos dados, baseados nas medidas multivariadas das amostras (SOUZA *et al.*, 2012). Devido à relativa semelhança entre a composição do filme antes (A-C, CB-C, G-C) e após o processamento com plasma (A-20, CB-20* e G-20*), respectivamente, foram desenvolvidos modelos de classificação para cada tipo de filme, separadamente.

Observando a dispersão dos pontos em vermelho nos gráficos de *scores*, de acordo com o eixo PC1 (Figuras 13a, 14a e 15a), as amostras de filmes de amido, CB, e gelatina ficaram mais heterogêneas, concentrando as amostras tratadas na região de pontuação positiva. Os PCs explicam a variação máxima dos dados utilizados, permitindo visualizar melhor a variação presente em um conjunto de dados (MEDINA *et al.*, 2019).

Quando um polímero é exposto a um plasma a frio a base de O₂, N₂ ou ar atmosférico as funcionalidades contendo oxigênio e nitrogênio são, respectivamente, introduzidas na superfície do polímero, fazendo com que ocorra a interação de espécies quimicamente ativas geradas pelo plasma com diferentes grupos de moléculas do polímero (MORENT *et al.*, 2008). Morent *et al.* (2011) concluíram que o plasma afetou a superfície de um poliéster em pouca profundidade, o que pode explicar a ação não uniforme nas diferentes matrizes.

As Figuras 13b, 14b e 15b mostram os gráficos de *loadings* relevantes em cada matriz polimérica. O processamento com plasma reduziu os grupos químicos funcionais em todos os filmes, o que pode ser correlacionado com a não formação de novos grupos químicos (cargas negativas relacionadas aos filmes controle).

Figura 13 - Resultados de PLS-DA dos filmes de amido antes e após o processamento com plasma.

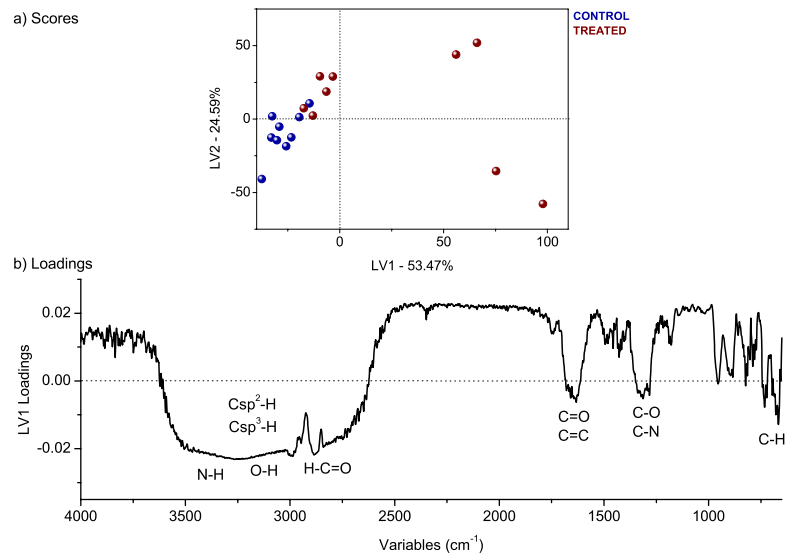


Figura 14 - Resultados de PLS-DA dos filmes de CB antes e após o processamento com plasma.

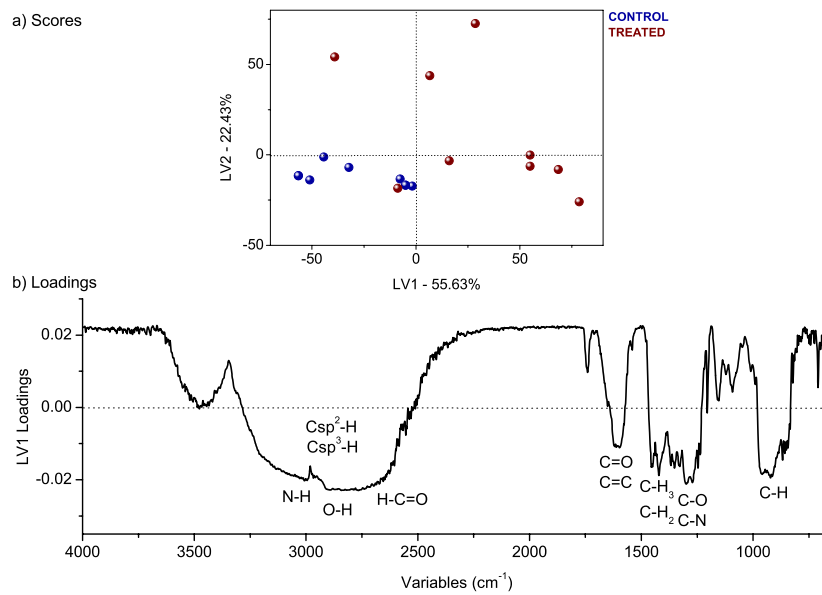
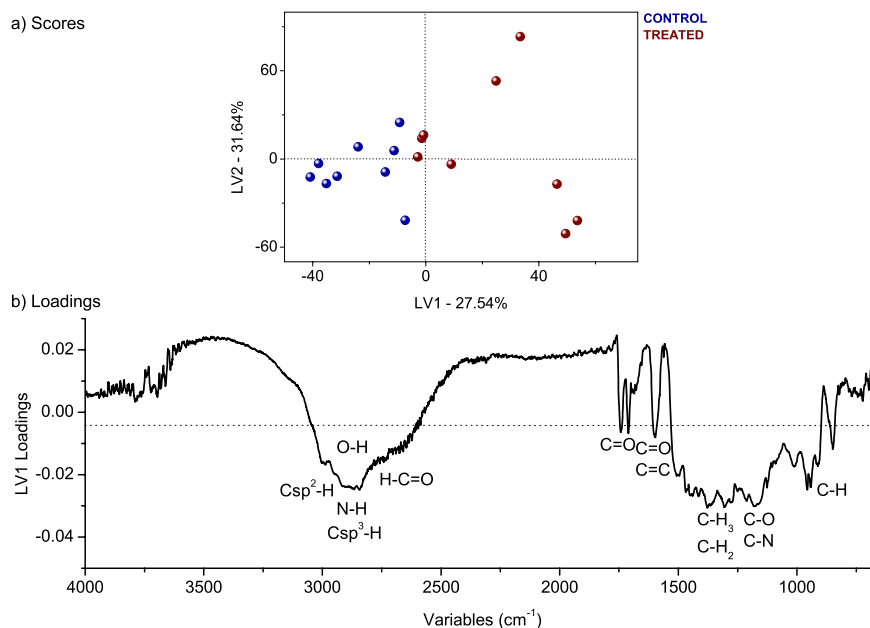


Figura 15 - Resultados de PLS-DA dos filmes de gelatina antes e após o processamento com plasma.



Foram avaliadas as figuras de mérito de cada modelagem estatística para responder qual tipo de filme é mais propenso ao processamento por plasma. Os parâmetros estão descritos na Tabela 11, onde os erros representam a proporção de filmes classificados incorretamente. Analisando os valores obtidos, o filme de CB apresentou baixos valores dos erros alcançados pelos métodos RMSEC e RMSECV, alta variância explicada e maior sensibilidade, especificidade, precisão e MCC entre os modelos. Portanto, os parâmetros estatísticos dos modelos de classificação baseados em espectros de FTIR revelaram que o filme de celulose bacteriana é o menos suscetível ao efeito do plasma.

Tabela 11 - Parâmetros de validação cruzada da precisão da classificação derivados da Matriz de Confusão com base no efeito do processamento por plasma.

PARÂMETROS	A-C	A-20	CB-C	CB-20*	G-C	G-20*
Varição explicada	78.06%	78.06%	78.06%	78.06%	59.17%	59.17%
TP e sensibilidade	0.89	0.78	1.00	0.78	0.89	0.78
FP	0.22	0.11	0.22	0.00	0.22	0.11
TN e especificidade	0.78	0.89	0.78	1.00	0.78	0.89
FN	0.11	0.22	0.00	0.22	0.11	0.22
Erro	0.17	0.17	0.11	0.11	0.17	0.17
Precisão	0.80	0.87	0.82	1.00	0.80	0.87
MCC	0.67	0.67	0.80	0.80	0.67	0.67
RMSEC^a	0.33	0.33	0.28	0.28	0.29	0.29
RMSECV^b	0.40	0.40	0.41	0.41	0.34	0.34
RMSEC/RMSECV^c	0.83	0.83	0.68	0.68	0.85	0.85

^a Raiz quadrada do erro quadrático médio de calibração;

^b Raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada;

^c Índice de similaridade.

Deve-se citar que as propriedades da superfície induzida pelo plasma podem não ser permanentes, uma vez que as superfícies tendem a se recuperar parcialmente para o estado não tratado após o armazenamento e sofrerão reações pós-tratamento. Recentemente, tem havido um interesse considerável ao estudar correlações entre as condições operacionais de descarga de gás e a densidade superficial dos grupos funcionais formados e a permanência das modificações superficiais (MORENT *et al.*, 2010).

Um dos efeitos do tratamento com plasma não-térmico em polímeros é o aumento da energia superficial. Isso sugere que a corrente de partículas do plasma afeta apenas a superfície do filme; portanto, as partículas energéticas do plasma não podem se difundir até a profundidade dos polímeros (MOOSAVI *et al.*, 2020).

5.3 Propriedades Mecânicas

A resistência mecânica dos filmes é fundamental para sua aplicação prática durante o processamento e o manuseio (CHEN *et al.*, 2020). A Tabela 12 corresponde aos resultados dos testes de resistência à tração (RT), alongação a ruptura (ER) e módulo de elasticidade (ME) para os filmes que se destacaram após o tratamento com o plasma, considerando os testes anteriores.

Tabela 12 – Resistência à tração (RT), Elongação de ruptura (ER) e módulo de elasticidade (ME) em filmes de amido, CB e gelatina.

Análises Mecânicas	Amostras					
	A-C	A-20	CB-C	CB-20*	G-C	G-20*
RT (MPa)	11,25 ± 3,59 ¹	15,82 ± 7,79 ¹	60,64 ± 5,16	61,32 ± 11,07	28,72 ± 2,41 ⁴	35,48 ± 6,43 ⁴
ER (%)	22,50 ± 3,1 ²	16,04 ± 4,17 ²	7,71 ± 1,39	9,67 ± 2,03	16,10 ± 3,22 ⁵	7,48 ± 5,94 ⁵
ME (MPa)	531 ± 43 ³	664 ± 61 ³	784 ± 91	809 ± 62	781 ± 47 ⁶	852 ± 101 ⁶

Valores seguidos por pelo menos um número sobrescrito em comum, indicam diferenças não significativas a um nível de confiança de 95% pelo teste T.

Para os filmes de amido (A-20) e gelatina (G-20*), o tratamento com plasma a frio proporcionou significativamente o aumento da resistência à tração e diminuição da elongação, podendo ser explicado com o surgimento de rugosidade na superfície devido alguma degradação e cisão de ligações, conforme mostrou Romani *et al.* (2019). A diminuição no valor de ER, em torno de 30% para o filme de amido, pode estar relacionada ao rearranjo compacto das estruturas de amido durante o tratamento com plasma (AROLKAR *et al.*, 2015).

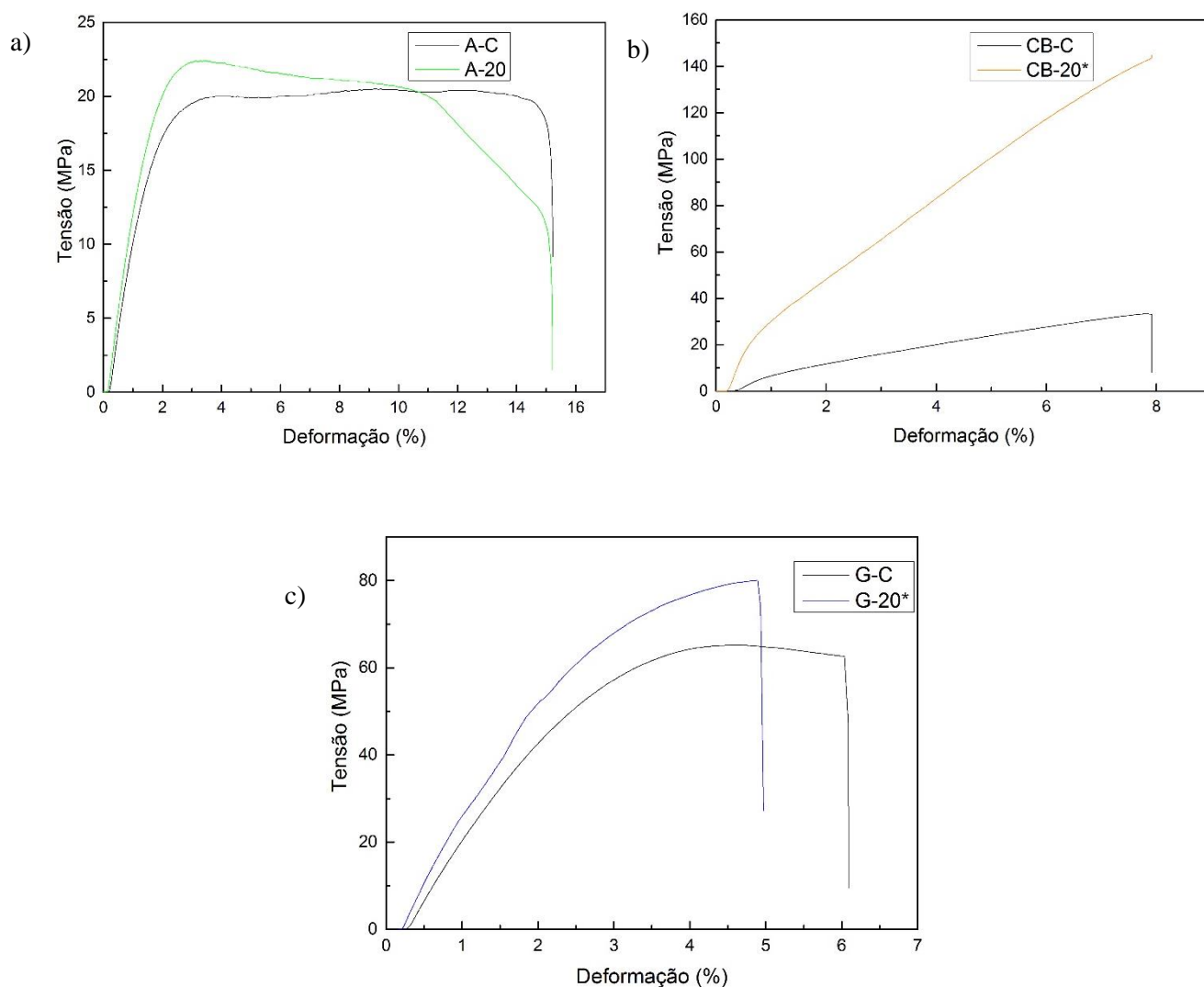
Segundo estudo de Wong *et al.* (2020), filmes de PE de baixa densidade tratados com plasma apresentaram maior resistência à tração, à medida que o tempo de tratamento aumentou, podendo ser atribuído à formação de grupos polares e rugosidade interfacial. O tempo de exposição também é fator importante para a ação do plasma em superfícies, pois inicialmente, ocorre a remoção de fragmentos de baixo peso molecular, e posteriormente, as modificações nas superfícies com os processos de degradação e cisão de ligações (OH *et al.*, 2016).

O filme de CB, nas mesmas condições de tempo e frequência que o filme de gelatina, não apresentou variação na resistência à tração, elongação e rigidez, diferentemente do reportado por Fazeli *et al.* (2019), que conseguiram melhorar fibras de celulose utilizando um reator de plasma com ar atmosférico por 1 h, evidenciando a dificuldade de modificação das nanofibrilas de CB, em conformidade com o observado na quimiometria.

A rigidez do material, representada com o módulo de elasticidade, está relacionada com as propriedades intrínsecas. Novamente, houve variação significativa para os filmes de amido e gelatina antes e após o tratamento, indicando aumento da rigidez em 25% e 10%, respectivamente. Comportamento semelhante foi encontrado por Sifuentes-Nieves *et al.* (2019) para filmes de amido tratado com plasma a frio.

A Figura 16 mostra as curvas tensão-deformação dos filmes de amido (a), CB (b) e gelatina (c) antes e após tratamento com o plasma a frio. Observa-se que todas as amostras tratadas com plasma apresentaram aumento na deformação na ruptura, que está relacionado com a elasticidade do filme. O filme de CB, após tratamento com plasma DBD, apresentou expressivo aumento na curva tensão-deformação, indicando maior resistência e alongamento em relação à amostra controle. Para uma embalagem, é importante observar que o valor utilizado será o da região elástica do material, que engloba tensão máxima e módulo de elasticidade (DUARTE, 2014).

Figura 16 – Curvas tensão-deformação para os filmes de amido (a), CB (b) e gelatina (c) antes e após tratamento com plasma.



5.4 MEV

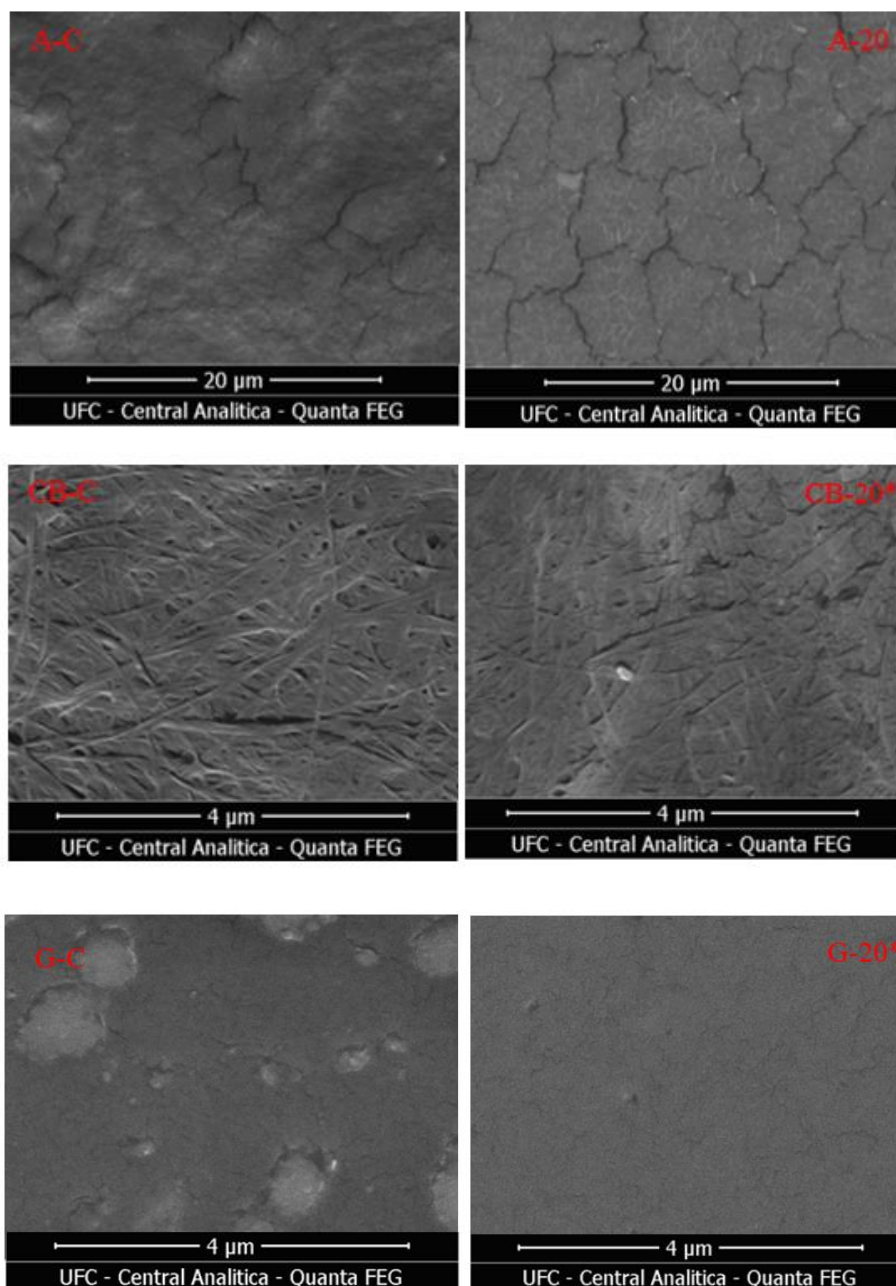
Na Figura 17 são apresentadas as microscopias dos filmes antes (A-C, CB-C, G-C) e após exposição ao plasma (A-10, CB-20*, G-20*) com um aumento de 30000x. O filme de amido apresentou uma superfície com certa rugosidade após o tratamento (A-20), diferentemente da amostra controle (A-C), que possui um aspecto mais uniforme. Sendo atribuído a alguma cisão de ligações ou degradação, justificando assim o aumento da resistência à tração e diminuição da elongação, como mencionado nos ensaios mecânicos (ROMANI *et al.*, 2019).

As imagens de MEV para o filme de CB (CB-C e CB-20*) não evidenciaram diferenças perceptíveis, com as nanofibrilas mantendo-se íntegras, resultado este corroborado com as outras análises realizadas, onde o filme de CB mostrou-se como o menos sensível a mudança, com as condições de plasma aplicado. A falta de diferenças visíveis na morfologia após ao plasma pode ser devido à heterogeneidade das fibras presentes no filme de CB (OH *et al.*, 2016).

A superfície do filme de gelatina (G-C) apresentava aglomerados e, após passar pelo plasma (G-20*), tornou-se mais homogênea, com uma tendência de apresentar fissuras, no mesmo padrão observado na amostra de amido (A-20). A gelatina tem a propriedade de formar cristais mistos com água, o que pode explicar a presença dessas partículas, ou podem ser oriundos de etapas de obtenção ou produção dos filmes (SANTOS, 2012).

Tratamentos com a tecnologia de plasma a frio têm aumentado a rugosidade de superfícies de polímeros naturais (à base de farelo de soja, caseína) e sintéticos (PP, PE), estando diretamente relacionado com a ampliação do tempo e tensão de tratamento, produzindo uma textura de formato irregular nas superfícies analisadas (WONG *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2020). Além disso, segundo Oh *et al.* (2016), o aumento do ângulo de contato dos filmes pode estar relacionado com alterações na morfologia, ou seja, aumento da rugosidade da superfície, com resultados observados nas amostras de filmes à base de amido e gelatina.

Figura 17 – Microscopias obtidas por MEV dos filmes de amido, CB e gelatina antes (A-C, CB-C, G-C) e após tratamento com plasma DBD (A-10, CB-20*, G-20*).



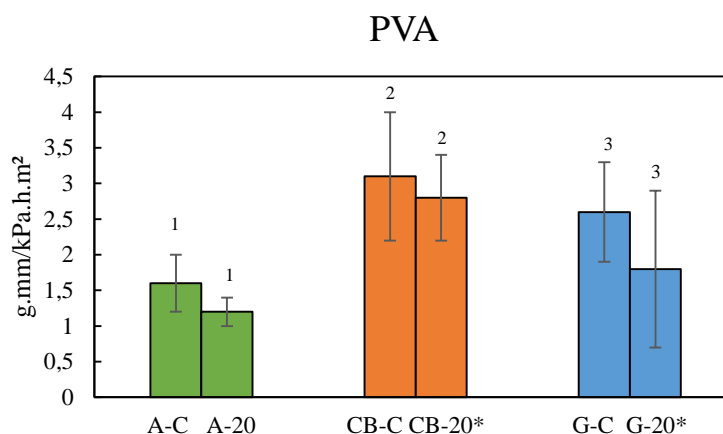
5.5 PVA

Sabendo que a barreira à umidade é um parâmetro importante que determina a adequação dos filmes poliméricos para aplicações de embalagem, pois está relacionado com a estabilidade do produto em relação a umidade, principalmente os alimentícios. Logo, é desejável que ocorra uma redução nas taxas de transferências de vapor de água (SHEIKHI *et al.*, 2020). A permeabilidade ao vapor de água não foi afetada pelo tratamento com plasma

DBD, significativamente nos filmes de amido e gelatina, seguindo a tendência de mudanças das outras análises realizadas. Porém, sinalizou uma tendência em melhorar a propriedade de barreira.

Na figura 18 são apresentados os valores de PVA para os filmes de amido, CB e gelatina. As amostras controles (A-C, CB-C, G-C) apresentaram valores próximos aos encontrados na literatura, respectivamente (OLIVEIRA, 2016; NASCIMENTO, 2018; SANTOS, 2012).

Figura 18 – PVA dos filmes de amido, CB e gelatina antes (A-C, CB-C, G-C) e após tratamento com plasma DBD (A-10, CB-20*, G-20*).



Colunas da mesma matriz com a coloração e números iguais indicam diferenças não significativas a um nível de confiança de 95% pelo teste T.

A aplicação do tratamento com plasma nos filmes pode alterar os grupos funcionais, as ligações químicas e a rugosidade da superfície do polímero. Porém, o mecanismo de permeação de vapor de água em um filme consiste na adsorção na superfície do material, seguida pela difusão na estrutura e depois pela dessorção da outra superfície, além das propriedades termodinâmicas (SHEIKHI *et al.*, 2020). Em geral, a permeação de água através dos espaços vazios entre as cadeias poliméricas é afetada tanto pela composição da superfície quanto pela rugosidade da superfície do material (CHEN *et al.*, 2018). Não foram observadas alterações significativas no valor de PVA, mesmo percebendo modificações nas superfícies das amostras testadas.

Tabela 13 – Esquema geral dos resultados obtidos com o trabalho.

ANÁLISES		Amido		CB		Gelatina	
		A-C	A-20	CB-C	CB-20*	G-C	G-20*
Ângulo de Contato (°)		55,7 ± 0,8	64,3 ± 0,6	80,3 ± 0,3	85,8 ± 0,5	69,9 ± 0,4	84,8 ± 0,3
Matéria Insolúvel (%)		3,1 ± 1,0	9,1 ± 0,1	83,3 ± 1,0	90,7 ± 0,2	65,7 ± 0,4	72,5 ± 0,3
FTIR		Bandas comuns da morfologia do amido	Leve redução na banda OH	Bandas características de CB	Sem alterações em relação à CB-C	Bandas características de gelatina	Leve diminuição na banda OH
Quimiometria		Amostras homogêneas (PC1- scores)	Dados mais heterogêneos (PC1- scores)	Baixos valores das figuras de méritos analisados (Matriz de confusão)	Menos suscetível a ação do plasma (Matriz de confusão)	Amostras com mais cargas positivas (<i>loadings</i>)	Redução dos grupos químicos funcionais (<i>loadings</i>)
Ensaios Mecânicos	RT (MPa)	11,25 ± 3,59	15,82 ± 7,79	60,64 ± 5,16	61,32 ± 11,07	28,72 ± 2,41	35,48 ± 6,43
	ER (%)	22,50 ± 3,1	16,04 ± 4,17	7,71 ± 1,39	9,67 ± 2,03	16,10 ± 3,22	7,48 ± 5,94
	ME (MPa)	531 ± 43	664 ± 61	784 ± 91	809 ± 62	781 ± 47	852 ± 101
MEV		Aspecto uniforme	Revelou certa rugosidade	Presença das fibras na superfície	Sem diferenças perceptíveis à CB-C	Presença de aglomerados	Mais homogêneo e tendência de fissuras
PVA (g.mm/kPa.h.m ²)		1,6 ± 0,4	1,2 ± 0,2	3,1 ± 0,9	2,8 ± 0,6	2,6 ± 0,7	1,8 ± 1,1

6. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, o plasma de DBD promove efeitos nas propriedades dos filmes estudados. Cada matriz polimérica responde diferente ao tratamento, de acordo com a frequência e o tempo de exposição submetidos.

Alterações significativas, que apontam a um aumento do caráter hidrofóbico, redução da insolubilidade, aumento na resistência e rigidez dos materiais são observadas em 20 min e frequência intermediária para o filme de amido (200 Hz), e máxima para gelatina (950 Hz). O filme de amido apresentou maior diferença na superfície, de acordo com as imagens do MEV, seguido do filme de gelatina. O oposto foi observado com o filme de CB, que mostrou ser o menos vulnerável ao plasma, como mostrado na análise quimiométrica dos dados de FTIR, seguidos dos resultados de propriedades mecânicas e MEV. Mesmo não havendo a inserção de novos grupos funcionais em todos os casos estudados.

Nesse sentido, os efeitos do plasma no desempenho dos filmes, como mostrados neste estudo, sugerem que essa tecnologia tem potencial para modificar suas propriedades, de acordo com a faixa de frequência e tempo utilizados para cada matriz, de forma a ampliar seu emprego como embalagens.

REFERÊNCIAS

- ANDREUCCETTI, C.; CARVALHO, R. A.; GROSSO, C. R. F. Gelatin-based films containing hydrophobic plasticizers and saponin from *Yucca schidigera* as the surfactant. **Food Research International**, v. 43, p. 1710–1718, 2010.
- AROLKAR, G. A. et al. The study of airplasma treatment on corn starch/poly (ϵ -caprolactone) films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 262–272, 2015.
- ASSIS, O. B. G. Alteração do caráter hidrofílico de filmes de quitosana por tratamento de plasma de HMDS. **Quím. Nova**, v. 33, n. 3, p. 603-606, 2010.
- ASTM. **Standard test method for water vapor transmission of materials. E96-00**. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, p.907-914, 2000.
- ASTM. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-01**. In Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, p.162-170, 2001.
- AZEREDO, H. M. C. de et al. Bacterial Cellulose as a Raw Material for Food and Food Packaging Applications. **Front. Sustain. Food Syst.** V.3:7, p. 1-14, 2019.
- BEIKZADEH, S. et al. The Effects of Novel Thermal and Nonthermal Technologies on the Properties of Edible Food Packaging. **Food Engineering Reviews**, 2020.
- BENBETTAÏEB, N. et al. Tuning the functional properties of polysaccharide–protein bio-based edible films by chemical, enzymatic, and physical cross-linking. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, p. 739-752, 2016.
- BILLAH, M. et al. Talukder, Effects of DBD air plasma treatment on the enhancement of black gram (*vigna mungo* L.) seed germination and growth. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 681, 2020.
- CALDERÓN, P. D. et al. Changes in gelatinisation and pasting properties of various starches (wheat, maize and waxy maize) by the addition of bacterial cellulosefibrils. **Food Hydrocolloids**, v. 80, p. 274-280, 2018.
- CAMPELO, P. H. et al. Modulation of aroma and flavor using dielectric barrier discharge plasma technology in a juice rich in terpenes and sesquiterpenes. **LWT - Food Science and Technology**, v.130, 2020.
- CARRASCO, G. C. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. **Nanoscale Research Letter**, v. 6, n. 1, p. 417, 2011.
- CARRINO, L.; MORONI, G.; POLINI, W. Cold plasma treatment of polypropylene surface: a study on wettability and adhesion. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 121, p. 373-382, 2002.

CAZÓN, P. et al. Environmentally friendly films combining bacterial cellulose, chitosan, and polyvinyl alcohol: Effect of water activity on barrier, mechanical, and optical properties. **Biomacromolecules**, 2019.

CAZÓN, P. et al. Bacterial cellulose films: Evaluation of the water interaction. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 25, 2020.

ÇAKAR, F. et al. Newly developed medium and strategy for bacterial cellulose production. **Biochemical Engineering Journal**, v. 92, p. 35–40, 2014.

CEREDA, M. P.; VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas**. Campinas: Fundação Cargill, 3, 711p, 2003.

CHAIWAT, W. et al. Argon plasma treatment of tapioca starch using a semi-continuous downer reactor. **Food and Bioprocess Technology**, v. 9, p. 1125-1134, 2016.

CHEN, G.Y. et al. Preparation, characterization and functional evaluation of chitosan-based films with zein coatings produced by cold plasma. **Carbohydr. Polym.**, v.202, p. 39–46, 2018.

CHEN, G. Y. et al. Zein films with porous polylactic acid coatings via cold plasma pre-treatment. **Industrial Crops & Products**, v. 150, 2020.

CRITZER, F. J. et al. Atmospheric plasma inactivation of foodborne pathogens on fresh produce surfaces. **Journal of Food Protection**, v. 70, p. 2290–2296, 2007.

CUI, N. Y. et al. Surface oxidation of a Melinex 800 PET polymer material modified by an atmospheric dielectric barrier discharge studied using X-ray photoelectron spectroscopy and contact angle measurement. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 3865-3871, 2007.

DENG, X. T.; SHI, J. J.; KONG, M. G. Physical mechanisms of inactivation of *Bacillus subtilis* spores using cold atmospheric plasmas. **IEEE Transactions on Plasma Science**, v. 34, p. 1310–1316, 2006.

DEVI, Y. R. et al. Influence of cold plasma on fungal growth and aflatoxins production on groundnuts. **Food Control**, v. 77, p. 187-191, 2017.

DOBRIN, D. et al. The effect of non-thermal plasma treatment on wheat germination and early growth. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 29, p. 255–260, 2015.

DONINI, I. A. N. et al. Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. **Eclética Química**. v. 35. p. 35-40, 2010.

DOURADO, F.; GAMA, M.; RODRIGUES, A. C. A Review on the toxicology and dietetic role of bacterial cellulose. **Toxicology Reports**, v. 4, p. 543–553, 2017.

DUARTE, E. B. Produção de nanocompósitos de celulose bacteriana e hidroxiapatita como rota para valorização de resíduos agroindustriais. **Tese**. Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais, UFC, 2014.

EKEZIE, F. G. C. et al. A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 69, p. 46-58, 2017.

FAZELI, M. et al. Improvement in adhesion of cellulose fibers to the thermoplastic starch matrix by plasma treatment modification. **Composites Part B**, v. 163, p. 207–216, 2019.

FRIDMAN, A. **Plasma Chemistry**. Nova York: Cambridge University Press, 2008.

GÓMEZ-GUILLÉN, M.C. et al. Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 1813-1827, 2011.

HABIBI, Y. et al. Langmuir–Blodgett films of cellulose nanocrystals: Preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.316, p. 388-397, 2007.

HAN F. et al. Synthesis, optimization and characterization of acetylated corn starch with the high degree of substitution. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.59, p. 372-376, 2013.

HEIDEMANN, H. M. et al. Cold plasma treatment to improve the adhesion of cassava starch films onto PCL and PLA surface. **Colloids and Surfaces A**, v. 580, 2019.

HIROTSU, T. et al. Plasma surface treatments of melt-extruded sheets of poly(L-lactic acid). **Polym. Eng. Sci.**, v. 42, p. 299-306, 2002.

HU, W., et al. Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p.1043-1060, 2014.

KARGARZH, H. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer**, v. 132, p. 368–393, 2017.

KEENER, K. M.; MISRA, N. N. Future of Cold Plasma in Food Processing. **Cold Plasma in Food and Agriculture**, p. 343-360, 2016.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**, v.26, p. 82-92, 2016.

LEE, H. U. et al. Contribution of power on cell adhesion using atmospheric dielectric barrier discharge (DBD) plasma system. **Current Applied Physics**, v. 9, p. 219-223, 2009.

LIANG, Y. et al. Toughening vinyl ester networks with polypropylene meso-fibers: interface modification and composite properties. **Polymer**, v. 52, p. 510-518, 2011.

LIMA, H. L. S. **Filmes antioxidantes comestíveis de celulose bacteriana e hidrolisado de gelatina de pele de peixe**. Tese. Doutorado em Engenharia Química, UFC, 2018.

LIN, D. et al. Physical properties of bacterial cellulose aqueous suspensions treated by high pressure homogenizer. **Food Hydrocolloids**, v. 44, p. 435–442, 2015.

LIU, Y. et al. Development of ultrasound treated polyvinyl alcohol/tea polyphenol composite films and their physicochemical properties. **Ultrason Sonochem** v.51, p. 386–394, 2019.

- LÓPEZ-FRANCO, Y. L. et al. Physicochemical characterization and functional properties of galactomannans from mesquite seeds (*Prosopis* spp.). **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 656-660, 2013.
- MATTA, J. R. et al. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, vol.21, n.1, p.67-72, 2011.
- MEDINA, S. et al. Current trends and recent advances on food authenticity technologies and chemometric approaches. **Trends in Food Science & Technology**, v.85, p.163–176, 2019.
- MIR, S.A.; SHAH, M.A.; MIR, M.M. Understanding the Role of Plasma Technology in Food Industry. **Food Bioprocess Technology**, v. 9, p. 734-750, 2016.
- MIR, S. A. et al. Effect of plant extracts on the techno-functional properties of biodegradable packaging films. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, p. 141–154, 2018.
- MISRA, N. N. et al. Characterization of a novel cold atmospheric air plasma system for treatment of packaged liquid food products. **American Society of Agricultural and Biological Engineers**, v.3, 2012.
- MISRA, N. N. et al. Thermodynamics, transport phenomena, and electrochemistry of external field-assisted nonthermal food Technologies. **Crit. Rev. Food Sci. Nutr.**, v. 58, p. 1832 – 1863, 2018.
- MISRA N. N. et al. In-package cold plasma Technologies. **Journal of Food Engineering**. v. 244, p. 21–31, 2019.
- MOOSAVI, M. H. et al. Modifications of protein-based films using cold plasma. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.142, p. 769–777, 2020.
- MORENT, R. et al. Surface treatment of a polypropylene film with a nitrogen DBD at medium pressure. **Eur. Phys. J. Appl. Phys.**, v.43, n.3, p-289-294, 2008.
- MORENT, R. et al. Influence of discharge atmosphere on the ageing behaviour of plasma-treated polylactic acid. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 30, n.4, p.525–536, 2010.
- MORENT, R. et al. Plasma surface modification of biodegradable polymers: a review. **Plasma Process and Polymers**, v.8, n.3, p. 171-190, 2011.
- NAFCHI, A. M. et al. Preparation and characterization of a novel edible film based on *Alyssum homolocarpum* seed gum. **Journal of Food Science and Technology**, v. 54, n. 6, p. 1703–1710, 2017.
- NASCIMENTO, E. S. **Filmes nanocompósitos à base de celulose bacteriana e nanocristais de celulose**. Tese. Doutorado em Engenharia Química, UFC, 2018.
- NEHRA, V.; KUMAR, A.; DWIVEDI, H. Atmospheric non-thermal plasma sources. **International Journal of Engineering**, v. 2, p. 53–68, 2008.

SILVA, S. M. **Filmes compósitos de celulose bacteriana e goma de cajueiro para aplicação em alimentos**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Química, UFC, 2018.

NEMTANU, M. R.; MINEA, R. Functional properties of corn starch treated with corona electrical discharges. **Macromolecular Symposia**, 245–246, p.525–528, 2006.

OH, Y. A.; ROH, S. H.; MIN, S. C. Cold plasma treatments for improvement of the applicability of defatted soybean meal-based edible film in food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 58, p. 150-159, 2016.

OLIVEIRA, A. V. **Obtenção de nanoamido de amêndoa de manga e sua aplicação em filmes de amido para embalagens de alimentos**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Química, UFC, 2016.

OLIVEIRA, A.V. da S. et al. Nanocomposite Films from Mango Kernel or Corn Starch with Starch Nanocrystals. **Starch - Stärke**, v. 70, 2018.

OTONI, C. G. *et al.* Ultraviolet-B radiation induced cross-linking improves physical properties of cold- and warm-water fish gelatin gels and films. **Journal of Food Science**, v. 77, n.9, p. 215–223, 2012.

PADILHA, G. S.; GIACON, V. M.; BARTOLI, J. R. Modificação da superfície dos filmes de PMMA por plasma de CHF₃. **Exacta**, v.8, p. 13-18, 2010.

PANKAJ, S. K. et al. Applications of cold plasma technology in food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 35, p. 5-17, 2014.

PANKAJ, S. K. et al. Dielectric barrier discharge atmospheric air plasma treatment of high amylose corn starch films. **LWT--Food Science and Technology**, 2015a.

PANKAJ, S. K. et al. Characterization of dielectric barrier discharge atmospheric air cold plasma treated gelatin films. **Food Packaging and Shelf Life**, v.6, p. 61–67, 2015b.

PORTO, E. et al. Ozone and plasma processing effect on green coconut water. **Food Research International**, v.131, 2020.

REINIATI, I. et al. Recent developments in the production and applications of bacterial cellulose fibers and nanocrystals. **Crit. Rev. Biotechnol.** v.37, p.510–524, 2017.

ROMANI, V. P. *et al.* Cold plasma and carnauba wax as strategies to produce improved bi-layer films for sustainable food packaging. **Food Hydrocolloids**, v.108, 2020.

ROMANI, V. P. et al. Improvement of fish protein films properties for food packaging through glow discharge plasma application. **Food Hydrocolloids** v. 87, p.970-976, 2019.

SAITO, T. et al. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **Biomacromolecules**, v.8, n.8, p. 2485–2491, 2007a.

SAITO, T. et al. TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation

Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 5, p. 1983–1989, 2004.

SANTOS, T. M. **Influência de nanocristais de celulose sobre as propriedades de filmes de gelatina de resíduos de tilápia**. Dissertação. Mestrado em Engenharia Química, UFC, 2012.

SCHOLTZ, V. et al. Nonthermal plasma—a tool for decontamination and disinfection. **Biotechnology Advances**, v. 33, p. 1108–1119, 2015.

SEGAT, A. et al. Atmospheric pressure cold plasma (ACP) treatment of whey protein isolate model solution. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 29, p. 247–254, 2015.

SHAHBAZI, M. *et al.* Carboxymethyl cellulose film modification through surface photocrosslinking and chemical crosslinking for food packaging applications. **Food Hydrocolloids**. v. 61, p. 378-389, 2016.

SHEIKHI, Z. et al. Physicochemical Characterization of Argon Plasma-Treated Starch Film. **J. Agr. Sci. Tech**, v. 22, n. 4, p. 999-1008, 2020.

SHI, Z. et al. Utilization os bacterial celulose in food. **Food Hydrocolloids**, v. 35, p. 539-545, 2014.

SIFUENTES-NIEVES, I. et al. Hexamethyldisiloxane cold plasma treatment and amylose content determine the structural, barrier and mechanical properties of starchbased films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 651-658, 2019.

SILVEIRA C. A. et al. Tratamento de Resíduo Sólido Urbano e Industrial por meio da Tecnologia de Plasma Térmico: uma abordagem logística. **Caderno Científico CECIESA – GESTÃO**, v. 3, n. 1, p. 93-104, 2017.

SMITH, J. B. et al. Mechanism of Ampicillin Degradation by Non-Thermal Plasma Treatment with FE-DBD. **Plasma 2018**, v. 1, p. 1–11, 2017.

SORRENTINO, L. et al. Oxygen cold plasma treatment on polypropylene: influence of process parameters on surface wettability. **Surface Engineering**, v. 23, p. 247-252, 2007.

SOUZA A. M. de; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Quim. Nova**, Vol. 35, No. 1, p-223-229, 2012.

SOUZA, K. A. F. D.; NEVES, V. A. **Experimentos de Bioquímica**. Disponível em: http://www.fcar.unesp.br/alimentos/bioquimica/praticas_ch/teste_amido.htm. 2016

SUROWSKY B. et al. Cold plasma effects on enzyme activity in a model food system. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 19, p. 146-152, 2014.

TANG, X. Z. et al. Recent Advances in Biopolymers and Biopolymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Materials. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 52, n. 5, p. 426–442, 2012.

TAPPI, S. et al Atmospheric gas plasma treatment of fresh-cut apples. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 21, p. 114–122, 2014.

TAVASSOLI-KAFRANI, E. et al. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. **Carbohydrate Polymers**, v. 137, p. 360–374, 2016.

THIRUMDAS, R. et al. Cold plasma: a novel non-thermal technology for food processing. **Food Biophysics**, v. 10, p. 1–11, 2014.

THIRUMDAS, R. et al. Cold Plasma: an Alternative Technology for the Starch Modification. **Food Biophysics**, v. 12, p. 129–139, 2017.

UPADHYAY, D. J. et al. Surface oxygenation of polypropylene using an air dielectric barrier discharge: the effect of diferente electrodeplaten combinations. **Applied Surface Science**, v. 229, p. 352-364, 2004.

VAN DURME, J. et al. Accelerated lipid oxidation using non-thermal plasma technology: evaluation of volatile compounds. **Food Research International**, v. 62, p. 868–876, 2014.

VASCONCELOS, N. F. et al. Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: Properties and morphological features. **Carbohydrate Polymers**, v.155, p. 425–431, 2017.

VULCANI, V. A. S. **Matrizes de colágeno para a liberação de progesterona**. Dissertação em Bioengenharia – Escola de Engenharia, Instituto de Química de São Carlos, 2004.

WOLKENHAUER, A. et al. Investigation of Wood and Timber Surface Modification by Dielectric Barrier Discharge at Atmospheric Pressure. **Plasma Process and Polymer**, v. 4, p. 470-474, 2007.

WONG, L. et al. Preparation of antimicrobial active packaging film by capacitively coupled plasma treatment. **LWT - Food Science and Technology**, v.117, 2020.

WU, X. *et al.* Improved packing performance and structure-stability of casein edible films by dielectric barrier discharges (DBD) cold plasma. **Food Packaging and Shelf Life** v. 24, 2020.

YANG, L. et al. Plasma sterilization using the RF glow discharge. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 8960-8964, 2009.

YUAN, S. et al. Recent developments in research of double glow plasma surface alloying technology: a brief review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n.3, p. 6859-6882, 2020.

ZAVAREZE, E. R. et al. Swelling power and solubility of rice starch submitted at heat-moisture treatment. **Braz. J. Food Technol**, v.II, 2009.

ZHU, F. Plasma modification of starch. **Food Chemistry**, v.232, p.476-486, 2017.