



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**GERALD ALBERTO MARENCO OROZCO**

**PRODUÇÃO DE FILMES DE AMIDO EXTRAÍDO DE BANANA  
PRATA VERDE (*Musa sapientum*) MODIFICADOS COM PLASMA  
DBD EM MÚLTIPLAS ETAPAS**

**FORTALEZA**

**2021**

GERALD ALBERTO MARENCO OROZCO

PRODUÇÃO DE FILMES DE AMIDO EXTRAÍDO DE BANANA  
PRATA VERDE (*Musa sapientum*) MODIFICADOS COM PLASMA DBD EM  
MÚLTIPLAS ETAPAS

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.

Orientador: Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

FORTALEZA

2021

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)

---

- M279p Marengo Orozco, Gerald Alberto.  
Produção de filmes de amido extraído de banana prata verde (*Musa sapientum*) modificados com plasma DBD em múltiplas etapas / Gerald Alberto Marengo Orozco. – 2021.  
93 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2021.  
Orientação: Prof. Me. Fabiano André Narciso Fernandes.
1. amido de banana. 2. filmes comestíveis. 3. descarga de barreira dielétrica. 4. otimização. 5. propriedades mecânicas e molhabilidade. I. Título.

CDD 660

---

GERALD ALBERTO MARENCO OROZCO

PRODUÇÃO DE FILMES DE AMIDO EXTRAÍDO DE BANANA PRATA VERDE  
(*Musa sapientum*) MODIFICADOS COM PLASMA DBD EM MÚLTIPLAS ETAPAS

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.

Orientador: Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

Aprovada em:

BANCA EXAMINADORA

---

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

---

Dra. Morsyleide Freitas Rosa  
Embrapa Agroindústria Tropical

---

Dr. Pedro Henrique Campelo Félix  
Universidade Federal do Amazonas (UFAM)

FORTALEZA  
2021

## DEDICATÓRIA

Ad Trinitatem Beatissimam, Pater et Filius et Spiritus Sanctus: ita ut opus meum dignum, sanctum et acceptabile in conspectu tuo sit.

*Aos meus pais, Carlos Alberto e Nora Luisa, por todo o amor que tem sabido dar-me todos esses anos e que, com um labor esplêndido e eficaz, porém oculto e despercebido, tem-me sabido conduzir no caminho da vida.*

*Ao meu irmão Luis Carlos, a quem desejo tudo o que há de melhor no mundo.*

*Aos meus avôs (requiescant in pace), especialmente para minha Mama Nora, a quem devo muito dos valores morais e cristãos que aprendi na minha vida.*

*À toda minha família, especialmente à minha tia Amelia, quem fez possível que eu aproveitasse esta grande oportunidade.*

*Aos meus amigos do Alvorada e Villa Fontana, amigos do Brasil e da Nicarágua, que me acompanharam nessa jornada.*

*Á minha amada Nicarágua, tierra de lagos y volcanes, para a qual anelo as maiores conquistas de paz e liberdade.*

## AGRADECIMENTOS

*Gratias tibi, Deus, gratias tibi: vera et una Trinitas, una et summa Deitas, sancta et una Unitas. Ad Deiparam Beatam Virginem Mariam Mediatricem. Ad Sanctum Ioseph Sponsum Beatæ Mariæ Virginis in anno suo.*

Agradeço profundamente ao Prof. Dr. Fabiano Fernandes do NADP quem assumiu bondosamente a minha orientação nesse projeto e me soube dirigir nos caminhos da pesquisa científica e da dissertação.

Ao Programa Bolsas Brasil PAEC-OEA-GCUB e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFC pela minha seleção para fazer esse curso de Mestrado.

À CAPES pela manutenção financeira da bolsa e por fazer realidade esses estudos de pós-graduação para este jovem centro-americano.

À Embrapa Agroindústria Tropical pelo apoio e a infraestrutura emprestada ao serviço desse projeto, especialmente na pessoa de Adriano Matos.

À equipe da Central Analítica da UFC pela realização da microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço com sincero coração a todos e a cada um dos meus docentes ao longo da minha vida acadêmica... estejam na terra como no céu.

Ao amado Brasil, ao que posso considerar com muita gratidão o meu segundo lar.

## RESUMO

Os filmes de biopolímeros têm sido estudados nos últimos anos em vista a determinar e melhorar as suas propriedades físicas de resistência mecânica e de molhabilidade. Neste estudo utiliza-se amido de banana (*Musa sapientum*) da variedade Prata; para isso, determina-se primeiramente que o método ótimo de extração dos grânulos de amido na polpa é por meio de uma solução de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) ao 4% na proporção de 1:3 (polpa/solução) e posterior centrifugação, secagem e moída. Logo, esse amido extraído da banana é empregado para a produção de filmes utilizando a técnica de casting, sendo aplicado um delineamento experimental  $2^k$  para o estudo dos efeitos do plasma de descarga de barreira dielétrica (DBD) na frequência de 400 Hz e voltagem de 20 kV por 15 minutos em três fases de tratamento: na fase granular, na fase de suspensão filmogênica e na fase final. Os filmes tratados com qualquer um tratamento de plasma apresentaram maior grau ordenado de estrutura de curto alcance ou relação cristalina/amorfa (RCA) ao respeito dos filmes não tratados. Utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) nota-se que há diferenças na superfície dos filmes, especialmente os foram tratados na fase de suspensão (grupo GP) e na fase final (grupo FP). Sobre os testes de molhabilidade, os filmes do tipo APGPFS e APGPFP apresentaram os menores valores de umidade (<9,5%) e solubilidade (<31,1%). Por outro lado, o filme APGSFP apresentou o maior ângulo de contato com água (65,1), maior resistência à tensão (9,11 MPa) e boa resistência à perfuração (0,33 MPa de um máximo de 0,42 MPa). Não houve diferença significativa entre os tratamentos para o módulo de Young nem na alongação da perfuração. Conclui-se que o plasma DBD otimiza, na fase inicial e na fase final da produção de filmes, as propriedades mecânicas e de hidrofobicidade necessárias para qualidade de embalagens e no revestimento de alimentos.

**Palavras-chave:** amido de banana, filmes comestíveis, descarga de barreira dielétrica, otimização, propriedades mecânicas, propriedades de molhabilidade.

## ABSTRACT

Films from biopolymers have been studied in recent years in order to determine and improve their physical properties of mechanical strength and wettability. This study uses banana starch (*Musa sapientum*) of Prata variety; for this, it is first determined that the optimal method of extraction of starch granules in the pulp is by means of a solution of sodium bisulphite ( $\text{NaHSO}_3$ ), 4% (m/v) at 1:3 ratio (pulp/solution) and subsequent centrifugation, drying and grinding. Therefore, this starch extracted from bananas is used to produce films using the casting method, and a  $2^k$  experimental design is applied to study the effects of the dielectric barrier discharge plasma (DBD) in the frequency of 400 Hz and voltage of 20 kV for 15 minutes in three treatment phases: granular phase, filmogenic suspension phase and final phase. Films treated with either plasma treatment had a higher short-range ordered structure degree or crystalline/amorphous ratio (CAR) than untreated films. Scanning electron microscopy (SEM) used in films shows that there are differences in the surface of the films, especially those treated in the suspension phase (PG group) and in the final phase (PF group). Regarding the wettability tests, the PSPGNF and PSPGPF films presented the lowest values of moisture (<9.5%) and solubility (<31.1%). On the other hand, the PSNGPF film has the highest contact angle with water ( $65.1^\circ$ ) and tensile strength (9.11 MPa), and offers good puncture resistance (0.33 MPa out of a maximum of 0.42 MPa). Neither of the treatments presents significant difference for Young's modulus nor the elongation at break in puncture test. It is concluded that the DBD plasma optimizes, in the initial and in the final phases of film production, the mechanical and hydrophobicity properties necessary for the quality of packaging and food coating.

**Keywords:** banana starch, edible films, dielectric barrier discharge, optimization, mechanical properties, wettability properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das estruturas químicas da amilose e amilopectina .....	20
Figura 2. Estrutura hierárquica da molécula de amido.....	21
Figura 3. Variação típica do torque da amostra em função do tempo de mistura em um misturador de câmara interna. ....	26
Figura 4. Resistência à tensão do amido termoplástico obtido do milho nativo Meritena 100 e plastificado com uma mistura de glicerol e ureia .....	29
Figura 5. Esquema do tratamento plasma DBD .....	30
Figura 6. Polpa de banana verde triturada na solução otimizada de extração .....	32
Figura 7. Aplicação de plasma DBD em uma amostra de 5 gramas de amido de banana .....	33
Figura 8. Resultado da extração de amido de banana : reagentes. Da esquerda à direita: bissulfito de sódio (1:2), bissulfito de sódio (1:5), água (1:4) e ácido ascórbico (1:4). .	34
Figura 9. Amostras de 5 gramas de amido cada com tratamento plasma DBD a 200, 400, 600, 800 e 1.000 Hz por 15 minutos a 20 kV. ....	38
Figura 10. Razão entre as absorvâncias em $995\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$ dos tratamentos com plasma DBD .....	39
Figura 11. MEV na magnitude 500x para amido de banana sem tratamento plasma.....	41
Figura 12. MEV na magnitude 500x para amido de banana com tratamento plasma DBD na frequência de 400 Hz .....	41
Figura 13. MEV para amido de banana sem tratamento plasma nas magnitudes 1.000x (A) 2.500x (B) e 5.000x (C).....	42
Figura 14. MEV para amido de banana tratado com plasma DBD a 400 Hz nas magnitudes 1.000x (A) 2.500x (B) e 5.000x (C) .....	43
Figura 15. MEV para amido de banana sem tratamento plasma nas magnitudes 10.000x (A) e 20.000x (B) .....	44
Figura 16. MEV para amido de banana tratado com plasma DBD a 400 Hz nas magnitudes 10.000x (A) e 20.000x (B) .....	44
Figura 17. Solução filmogênica depositada em placas de Petri .....	45
Figura 18. Esquema da classificação dos filmes obtidos após os tratamentos com plasma DBD a 400 Hz e 20kV por 15 minutos no amido, na solução filmogênica e no filme final. ....	46
Figura 19. Filmes de amido em teste de solubilidade em e depois da imersão em água por 24 horas e prévio à secagem final.....	48

Figura 20. Filmes de amido após a secagem .....	51
Figura 21. MEV em magnitude 500x para os filmes produzidos .....	56
Figura 22. MEV em magnitude 1.000x para os filmes produzidos .....	57
Figura 23. MEV em magnitude 2.500x para os filmes produzidos .....	58
Figura 24. MEV em magnitude 5.000x para os filmes produzidos .....	59
Figura 25. MEV em magnitude 10.000x para os filmes produzidos .....	60
Figura 26. MEV em magnitude 20.000x para os filmes produzidos .....	61
Figura 27. MEV em magnitude 1.000x para áreas com rachaduras nos filmes produzidos .....	62
Figura 28. MEV em magnitude 5.000x para áreas com rachaduras nos filmes produzidos .....	63
Figura 29. MEV em magnitude 10.000x para áreas com rachaduras nos filmes produzidos .....	64

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de amilose e amilopectina aparente em diversos genótipos de bananas verdes.....	22
Tabela 2. Teor de amilose e amilopectina aparente em outras fontes botânicas.....	23
Tabela 3. Absorbâncias nos espectros de interesse na extração com NaHSO <sub>3</sub> .....	35
Tabela 4. RCA da extração com NaHSO <sub>3</sub> .....	37
Tabela 5. Absorbância de amidos tratados com plasma DBD nas frequências de 50, 200, 400, 600, 800 e 1.000 Hz em regiões especiais de interesse do espectro.....	39
Tabela 6. Espessuras dos filmes de amido de banana obtidos.....	51
Tabela 7. Absorbâncias dos filmes de amido obtidos nas regiões 930 cm <sup>-1</sup> , 995 cm <sup>-1</sup> e 1022 cm <sup>-1</sup> e a sua relação cristalina/amorfa.....	52
Tabela 8. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para a RCA ....	54
Tabela 9. Umidade dos filmes de amido de banana obtidos.....	65
Tabela 10. Valores de umidade em filmes de amido de diferentes origens botânicas ....	66
Tabela 11. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para umidade. 67	
Tabela 12. Solubilidade dos filmes de amido de banana obtidos .....	68
Tabela 13. Valores de solubilidade em filmes de amido de diferentes origens botânicas .....	69
Tabela 14. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para solubilidade .....	70
Tabela 15. Ângulo de contato com água para os filmes de amido de banana obtidos ...	72
Tabela 16. Valores de ângulo de contato com água em filmes de amido de diferentes origens botânicas .....	73
Tabela 17. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para ângulo de contato com água .....	74
Tabela 18. Força máxima, resistência e alongação no teste de perfuração para os filmes de amido de banana obtidos .....	75
Tabela 19. Valores de força máxima, resistência e alongação no teste de perfuração em filmes de amido de diferentes origens botânicas .....	76
Tabela 20. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para resistência à perfuração .....	77
Tabela 21. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para alongação na perfuração .....	78

Tabela 22. Força máxima, resistência, alongação e módulo de Young no teste de tensão para os filmes de amido de banana obtidos .....	79
Tabela 23. Valores de resistência, alongação e módulo de Young no teste de tensão em filmes de amido de diferentes origens botânicas .....	81
Tabela 24. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para resistência à tensão .....	82
Tabela 25. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para alongação na tensão .....	83
Tabela 26. Resumo dos modelos experimentais fatoriais das propriedades estudadas dos filmes obtidos .....	84

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACA/WCA	Ângulo de contato com água	Water contact angle
DBD	Descarga de barreira dielétrica	Dielectric Barrier Discharge
AS/NS	Amido sem tratamento plasma DBD	Non-DBD plasma-treated starch
AP/PS	Amido com tratamento plasma DBD	DBD Plasma-treated starch
GS/NG	Solução filmogênica sem tratamento plasma DBD	Non-DBD plasma-treated filmogenic solution
GP/PG	Solução filmogênica com tratamento plasma DBD	DBD Plasma-treated filmogenic solution
FS/NF	Filme sem tratamento plasma DBD na fase final	Non-DBD plasma-treated film at final phase
FP/PF	Filme com tratamento plasma DBD na fase final	DBD Plasma-treated film at final phase
MEV/SEM	Microscópio eletrônico de varredura	Scanning electron microscope
RCA/CAR	Relação cristalina/amorfa	Crystalline/amorphous ratio
H	Teor de umidade	Moisture
S	Solubilidade	Solubility
$F_{\text{máx P}}$	Força máxima no teste de perfuração	Maximum force in puncture test
RP	Resistência à perfuração	Puncture resistance
$\epsilon_P$	Elongação no teste de perfuração	Elongation at break in puncture test
$F_{\text{máx } \sigma}$	Força máxima no teste de tensão	Maximum force in tensile strength test
$\sigma$	Resistência à tensão	Tensile strength
$\epsilon_\sigma$	Elongação no teste de tensão	Elongation at break in tensile strength test
E	Módulo de Young	Young's modulus

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo geral .....	19
2.2 Objetivos específicos .....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3.1 Estrutura do amido.....	20
3.2 Amido de banana .....	21
3.3 Condições operacionais para produção do amido a partir da banana .....	23
3.4 Produção de filmes.....	24
3.5 Aplicações do filme de amido.....	26
3.6 Influência de plastificantes .....	27
3.7 Tratamento com plasma frio de barreira dielétrica (DBD) .....	29
4 EXTRAÇÃO E TRATAMENTO COM PLASMA DBD DO AMIDO DE BANANA .....	31
4.1 Metodologia .....	31
4.1.1 Extração do amido de banana e definição do melhor agente de extração.....	31
4.1.2 Otimização das condições de extração com bissulfito de sódio (NaHSO <sub>3</sub> )...	31
4.1.3 Tratamento com plasma DBD do amido de banana.....	33
4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do amido de banana .....	33
4.2 Resultados e análise .....	34
4.2.1 Extração do amido de banana e definição do melhor agente de extração.....	34
4.2.2. Otimização das condições de extração com bissulfito de sódio (NaHSO <sub>3</sub> )..	35
4.2.3 Tratamento com plasma DBD do amido de banana.....	38
4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amido de banana .....	40
5 OBTENÇÃO DOS FILMES DE AMIDO DE BANANA E TRATAMENTO COM PLASMA DBD.....	45
5.1 Metodologia .....	45
5.1.1 Obtenção de filmes de amido de banana.....	45
5.1.2 Tratamento com plasma e espectroscopia FTIR para filmes de amido de banana.....	46
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para filmes de amido de banana .....	47
5.1.4 Teste de umidade .....	47
5.1.5 Teste de solubilidade .....	48
5.1.6 Teste de ângulo de contato com água.....	49

5.1.7 Teste de perfuração.....	49
5.1.8 Teste de tensão.....	49
5.1.9 Análises estatísticas de dados e otimização.....	50
5.2 Resultados e análise .....	51
5.2.1 Obtenção de filmes de amido de banana.....	51
5.2.2 Tratamento com plasma e espectroscopia FTIR para filmes de amido de banana.....	52
5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para filmes de amido de banana .....	55
5.2.4 Umidade .....	65
5.2.5 Solubilidade.....	68
5.2.6 Ângulo de contato com água.....	71
5.2.7 Resistência à perfuração .....	75
5.2.8 Resistência à tensão.....	79
5.2.9 Resumo dos modelos experimentais fatoriais e otimização.....	84
6. CONCLUSÕES .....	85
REFERÊNCIAS .....	87

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse por fontes renováveis como matéria prima para fabricar embalagens aumentou pela preocupação com a poluição por plásticos no meio ambiente (OROPEZA; MONTES; PADRÓN, 2016; SOTHORNVIT; PITAK, 2007).

Os filmes plásticos de materiais como o polietileno têm sido usados para estender o tempo de prateleira e conservar a qualidade dos alimentos e outros produtos perecíveis, pois modulam os processos de respiração e atrasam as mudanças naturais de aroma, sabor, aparência e textura (ZAMUDIO-FLORES et al., 2009).

Na procura dessas mesmas características em materiais degradáveis, tem-se desenvolvido nas décadas passadas uma investigação intensa de filmes baseados em biopolímeros (ABDORREZA; CHENG; KARIM, 2011; CHODIJAH et al., 2019; MEDEIROS SILVA et al., 2020; OTEY et al., 1974; PELISSARI, et al., 2013; ZAMUDIO-FLORES et al., 2009;), chegando à conclusão de que esses tipos de filmes têm o potencial de reduzir a embalagem tradicional (portanto, a contaminação) e, além disso, atuam como uma barreira para evitar a perda excessiva de água, gases e solutos.

Dentro desses biopolímeros destacam os polissacarídeos, especialmente o amido, o qual se acentua como matéria prima para a produção de filmes por ser econômico, abundante e de fácil manipulação (ZAMUDIO-FLORES et al., 2009).

O amido encontra-se em muitas fontes botânicas tradicionais, como por exemplo no milho, na batata, no trigo, na mandioca e no arroz (THAKUR et al., 2019). No entanto, encontra-se também na banana, a qual é a fruta mais consumida no mundo e o alimento básico de milhões de pessoas que moram nos trópicos, sendo a bananicultura uma das atividades de maior importância econômica e social do agronegócio mundial (FERREIRA FORTES et al., 2016).

Um fator de escolha para a produção de filmes entre as diferentes fontes botânicas e entre os genótipos de banana é o conteúdo de amilose, pois filmes com maiores quantidades de amilose geralmente possuem melhores características de formação filmogênica como resistência mecânica, alongação ou e propriedades de barreira (THAKUR et al., 2019). Assim, alguns genótipos de banana apresentam teores de amilose que podem ser mais elevados do que em ditas fontes tradicionais, como por exemplo na banana Prata (*Musa AAB-Prata*) que, segundo Almeida, M. et al. (2020) pode atingir um valor de  $46,67\% \pm 0,28\%$ , b. s.

Contudo, a utilização e aplicação de filmes de amido na vida comercial é ainda muito limitada porque depende de alguns fatores tais como o custo de processamento, do processo de produção e das propriedades finais desejadas no filme. Se bem o custo das embalagens de amido pode ser superior ao das embalagens tradicionais de polietileno, o consumidor consciente pode pagar um preço mais alto em razão da preservação do meio ambiente e da diminuição da poluição que provocam os plásticos tradicionais (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Por essas razões é necessário constantemente desenvolver processos de modificação do amido a fim de alcançar novas propriedades e aplicações, melhorando assim o seu desempenho, sobretudo quando surgem novas demandas e necessidades, v. g. o impacto ambiental gerado pela poluição. Assim, tem surgido algumas tecnologias emergentes para a modificação física e/ou química do amido, sendo uma delas o plasma frio (MANIGLIA et al., 2020).

O plasma é definido como um gás ionizado neutro, constituído por partículas em permanente interação (v. g. íons positivos e negativos, radicais livres, moléculas excitadas ou não excitadas), por isso se diz que o plasma é considerado o quarto estado da matéria (MOREAU; ORANGE; FEUILLOLEY, 2008).

Dentro dos tratamentos de plasma, tem-se desenvolvido o método de plasma de descarga de barreira dielétrica (DBD), o qual pode melhorar as propriedades mecânicas, de barreira e térmicas de filmes de biopolímeros considerados essenciais para a substituição dos plásticos convencionais (SONG et al., 2019).

Neste estudo pretende-se estudar os efeitos da aplicação do plasma DBD na procura de melhores características físicas, mecânicas e de molhabilidade de filmes produzidos a partir de amido de banana e se analisam os efeitos isolados e em interação deste tratamento ao longo das fases de produção das matrizes deste biopolímero.

O presente trabalho estrutura-se da seguinte forma: primeiro, aborda-se a revisão literária onde são apresentadas as características do amido de banana, as formas de extração, os plastificantes e a produção de filmes comestíveis, assim como a modificação por meio do plasma frio. Posteriormente, duas fases de desenvolvimento: a primeira explica a extração do amido a partir da banana, definindo para isso o melhor agente de extração assim como as condições de otimização do tratamento com plasma por descarga de barreira dielétrica e as análises respectivas. A segunda aborda, finalmente, a formação dos diferentes tipos de filmes de acordo com o tratamento com plasma que recebem, os resultados dos testes espectroscópicos, morfológicos, mecânicos e de

molhabilidade, assim como a análise estatística para obter um filme otimizado com as melhores propriedades funcionais.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Determinar os efeitos da modificação com plasma DBD aplicado em múltiplas etapas sobre filmes de amido de banana extraído em condições otimizadas, mediante a identificação de mudanças morfológicas e o estudo das propriedades mecânicas e de molhabilidade das matrizes obtidas.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Estabelecer o método otimizado para a obtenção do amido a partir da banana com o agente de extração ótimo que resulte em uma melhor estrutura ordenada dos grânulos.
- Caracterizar os filmes de amido obtidos mediante espectroscopia de infravermelho e microscopia eletrônica de varredura para a identificação da morfologia matricial sob a aplicação de plasma DBD.
- Analisar os valores obtidos das propriedades mecânicas e de molhabilidade nos diferentes tipos de filmes e a modificação induzida pela aplicação do plasma DBD.
- Obter o modelo experimental fatorial para a determinação da proposta de filme com processamento de plasma que otimize os valores das propriedades estudadas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

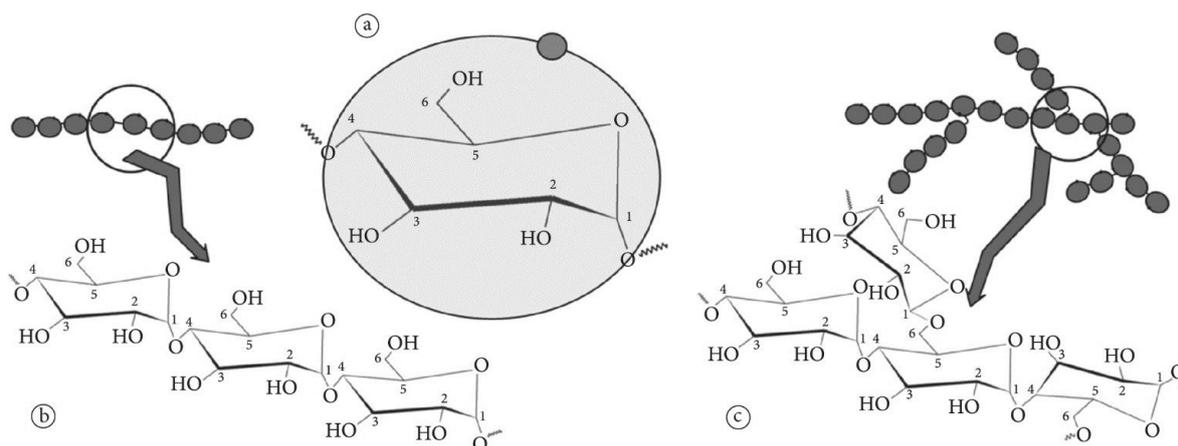
#### 3.1 Estrutura do amido

Casagrande, Picolli (2008) expõem que o amido se encontra nas espécies vegetais como um carboidrato de reserva para grãos de cereais (40%-90% do peso seco ou base seca, b. s.), leguminosas (30% a 50%, b. s.), tubérculos (65%-85%, b. s.) e frutas imaturas ou verdes (40% a 70%, b. s.).

O amido é uma das fontes mais abundantes de carboidratos. Armazena-se nas plantas em forma de grânulos e a sua origem botânica determina a sua composição, forma, tamanho e propriedades. Os grânulos de amido estão compostos principalmente por dois polissacarídeos: a amilose e amilopectina (CORRADINI et al., 2007).

A amilose é composta essencialmente por unidades concatenadas de glicose na forma  $\alpha$ -(1,4) e por menos de 1% de estruturas  $\alpha$ -(1,6), a qual contribui maiormente na disposição amorfa do grânulo de amido. No entanto, a amilopectina contém também amplas estruturas lineares  $\alpha$ -(1,4), mas a cada 20 ou 30 unidades apresenta ligações tipo  $\alpha$ -(1,6). Ambos os polissacarídeos estão dispostos na forma de anéis concêntricos formando capas amorfas semicristalinas (THAKUR et al., 2019). Na Figura 1 se apresentam as estruturas químicas dos compostos do amido.

Figura 1. Representação das estruturas químicas da amilose e amilopectina  
a) unidades de glicose; b) estrutura química da amilose; c) estrutura química da amilopectina



Fonte: Alcázar-Allay, Meireles (2015)

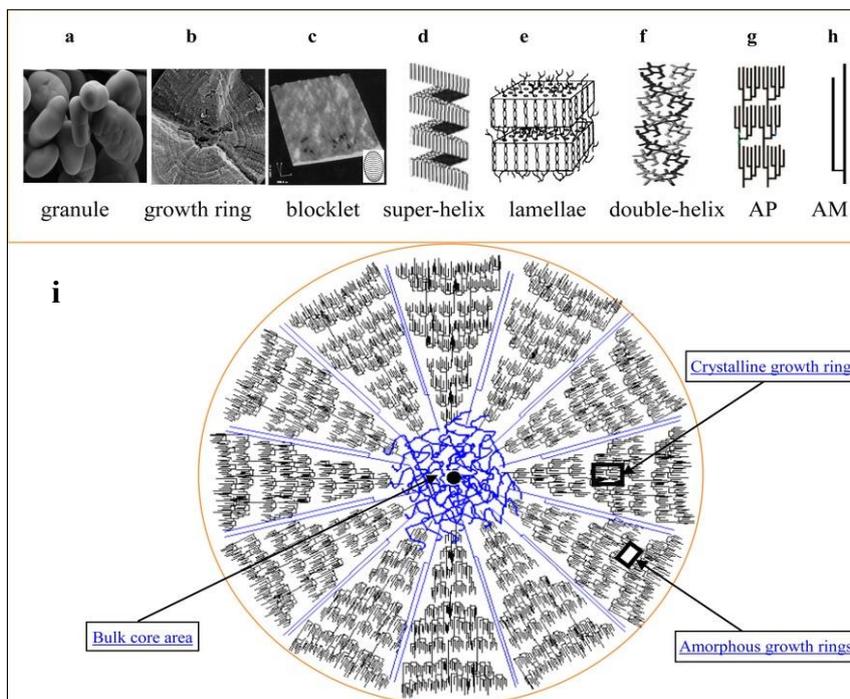
Para Wang et al. (2015), a amilose e a amilopectina estão normalmente dispostos em forma de grânulos semicristalinos com uma complexa estrutura hierárquica.

O tamanho do núcleo da estrutura amorfa está relacionado ao conteúdo de amilose presente no amido. A Figura 2 mostra a estrutura hierárquica da molécula de amido.

Figura 2. Estrutura hierárquica da molécula de amido

Acima: (a) grânulos de ervilha nativa, vistos a partir de microscopia eletrônica de varredura (SEM pelas siglas em inglês); (b) anéis de crescimento observado pelo SEM; (c) estruturas de bloco mostradas pelo microscópio de força atômica; representações das estruturas de (d) super-hélice, (e) lamelar, (f) dupla hélice, (g) molécula de amilopectina (h) molécula de amilose.

Embaixo: (i) Modelo estilizado da molécula de amido (linhas azuis representam as moléculas de amilose e as pretas as da amilopectina (a figura não está em escala).



Fonte: Wang et al. (2015)

### 3.2 Amido de banana

Segundo as estatísticas da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO, 2021), em 2019, no mundo eram produzidas 128,78 milhões de toneladas métricas de banana em uma área cultivada de aproximadamente 55.170 km<sup>2</sup>. Especificamente no Brasil essa produção era de 6,81 toneladas métricas (5,29% da produção mundial) distribuídas em 4.618 km<sup>2</sup>.

Todavia, Zhang, P. et al. (2005) advertem que perto de uma quinta parte de todas as bananas colhidas são descartadas normalmente de maneira inadequada e ainda que se tente usar essas bananas rejeitadas na alimentação animal e em produtos como chips, flocos e pó, esse uso é apenas uma extensão limitada para esses fins, devido ao baixo preço final de tais produtos; não obstante, o uso industrial das bananas rejeitadas

pode aliviar o problema da contaminação por deposição e o desperdício, ao tempo que ofereceria emprego e retorno financeiro.

Uma primeira aplicação prática de bananas rejeitadas pode ser o uso da polpa para a produção de amido ou a produção de um ingrediente de baixo custo da farinha de banana. A polpa da banana verde é rica em amido, pois contém-no de 70% a 80% na sua base seca, cuja proporção é similar à batata inglesa e ao endosperma presente no grão de milho (ZHANG, P. et al., 2005).

O interesse pelo amido de banana aumentou nos últimos anos devido às suas características moleculares e estruturais, as quais podem ser aproveitadas para o desenvolvimento de novos produtos com melhores propriedades físico-químicas e funcionais (ZAMUDIO-FLORES et al., 2009). Por exemplo, pode ser utilizado na produção de filmes comestíveis, de acordo com as características estruturais que afetam as suas aplicações comerciais (ZHANG, P. et al., 2005). Para estes filmes, altas concentrações de amilopectina diminuem a solubilidade dos filmes pela agregação dos grânulos, porém reduzem as suas propriedades mecânicas (THAKUR et al., 2019).

A Tabela 1 resume a composição de amido de diferentes genótipos de bananas, as quais apresentam uma grande variação quanto ao teor de amilose aparente. Dentre elas, a banana Prata (*Musa AAB-Prata*), segundo Almeida, M. et al. (2020), apresenta um valor muito mais elevado ( $46,67\% \pm 0,28\%$ , b. s.) inclusive que outras fontes ditas mais convencionais como milho, trigo ou batata (Tabela 2). Ao respeito da umidade, Borges et al. (2010) reportaram que a esta variedade contém um teor de umidade de 3,5 g/g, b. s.

Tabela 1. Teor de amilose e amilopectina aparente em diversos genótipos de bananas verdes

<b>Genótipo da banana</b>	<b>Teor de amilose aparente (base seca) (%)</b>	<b>Teor de amilopectina (base seca, por diferença) (%)</b>	<b>Referência</b>
Prata	46,67	53,33	Almeida, M. et al. (2020)
Mysore	37,88	62,12	Fontes et al. (2017)
Terrinha	35,84	64,16	Almeida, N. et al., 2016
D'Angola	31,38	68,62	
Terra Anã	25,31	74,69	
Prata Anã	20,67	79,33	
Terra Maranhão	10,37	89,63	

Tabela 2. Teor de amilose e amilopectina aparente em outras fontes botânicas

<b>Outras fontes botânicas de amido</b>	<b>Teor de amilose aparente (base seca) (%)</b>	<b>Teor de amilopectina (base seca, por diferença) (%)</b>
Ervilha enrugada	61-88	12-39
Milho com alto conteúdo de amilose	50-85	15-50
Ervilha lisa	33-50	50-67
Milho	26	74
Trigo	25	75
Batata	21	79
Tapioca	17	83
Arroz	17	83

Fonte: Thakur et al. (2019)

### 3.3 Condições operacionais para produção do amido a partir da banana

Zhang, P. et al. (2005) classificam os métodos de obtenção do amido de banana a partir da polpa em técnicas alcalinas e não alcalinas. Dentro dos métodos alcalinos destaca particularmente a utilização de soluções de hidróxido de sódio, como no caso da primeira produção em escala de planta-piloto reportada por Chiang, Chu, Chu (1987), quem produziram amido com um rendimento de 70%; ou com hidróxido de amônia apresentado por Modenese (2011), o qual obteve um rendimento de amido de 78%.

Métodos não alcalinos incluem a extração com água destilada deionizada com rendimentos aproximados de 78% de amido em farinha de banana verde *Musa sapientum*, variedade Valery (KAYISU; HOOD; VANSOEST, 1981); bissulfito de sódio (ALMEIDA, M. et al., 2020), apresentando um rendimento de até 74,5% de amido resistente na variedade *Musa* AAB-Prata; metabissulfito de potássio (PELISSARI et al., 2012), sulfito de sódio e outras aplicações com ácido ascórbico (LEONEL et al., 2011). O método desenvolvido por Whistler (1998) obtém um rendimento entre 20% a 60%, dependendo do grau de maturação da banana. Bello-Pérez et al. (1999) obtiveram rendimentos de 43,8% e 11,8% para as variedades Macho e Criollo, respectivamente.

Em 1998, Whistler publicou uma patente com o nome de “Produção de Amido de Banana”. A invenção consistia na obtenção de amido de banana utilizando enzimas naturais da própria banana para romper as paredes celulares presentes na pasta

de banana em polpa, causando a liberação dos grânulos de amido e permitindo sua recuperação por filtração do resíduo de polpa e sua separação da dispersão aquosa por centrifugação simples.

O procedimento de extração se faz primeiramente triturando de forma mecânica bananas verdes na presença de 1% em peso de solução de bissulfito de sódio a um pH preferencial entre 3,5 a cerca de 5,2 e à temperatura ambiente, proporcionando condições ótimas para ativação da poligalacturonase natural e outras enzimas que hidrolisam ativamente as paredes celulares para abrir as células vegetais e permitir a liberação eficaz dos grânulos de amido. Após cerca de 4 horas de maceração, a polpa é peneirada para remover a fibra no meio aquoso e o filtrado é então centrifugado para obter amido de banana granular com muito bom rendimento (WHISTLER, 1998).

### **3.4 Produção de filmes**

A cristalinidade dos filmes de amido é influenciada pela razão entre amilose e amilopectina, o grau de ramificação e o comprimento das cadeias externas da amilopectina, a fonte botânica do amido, as condições operacionais da secagem (como temperatura) e o teor de umidade final das amostras (PELLISSARI et al., 2013).

Nas aplicações de amido como filme, aqueles com alto teor de amilose apresentam maior temperatura na transição vítrea, resistência à tensão, maior módulo de elasticidade e menor alongação à rotura que nos filmes com baixo teor de amilose (OROPEZA; MONTES; PADRÓN, 2016). Ao respeito deste fenômeno, a cristalinidade do grânulo de amido depende muito da molécula de amilopectina, pois a amilose, embora apresente uma estrutura linear, conforma uma hélice que dificulta sua associação regular com outras cadeias (CORRADINI et al., 2007).

O padrão de distribuição do comprimento da cadeia unitária na estrutura interna afeta as propriedades térmicas e o perfil de retrogradação dos amidos. Filmes com maiores quantidades de amilose geralmente possuem melhores características de formação de filme, incluindo resistência mecânica, alongamento e propriedades de barreira a gases (THAKUR et al., 2019).

A presença de grupos hidroxila atribui uma natureza altamente hidrofílica ao amido; porém, em água fria, as fortes ligações de hidrogênio mantêm as cadeias de amido unidas. Entretanto, na presença de água e aquecimento, componentes mais solúveis como a amilose dissociam-se e difundem-se para fora do grânulo, com o qual a água é

incorporada na estrutura do grânulo: este processo é conhecido como gelatinização do amido (CORRADINI et al., 2007).

Mas, a temperatura da transição de gelatinização é independente do teor de água. No calorímetro diferencial de varredura (DSC pelas suas siglas em inglês), observou-se que o espaçamento lamelar e a distância entre hélices diminuíram com o aumento do teor de amido para concentrações de amido entre aproximadamente 65% e 75% em peso, enquanto a distância entre hélices continuou diminuindo com a desidratação adicional (CARLSTEDT et al., 2015).

Esta reticulação é comumente empregada para obter propriedades aprimoradas do amido. Os amidos com maior número de ligações cruzadas exibem capacidade de absorção de água aprimorada e mantêm viscosidade e textura constantes. Isso os torna desejáveis para viscosidade máxima e estabilização ideal da água (SHAH et al., 2016). Ao invés da reticulação, a retrogradação é um processo no qual as cadeias desagregadas de amilose e amilopectina no amido gelatinizado se associam novamente para formar estruturas organizadas e cristalinas (WANG et al., 2015).

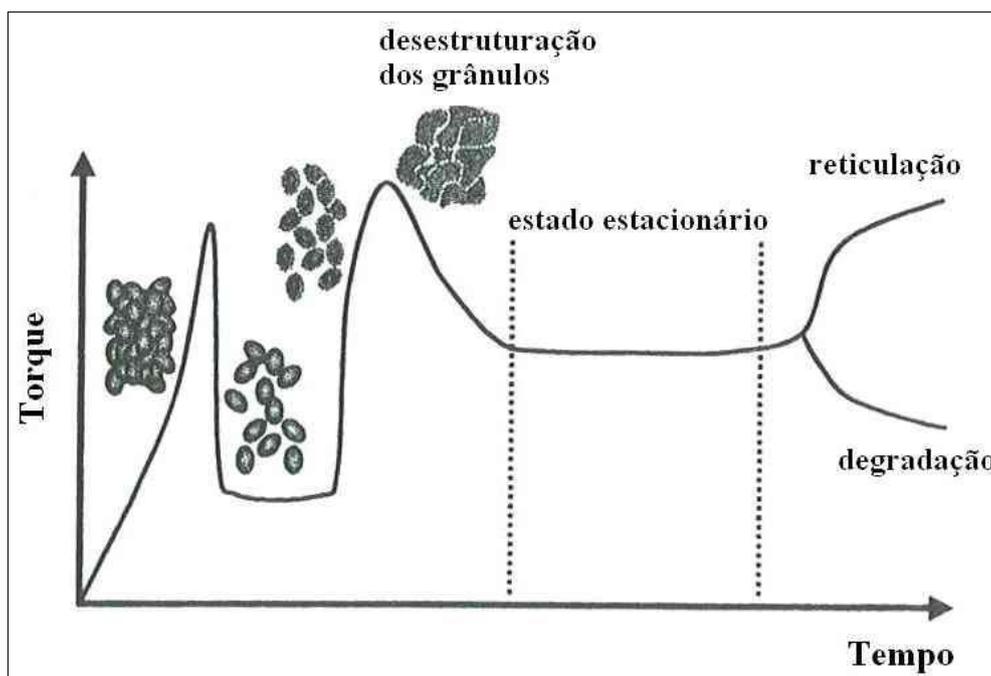
Este duplo comportamento foi verificado por Corradini et al. (2007) em um estudo sobre o comportamento do torque do amido termoplástico onde o primeiro pico ocorre ao carregar o material que vai ser transformado, correspondendo ao aumento da resistência à livre rotação dos rotores. Quando esta resistência é superada, o torque necessário para que os rotores possam girar diminui e atinge rapidamente um estado estacionário. O torque aumenta rapidamente devido ao processo de fusão (ou amolecimento) do material e logo é atingido um novo estado estacionário, podendo ocorrer a diminuição do torque, indicando a degradação ou aumento do torque, indicando reticulação do material. Na prática a diferença de tempo entre o primeiro e o segundo estágio é pequena e raramente observada, como se ilustra na Figura 3.

Assim, a 95 °C, o poder de dilatação e a solubilidade do amido estão na faixa de 30,1-35,3 e 16,3-21,7%, respectivamente; o amido de banana exibe aumentos rápidos em poder de expansão (de 2,1 a 35,3) e solubilidade (de 0,14 a 21,7%) dentro da faixa de temperatura 65-95 °C (ZHANG, P. et al., 2005).

Uma análise termogravimétrica (TGA) do amido de banana foi feita por Aht-Ong, Charoenkongthum (2002), na qual a perda de peso inicial começou aproximadamente em 50 °C e atingiu um patamar de peso constante após perder 6% do seu peso inicial. Essa perda de peso corresponde à perda do teor de umidade do amido de banana. A perda de peso ocorreu aproximadamente a 315 °C. Nessa temperatura, o amido

da banana começou a se degradar, o que foi definido como a temperatura de degradação do amido da banana. Menos de 2% de resíduo foi deixado a 600 °C. Ao respeito da temperatura de gelatinização, Aht-Ong, Charoenkongthum (2002) obtiveram a faixa de temperatura a partir de DSC, a qual foi reportada entre 72–78 °C.

Figura 3. Variação típica do torque da amostra em função do tempo de mistura em um misturador de câmara interna.



Fonte: Corradini et al. (2007)

### 3.5 Aplicações do filme de amido

O filme de amido pode ser empregado como embalagem para frutas e hortaliças que estão expostas à deterioração progressiva imediatamente após a colheita e apresentam um mínimo de processamento (por exemplo manejo, desinfecção, embalagem e/ou distribuição) (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010), pois os filmes baseados em polissacarídeos, como o amido, são eficazes barreiras contra a troca gasosa e de aroma sob condições de baixa umidade relativa; porém a sua hidrofobicidade resulta numa pobre barreira contra a água e confere certa fragilidade causada por altas forças moleculares (ORSUWAN; SOTHORNVIT, 2017; ZAMUDIO-FLORES et al., 2009).

As propriedades pobres de barreira ao vapor de água que estes materiais apresentam em relação aos tradicionais podem ser resolvidas, por exemplo, analisando a

compatibilidade entre o filme e o alimento a ser embalado. Assim, alguns desses filmes otimizados já são comercializados para produtos alimentícios, como filmes de amido de milho usados como barreira contra gordura em produtos de confeitaria ou filmes de amido de milho, batata e trigo que são empregados comercialmente em sacos de lixo e outras aplicações. No futuro, os filmes ativos deverão ter amplo campo de atuação pois entre as funções que deverão desempenhar destacam-se as de controle da entrada de oxigênio em alimentos naturalmente oxidáveis, a retenção de aditivos, o sequestro de etileno, a ação antimicrobiana, etc. (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

### **3.6 Influência de plastificantes**

O estudo das propriedades mecânicas em diferentes filmes de amido revelou que o fenômeno da recristalização faz os filmes mais rígidos e menos elásticos. Isto é possível de solucionar pela adição de outros polímeros na matriz de amido ou outros compostos funcionais. Estas mudanças fazem com que se melhorem as propriedades mecânicas, propriedades de barreira e funcionalidade para empacotar alimentos; porém, existe uma grande variação das propriedades físico-químicas dependendo dos compostos adicionados à mistura (JIMÉNEZ et al., 2012).

As matrizes sem plastificante geralmente são quebradiças e rígidas devido às fortes interações entre as cadeias de polímero que canalizam, levando à formação de agregados e podem ser incompatíveis com superfícies irregulares, como a de algumas frutas. A incorporação de plastificantes pode resolver esse problema, melhorando a flexibilidade do revestimento. No entanto, a razão plastificante / polímero deve ser otimizada, uma vez que altas concentrações de plastificante reduzem as propriedades de barreira e podem causar segregação da matriz (VERSINO et al., 2016).

Alguns testes foram feitos sobre o amido para melhorar as propriedades mecânicas, térmicas e funcionais do produto final (filme). Sobre as propriedades térmicas (determinadas usando DSC) em amostras com misturas de sorbitol e glicerol, mostraram que as temperaturas iniciais dos filmes plastificados com sorbitol eram significativamente mais baixas do que as dos filmes plastificados com glicerol (ABDORREZA; CHENG; KARIM, 2011).

Soto, Oliva (2012) mostraram que adição de ácido cítrico em películas de amido leva a uma diminuição na permeabilidade ao vapor de água porque os grupos hidroxilo (hidrófilos) são substituídos pelos grupos éster (hidrófobos). Oropeza, Montes,

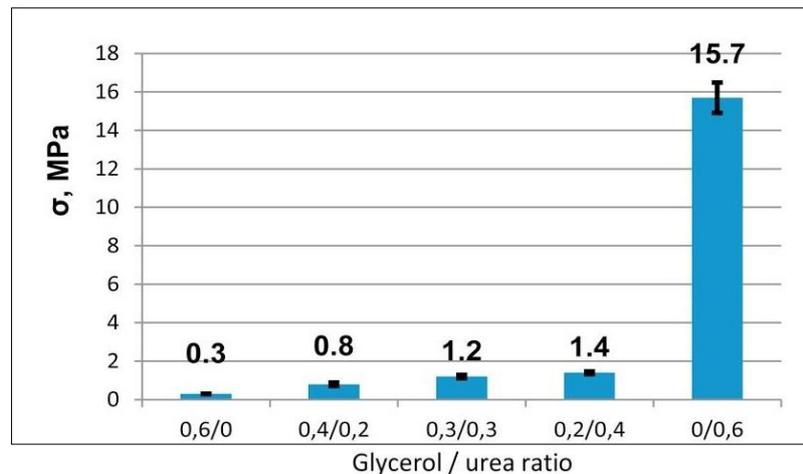
Padrón (2016), numa revisão sobre as propriedades de alguns ácidos solventes sobre a reologia das soluções formadoras de películas, onde o ácido acético melhorou a resistência mecânica, o ácido láctico deu um acréscimo na flexibilidade e o ácido málico produziu uma maior barreira ao vapor de água.

A influência do conteúdo de glicerol na aquisição de boas propriedades mecânicas pode comprometer as vezes o seu rendimento. Estudou-se os efeitos de este plastificante em amido de trigo (25% de amilose) em proporções de 0,3:1 e 0,5:1 glicerol:amido. A resistência à tensão decresceu de  $3,29 \text{ MPa} \pm 0,79 \text{ MPa}$  para  $2,10 \text{ MPa} \pm 0,76 \text{ MPa}$ . O módulo de Young também diminuiu, de  $0,12 \text{ MPa} \pm 0,05 \text{ MPa}$  para  $0,10 \text{ MPa} \pm 0,09 \text{ MPa}$ . Esta redução é explicada pelo fato de que quando o plastificante é incorporado à matriz de amido, reduz a afinidade intramolecular entre as cadeias de amido formando ligações de hidrogênio entre o plastificante e as moléculas de amido; assim, a matriz do filme passa a ser menos densa, facilitando os movimentos das cadeias de amido e conferindo maior flexibilidade. As diferenças no estudo não são totalmente significativas, porém é fato que maiores teores de glicerol estarão menos tendentes a absorber umidade, reduzir-se-ia a viscosidade e acrescentaria a difusividade de gases e solutos mais pequenos (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2018).

Em um estúdio com amido de milho nativo Meritena 100 utilizado como base do biopolímero, foram utilizadas medidas reológicas como padrão crítico que providenciasse informação importante sobre as temperaturas exatas da transição da mistura do amido e o plastificante (sendo ureia e glicerol) da fase de dispersão à fase de gel. A resistência à tensão do amido termoplástico apresentou melhores resultados em aquelas amostras que foram plastificadas com ureia do que com glicerol ou uma combinação dos dois como mostrado na Figura 4. Assim também, a temperatura de transição vítrea do amido plastificado com ureia, determinado por análise dinâmico, foi maior do que aquelas amostras plastificadas com glicerol (IVANIČ et al., 2017).

Finalmente, em um estúdio sobre a transformação da estrutura dos cristais de amido plastificado com ureia e glicerol, a entalpia de gelatinização, calculada por DSC, indicou que a mistura de glicerol e ureia parece melhor plastificar o amido do que apenas o glicerol. A difração por raio X (DRX) foi utilizada para identificar as alterações na estrutura cristalina do amido nativo após o processamento da extrusão. A morfologia observada pela microscopia eletrônica de varredura foi compatível com a presença de cristais residuais e recristalização, conforme sugerido pela análise de DRX (GAMARANO et al., 2019).

Figura 4. Resistência à tensão do amido termoplástico obtido do milho nativo Meritena 100 e plastificado com uma mistura de glicerol e ureia



Fonte: Ivanič et al. (2017)

### 3.7 Tratamento com plasma frio de barreira dielétrica (DBD)

O termo “plasma” foi introduzido por Irving Langmuir em meados da década de 1920. Dito tratamento é um procedimento físico que induz alterações químicas dentro do produto ao qual é aplicado. É um método adequado para processar materiais sem gerar resíduos industriais, pelo que se lhe conhece como mais uma tecnologia verde. Uma aplicação notória do plasma é a desinfecção e esterilização para garantir a segurança alimentar e microbiana contra microbiotas, de modo que está agora disponível comercialmente para esses fins (ZHU, 2017).

O plasma é definido como um gás ionizado neutro, constituído por partículas em permanente interação; as partículas incluem fótons, elétrons, íons positivos e negativos, átomos, radicais livres e moléculas excitadas ou não excitadas. Elétrons e fótons são geralmente considerados como espécies “leves” em contraste com os outros definidos como espécies “pesadas”. Consequentemente, o termo "plasma" é considerado para descrever um estado da matéria em que as espécies pesadas são partículas neutras ou ionizadas que resultam de uma transferência energética para um gás. (MOREAU; ORANGE; FEUILLOLEY, 2008).

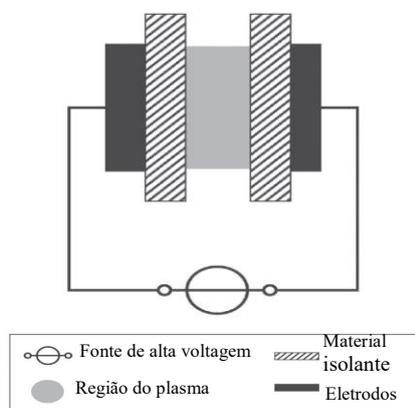
Existem dois tipos de plasma, nomeadamente térmicos e não térmicos, consoante com as condições em que são gerados. O primeiro é gerado em alta pressão ( $\geq 10^5$  Pa) com alta potência (até 50 MW). A temperatura pode ser muito elevada (até 20.000 K). Em contraste, os plasmas não térmicos são produzidos em pressões mais baixas com

muito menos entrada de energia, e por isso são de maior interesse para o processamento de alimentos (ZHU, 2017).

Dentro dos tratamentos não térmicos, encontra-se o plasma chamado de descarga de barreira dielétrica (DBD). O plasma DBD é um dispositivo (Figura 5) que produz descargas elétricas em configurações de eletrodo contendo um material isolante no caminho de descarga. Essa chamada barreira dielétrica é responsável pela operação de plasma autopulsante e, portanto, pela formação de um plasma não-térmico em pressão normal. Recebe também o nome de 'descarga silenciosa', 'descarga de barreira' ou 'descarga de ozonizador'. Foi introduzido pela primeira vez para a geração de ozônio em 1857 e tem outros campos de aplicação como tratamento de superfícies, degradação de moléculas poluentes em gases, bombeamento de lasers de gás e telas de plasma. Desde a década de 1990, eles têm sido explorados para a descontaminação biológica de dispositivos médicos, fluxos de ar e tecidos. Os DBD também são considerados fontes de vento elétrico em sistemas de controle aerodinâmico ou usados em novos dispositivos de detecção analítica (BRANDENBURG, 2017).

Sobre os efeitos do plasma DBD no amido, Bie et al. (2016), ao aplica-lo em amido de milho, reportaram que esse tratamento pode alterar não apenas a superfície do grânulo, mas também as suas estruturas internas; especificamente, houve mudanças no grau relativo de cristalinidade, o qual diminuiu, acompanhado por uma oxidação da cadeia molecular, isto é, a geração de grupos carboxila e a degradação, isto é, redução do peso molecular. Assim, o comportamento reológico mudou de pseudoplástico para newtoniano com diminuição da viscosidade da pasta. Ditos resultados apontam para a utilização do plasma DBD para produzir amido modificado com baixa viscosidade em alta concentração para aplicações alimentícias e não alimentícias.

Figura 5. Esquema do tratamento plasma DBD



Fonte: Brandenburg (2017)

## 4 EXTRAÇÃO E TRATAMENTO COM PLASMA DBD DO AMIDO DE BANANA

### 4.1 Metodologia

#### 4.1.1 Extração do amido de banana e definição do melhor agente de extração

Para a extração do amido de banana, a espécie utilizada foi a variedade Prata (*Musa sapientum* AAB-Prata) não amadurecida (no primeiro estado do climatério ou na primeira tonalidade de verde, pois contém mais amido que a banana amadurecida) e adquirida num mercado local. A polpa da banana foi tirada da casca e triturada com ajuda de um liquidificador Arno Optimix Plus Branco LN27 até deixar uma pasta homogênea que favorecesse o aumento da superfície de contato.

Para preparar a suspensão para extração do amido foi utilizado o protocolo de Santos et al. (2016), no qual se propõem como melhores agentes de extração a água, o ácido ascórbico e o bissulfito de sódio em pequenas concentrações. Foram preparadas quatro amostras, cada uma com 50 gramas de polpa de banana: duas com polpa de banana e bissulfito de sódio à 1% massa/volume (em proporção 1:2 e 1:5 em volume), uma com polpa de banana e água (proporção 1:4 em volume) e uma com polpa de banana e ácido ascórbico à 1% massa/volume (em proporção 1:4 em volume), a fim de determinar qual das suspensões serve melhor ao propósito de extração. Depois de uma hora submetido em agitação, o líquido sobrenadante foi eliminado e o conteúdo sólido foi depositado numa estufa, a qual foi ligada a 60 °C durante 180 minutos para secar o amido.

#### 4.1.2 Otimização das condições de extração com bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ )

Para preparar as amostras do delineamento experimental foi utilizado o protocolo de Whistler (1998) com modificações para determinar qual concentração de bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) (2%, 4% e 6%) e qual a proporção polpa/solução a utilizar (1:1, 1:3 e 1:5). Todas as amostras foram submetidas a espectroscopia de infravermelho

por transformadas de Fourier (FTIR) no espectrómetro Cary 630 FTIR da Agilent Technologies. O espectro foi obtido para bandas entre 4.000 e 700  $\text{cm}^{-1}$ ; concretamente para a análise obtiveram-se as absorvâncias das bandas seguintes: 703, 762, 995, 1.022, 1.045, 1.078, 1.102, 1.150 e 2.900  $\text{cm}^{-1}$ .

Para o cálculo da relação cristalina /amorfo como grau da estrutura ordenada de curto alcance utilizou-se a seguinte relação de Warren, Gidley, Flanagan (2016):

$$\text{Relação cristalina/amorfa (RCA)} = \frac{\text{Absorvância}_{995 \text{ cm}^{-1}}}{\text{Absorvância}_{1022 \text{ cm}^{-1}}} \quad (1)$$

A pasta de banana deixou-se por uma hora sob agitação mecânica numa sob a condição otimizada, (Figura 6). Depois, utilizando uma centrífuga foi separada a fase sólida que contém o amido da fase líquida que contém os compostos solúveis em água. Essa fase sólida foi depositada em uma caixa de Petri para posterior secagem na estufa.

Figura 6. Polpa de banana verde triturada na solução otimizada de extração

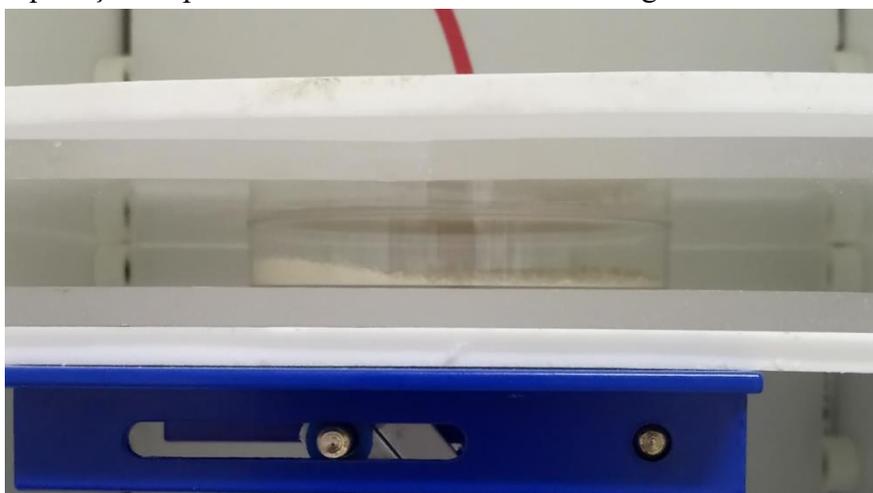


A secagem na estufa aconteceu a 70 °C com renovação de ar por 24 horas para garantir uma total eliminação da umidade. O produto totalmente seco e rígido foi tirado da estufa e triturado utilizando para tais efeitos um moinho de alta potência ao ponto de atingir a forma de farinha de banana. Dita farinha foi armazenada em placas de Petri e recoberta com filme de plástico adesivo para evitar a entrada de ar e a sua oxidação.

#### ***4.1.3 Tratamento com plasma DBD do amido de banana***

Prepararam-se amostras de 5 gramas de amido de banana devidamente separadas e rotuladas em placas de Petri para aplicar plasma frio por descarga de barreira dielétrica (plasma DBD, Figura 7). Os eletrodos são de alumínio com diâmetro de 5 cm, e a distância entre os eletrodos foi de 1,5 cm. As frequências de estudo foram 200, 400, 600, 800 e 1000 Hz em um tempo estimado de 15 minutos e 20 kV de diferencial voltaico. O resultado da aplicação de plasma DBD nas amostras de amido de banana foram depois analisadas na espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (espectroscopia FTIR).

Figura 7. Aplicação de plasma DBD em uma amostra de 5 gramas de amido de banana



#### ***4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do amido de banana***

Com as condições otimizadas, colheram-se uma amostra de amido de banana sem tratamento de plasma e outra amostra selecionada daquelas que sofreram o tratamento com plasma para análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV), equipamento modelo Quanta 450-FEG (FEI) da Central Analítica da UFC. As amostras foram analisadas nas magnitudes de 500, 1000, 2500, 5000, 10.000 e 20.000 vezes o seu tamanho original a fim de caracterizar as mudanças existentes com a aplicação do tratamento de plasma.

## 4.2 Resultados e análise

### 4.2.1 Extração do amido de banana e definição do melhor agente de extração

Na extração de amido de banana fazendo a testagem com diferentes reagentes de extração, apercebeu-se o fenômeno do escurecimento. O mais evidente aconteceu na amostra que continha água, pois quando aumenta a superfície de contato entre o catecol presente na polpa e o agente oxidante da água, se produz esse escurecimento por ação da enzima polifenoloxidase (CHAVES, 2009).

Após a secagem observou-se o escurecimento também na amostra contendo ácido ascórbico. Segundo Da Silva, Lourenzi, Barros (2015), a eficiência do ácido ascórbico é potencializada quando combinado com outros agentes como cloreto de cálcio; assim, na ausência desse sal, a ação inibidora do escurecimento do ácido ascórbico é menos eficaz.

Diferentemente do ácido ascórbico, o amido extraído com bissulfito de sódio não sofreu escurecimento na polpa, como é apresentado na Figura 8, fato que dá razão da escolha de bissulfito de sódio como agente de extração porque proporciona condições ideais para a ativação principalmente da enzima poligalacturonase natural que hidrolisa ativamente as paredes celulares vegetais da polpa de banana para abri-las e permitir a liberação eficaz dos grânulos de amido (WHISTLER, 1998).

Figura 8. Resultado da extração de amido de banana : reagentes. Da esquerda à direita: bissulfito de sódio (1:2), bissulfito de sódio (1:5), água (1:4) e ácido ascórbico (1:4).



#### 4.2.2. Otimização das condições de extração com bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ )

A aplicação da espectroscopia FTIR deu como resultado os valores de absorvância da Tabela 3, onde se apresentam as bandas de interesse. Embora não exista uma relação quantitativa sistematicamente definida entre as características espectrais do FTIR e as medidas estruturais do amido, utiliza-se a espectroscopia FTIR como uma metodologia rápida e não destrutiva das amostras (WARREN; GIDLEY; FLANAGAN, 2016).

Tabela 3. Absorbâncias nos espectros de interesse na extração com  $\text{NaHSO}_3$

Amostras (Proporção de polpa/solução, concentração da solução de $\text{NaHSO}_3$ )	Região de interesse ( $\text{cm}^{-1}$ )								
	703	762	995	1022	1045	1078	1102	1150	2900
1:1, 2%	0,372	0,312	0,666	0,647	0,546	0,436	0,323	0,258	0,149
1:1, 4%	0,379	0,317	0,606	0,648	0,556	0,446	0,335	0,264	0,143
1:1, 6%	0,355	0,301	0,626	0,639	0,566	0,464	0,365	0,271	0,135
1:3, 2%	0,166	0,144	0,325	0,283	0,233	0,189	0,140	0,115	0,071
1:3, 4%	0,274	0,236	0,580	0,488	0,405	0,339	0,262	0,220	0,115
1:3, 6%	0,335	0,281	0,600	0,551	0,490	0,429	0,376	0,318	0,121
1:5, 2%	0,230	0,196	0,464	0,391	0,314	0,262	0,195	0,161	0,096
1:5, 4%	0,297	0,253	0,540	0,500	0,445	0,385	0,325	0,251	0,114
1:5, 6%	0,261	0,222	0,550	0,473	0,410	0,369	0,330	0,259	0,100

As bandas largas características em  $3392\text{--}3416\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração do alongamento O-H devido aos grupos hidroxila ligados por hidrogênio pela presença de moléculas de água; as bandas largas entre  $2930\text{--}2931\text{ cm}^{-1}$  se devem à deformação C-H da unidade de glicose (KARWASRA; GILL; KAUR, 2017). Próximo a esse intervalo, as bandas próximas a  $2900\text{ cm}^{-1}$  são sensíveis a mudanças na estrutura ordenada do amido (WANG et al., 2016).

A vibração do alongamento C–O (associada ao alongamento C–O do anel anidro-glicose) é possível de identificar pelos picos mostrados nas bandas próximas a  $1150\text{ cm}^{-1}$  (KARWASRA; GILL; KAUR, 2017). Em outros carboidratos poliméricos semelhantes ao amido, como a maltodextrina, bandas próximas a  $1023\text{ cm}^{-1}$ ,  $1080\text{ cm}^{-1}$ ,  $1102\text{ cm}^{-1}$  e  $1155\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao alongamento dos enlaces C–O e às vibrações produzidas pela flexão do enlace C–O–H (SMRČKOVÁ et al., 2013).

Os picos em torno de  $1015\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos aos enlaces C–O de C–O–C no polissacarídeo, responsáveis das uniões  $\alpha$ -(1,6) glicosídea; já o pico próximo a  $930\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à vibração esquelética da ligação  $\alpha$ -(1,4) glicosídea e o pico próximo a  $860\text{ cm}^{-1}$  às deformações C–H e H–C–H (KARWASRA, GILL, & KAUR, 2017). Outros picos das bandas próximas a  $703\text{ cm}^{-1}$  e  $762\text{ cm}^{-1}$  surgem das vibrações esqueléticas do anel piranóide (KARWASRA; GILL; KAUR, 2017; SMRČKOVÁ et al., 2013).

Contudo, múltiplos autores (CHEN et al., 2020; FONTES et al., 2017; KARWASRA; GILL; KAUR, 2017; LOPEZ-RUBIO et al., 2008; SEVENOU et al., 2002; WANG et al., 2016; WARREN; GIDLEY; FLANAGAN, 2016) tem dado maior peso no estudo das estruturas ordenadas de curto alcance e/ou da relação amorfo-cristalina presentes no amido às taxas de absorvância de  $1047\text{ cm}^{-1}$  ou  $1045\text{ cm}^{-1}$  (predominando esse último),  $1022\text{ cm}^{-1}$  e regiões próximas a  $1000\text{ cm}^{-1}$  ou  $995\text{ cm}^{-1}$  (predominando esse último). Concretamente utilizam-se as razões das absorvâncias nos pontos  $1045/1022\text{ cm}^{-1}$  e  $995/1022\text{ cm}^{-1}$  como índices da ordem de curto alcance das duplas hélices (WANG et al., 2016).

Embora existam modos bastante acoplados na região por conta dos alongamentos dos enlaces C–C, C–O, C–H e a curvatura C–O–H, é muito difícil atribuir bandas de forma inequívoca, porém a banda em  $1022\text{ cm}^{-1}$  foi correlacionada em trabalhos anteriores com modos vibracionais dentro da fase amorfa do amido, visto que esta banda diminuiu com o aumento da cristalinidade. Por outro lado, amostras de amido com alto grau de ordem foram caracterizadas por dois modos principais em  $1047$  e  $995\text{ cm}^{-1}$  (LOPEZ-RUBIO et al., 2008; WARREN; GIDLEY; FLANAGAN, 2016). Baseado nisso, Wang et al. (2016) indicam que a razão de absorvâncias nas bandas  $1047/1022\text{ cm}^{-1}$  é usada como uma medida da quantidade de estrutura ordenada no amido.

Todavia, Warren et al. reportaram em 2013 que o deslocamento da posição do pico de  $995\text{ cm}^{-1}$  para  $1022\text{ cm}^{-1}$  é a variação mais dramática no espectro como resultado de mudanças na estrutura ordenada, muito mais do que aquelas em  $1045\text{ cm}^{-1}$  porque quando o amido nativo (e, portanto, ordenado) em excesso de água enfrenta-se a um

tratamento hidrotérmico passa para uma forma amorfa. Assim, Chen et al. (2020) indicam que qualquer diminuição da taxa de absorvância em  $995/1022\text{ cm}^{-1}$  representa o declínio da ordem da estrutura do amido.

Para determinar a escolha da concentração da solução de  $\text{NaHSO}_3$  e a proporção a utilizar na extração do amido foi utilizada a relação cristalina/amorfa (RCA) da equação (1) para determinar aqueles amidos que apresentam uma estrutura ordenada, pois a essa característica permite estudar mais facilmente as mudanças que acontecem no filme final.

Assim, segundo a relação de Warren, Gidley, Flanagan et al. (2016), escolheu-se para extração do amido de banana a concentração em proporção 1:3 entre polpa de banana/solução de bissulfito de sódio ao 4% massa/volume por apresentar o maior valor na RCA como condição desejada (Tabela 4). Essa extração permite, segundo Whistler (1998), condições ótimas para a ação da poligalacturonase própria da banana na hidrólise das paredes celulares para a liberação eficaz dos grânulos de amido e, como visto anteriormente, também ajuda a diminuir o qualquer avanço do escurecimento enzimático.

Tabela 4. RCA da extração com  $\text{NaHSO}_3$

Proporção da extração (polpa/solução de $\text{NaHSO}_3$ )	Concentração da solução com $\text{NaHSO}_3$		
	2%	4%	6%
1:1	1,029	0,935	0,980
1:3	1,148	1,189	1,089
1:5	1,187	1,080	1,163

Uma vez otimizada a condição da extração na proporção 1:3 entre polpa de banana/solução de bissulfito de sódio ao 4% massa/volume, fizeram-se produções de amido de banana com um rendimento médio de  $24,35\% \pm 0,10\%$  com respeito à quantidade inicial de polpa de banana.

Este rendimento é considerado ótimo se comparado com o resultado médio de Borges et al. (2010), considerado em 22, 23%. Whistler (1998) reportou na patente N° US005797985A um rendimento de 20,1% com banana verde de um atacado comercial sem especificar a espécie.

### 4.2.3 Tratamento com plasma DBD do amido de banana

O tratamento com plasma frio de barreira dielétrica (DBD) aplicou-se sobre as amostras de amido moído como vê-se na Figura 9. As mudanças externas no aspecto e configuração do amido nas diferentes frequências às que foram expostos foi possível determiná-las na análise de espectroscopia por FTIR e na microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 9. Amostras de 5 gramas de amido cada com tratamento plasma DBD a 200, 400, 600, 800 e 1.000 Hz por 15 minutos a 20 kV.



Uma vez que as amostras de amido foram tratadas no plasma DBD durante 15 minutos e 20 kV, selecionou-se a amostra que foi exposta a 400 Hz de frequência. (Tabela 5) pelo critério utilizado por Warren, Gidley, Flanagan et al. (2016) e Chen et al. (2020) Observa-se, primeiramente que sob essa frequência, há um aumento de 3% na relação cristalino/amorfo (Figura 10) o que sugere um aumento de cristalinidade nas camadas superficiais do amido por decomposição parcial dessas camadas externas.

Segundo Yan et al. (2019), as cadeias laterais de amilopectina presentes nos grânulos de amido cristalino têm estruturas ordenadas de dupla hélice que o tratamento DBD quebra e produz muitos fragmentos de amido menores, que tendem a manter estruturas ordenadas que aumentam a cristalinidade de curto alcance das camadas

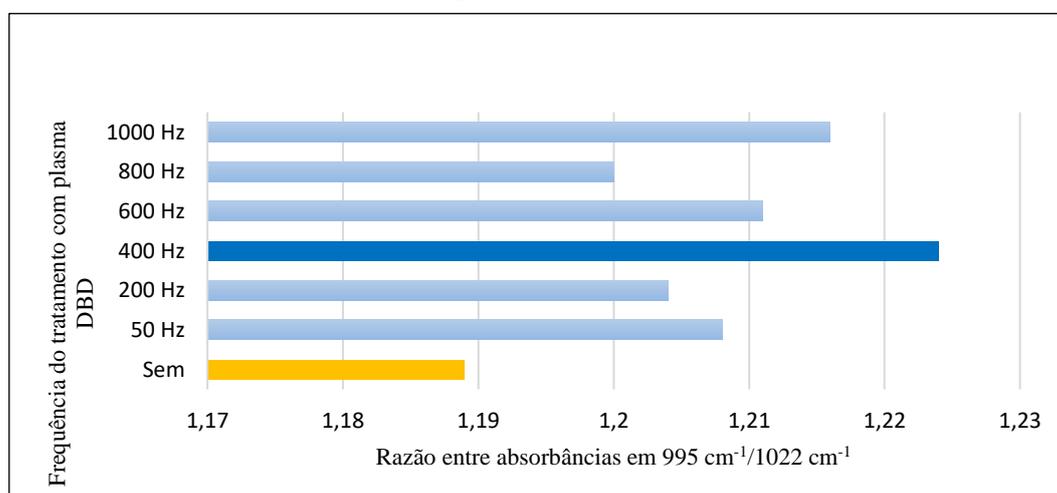
superficiais dos grânulos de amido. Esse fenômeno dá-se também porque o tratamento plasma afeta a água presente em todas as estruturas do amido, concretamente, a água livre nas lamelas amorfas, o qual transforma o amido lamelar amorfo em lamelas semicristalinas, dando como resultado um aumento na espessura das lamelas cristalinas (ZHANG, B. et al., 2015).

Analisou-se também o pico em torno à região de  $930\text{ cm}^{-1}$ , responsável pela detecção das vibrações esqueléticas das ligações glicosídeas  $\alpha$ -(1,4) (KARWASRA, GILL, & KAUR, 2017), que são características em maior magnitude da molécula de amilose do que da amilopectina. Logo que tratado com plasma na frequência de 400 Hz apresentou o maior valor de absorvância na região de  $930\text{ cm}^{-1}$  (Tabela 5), o que confirma a escolha de estas condições para o tratamento plasma DBD.

Tabela 5. Absorvância de amidos tratados com plasma DBD nas frequências de 50, 200, 400, 600, 800 e 1.000 Hz em regiões especiais de interesse do espectro

Amostras (Frequência do tratamento de plasma DBD)	Região ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	995	1022	930
50 Hz	0,349	0,289	0,166
200 Hz	0,353	0,293	0,163
400 Hz	0,403	0,329	0,181
600 Hz	0,363	0,300	0,165
800 Hz	0,351	0,293	0,164
1000 Hz	0,357	0,293	0,168

Figura 10. Razão entre as absorvâncias em  $995\text{ cm}^{-1}/1022\text{ cm}^{-1}$  dos tratamentos com plasma DBD



#### **4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para amido de banana**

As amostras submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura foram de amido de banana extraído na condição otimizada: uma amostra sem tratamento de plasma e outra amostra tratada com plasma DBD na frequência de 400 Hz.

Ao respeito das amostras não tratadas com plasma DBD, na magnitude de 500x, aprecia-se formas relativamente lisas com tamanhos uniformes nos grânulos (Figura 11). Em uma maior aproximação (magnitudes 1.000, 2.500 e 5.000x), aprecia-se que a maioria deles apresenta formas ovais com impurezas que permanecem nos grânulos do amido (Figura 13) e, em detalhe (magnitudes 10.000 e 20.000x), aprecia-se que as impurezas que são abundantes, não tem formas definidas, mas amorfas formando figuras irregulares (Figura 15).

Na amostra de amido de banana tratada com plasma a 400 Hz de frequência (Figura 12), na magnitude de 500x, apresenta-se uma superfície rugosa nos grânulos de amido, superior àquela não tratada com plasma. Mais em aproximação (magnitudes 1.000, 2.500 e 5.000x), apreciam-se rachaduras e formas cristalizadas na superfície (Figura 14) que, avistados mais de perto (magnitudes 10.000 e 20.000x), tem formas muito mais regulares ou semicristalinas em torno dos grânulos maiores, os quais apresentam estruturas trincadas (Figura 16).

Resultados semelhantes foram reportados por Yan et al. (2019) com amido de banana da espécie *Musa paradisiaca* L. sob tratamento com plasma DBD, por Wu, Sun, Chau (2018) com amido de banana verde da espécie *Pei Chiao* com aplicação de descarga elétrica de corona e por Thirumdas et al. (2017) com amido de arroz no plasma reator tipo redoma (plasma frio). Essa semelhança deve-se a que o plasma pode induzir a formação de fissuras, cavidades e depósitos minúsculos nas superfícies dos grânulos de amido, que não são considerados danos de grande entidade (ZHU, 2017).

Todavia, esses danos aparentes são os responsáveis de fazer com que os grânulos de amido de banana se tornem mais suscetíveis a sistemas de reação em fase aquosa (como na fase filmogênica), devido ao acesso mais fácil de espécies reativas, mecanismo que é considerado positivo pelas mudanças nos comportamentos da solubilidade e a colagem das estruturas do amido (YAN et al., 2019).

Figura 11. MEV na magnitude 500x para amido de banana sem tratamento plasma



Figura 12. MEV na magnitude 500x para amido de banana com tratamento plasma DBD na frequência de 400 Hz

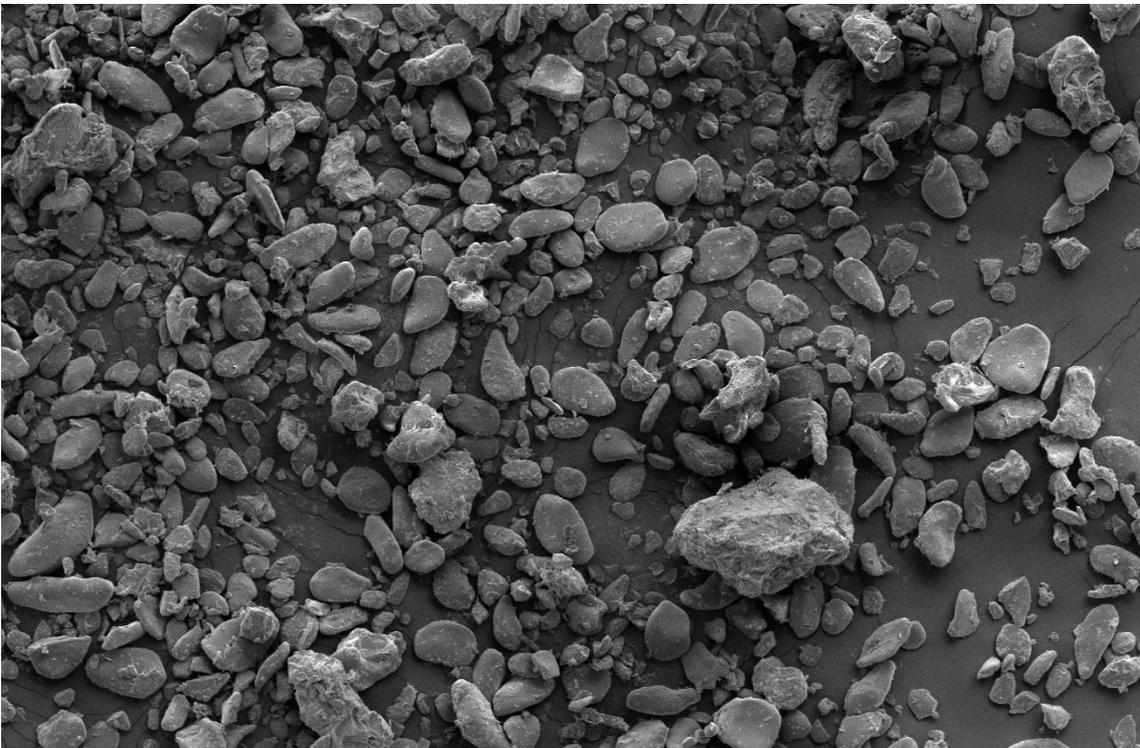


Figura 13. MEV para amido de banana sem tratamento plasma nas magnitudes 1.000x (A) 2.500x (B) e 5.000x (C)

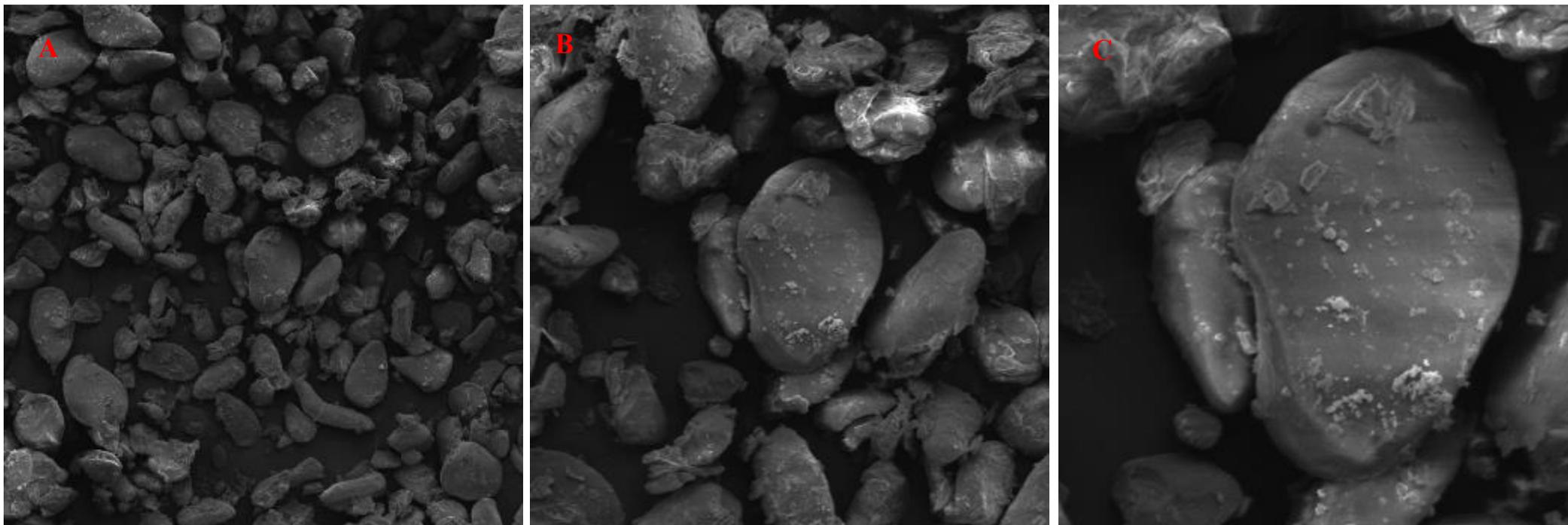


Figura 14. MEV para amido de banana tratado com plasma DBD a 400 Hz nas magnitudes 1.000x (A) 2.500x (B) e 5.000x (C)

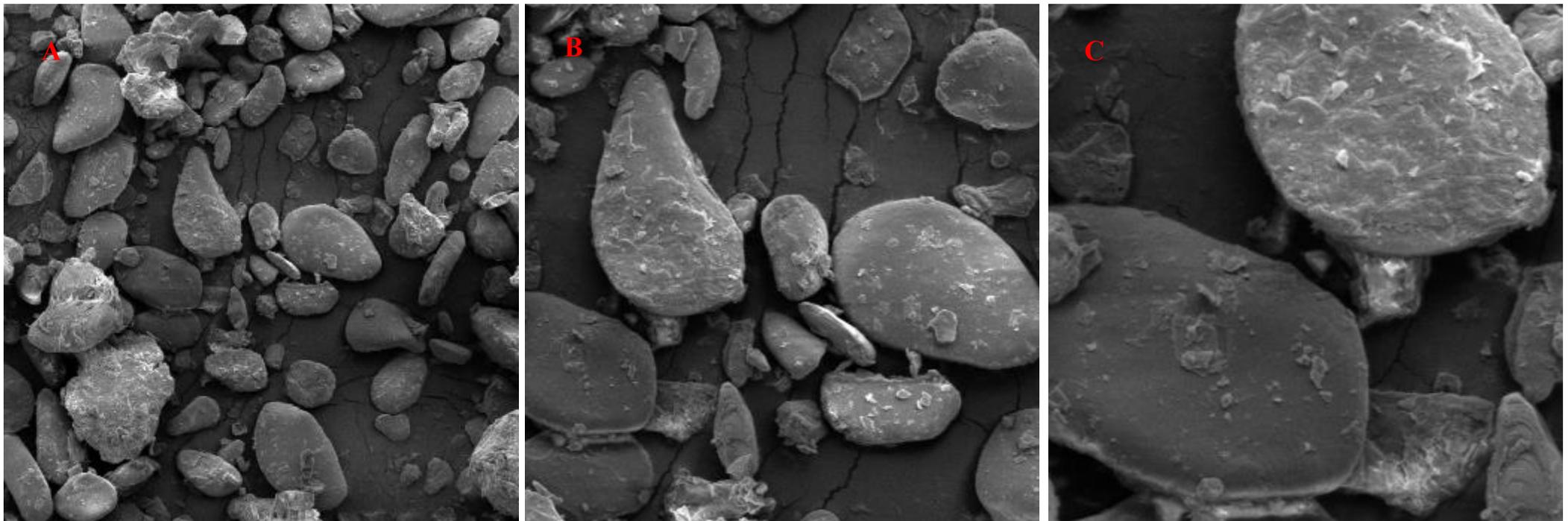


Figura 15. MEV para amido de banana sem tratamento plasma nas magnitudes 10.000x (A) e 20.000x (B)

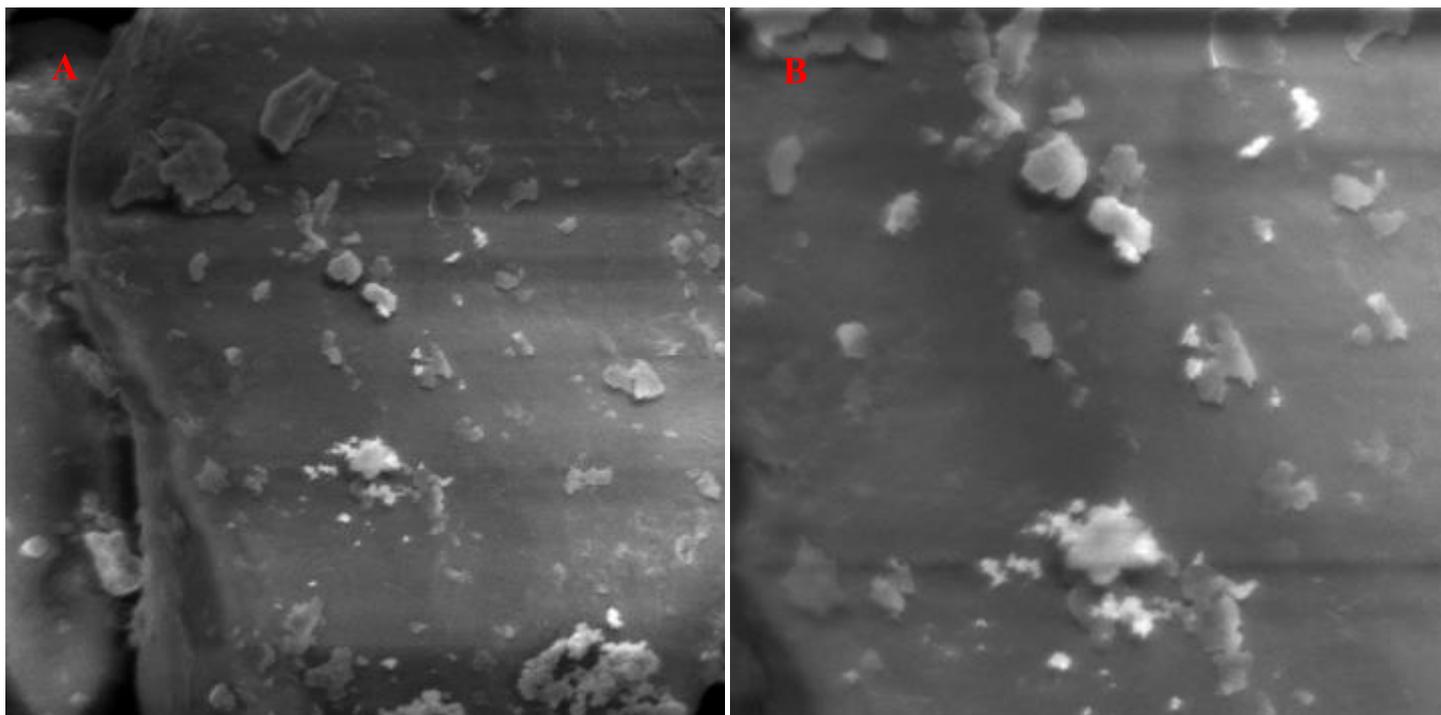
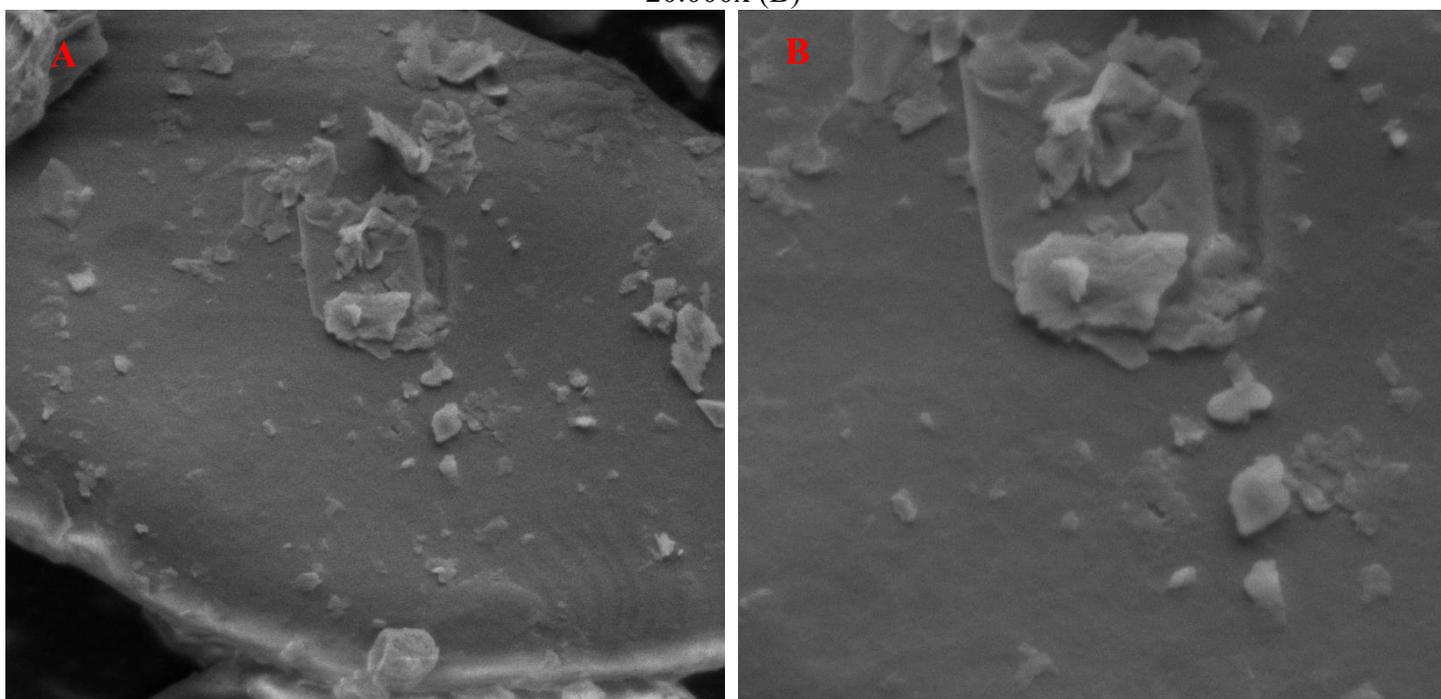


Figura 16. MEV para amido de banana tratado com plasma DBD a 400 Hz nas magnitudes 10.000x (A) e 20.000x (B)



## 5 OBTENÇÃO DOS FILMES DE AMIDO DE BANANA E TRATAMENTO COM PLASMA DBD

### 5.1 Metodologia

#### 5.1.1 Obtenção de filmes de amido de banana

Para a formação de filmes de amido de banana, seguiu-se o método de casting sugerido por Pelissari et al. (2013) e Sartori, Menegalli (2016), com modificações.

Primeiramente homogeneizaram-se 5 gramas de amido de banana em um beaker de 600 mL com 100 mL de água destilada; o beaker contendo a solução foi colocado numa chapa térmica até atingir os 95 °C com agitação mecânica. Manteve-se nessa temperatura por 30 minutos a fim de procurar a formação da solução formadora de filme ou solução filmogênica. A seguir, baixou-se a temperatura até 60 °C e verteram-se 1,25 gramas de glicerina (glicerol) (proporção em massa de glicerina/amido de 1:4) e se agitou mecanicamente por 15 minutos. Depois utilizou-se o homogeneizador Ultra-Turrax por 15 minutos a 10.000 rpm e logo a solução foi colocada num banho ultrassônico por 30 minutos para eliminar as bolhas produzidas nos processos anteriores.

Finalmente, a solução filmogênica foi depositada em placas de Petri em porções de 15 mL cada uma e espalhadas por toda a superfície plana das placas (Figura 17). Deixou-se repousar por 72 horas para garantir uma secagem ao ar livre. Depois desse período, foram colocadas na estufa de renovação de ar por 40 minutos a 45 °C. No término, retiraram-se da estufa e conservaram-se em sacolas sem umidade nem contato com o ar.

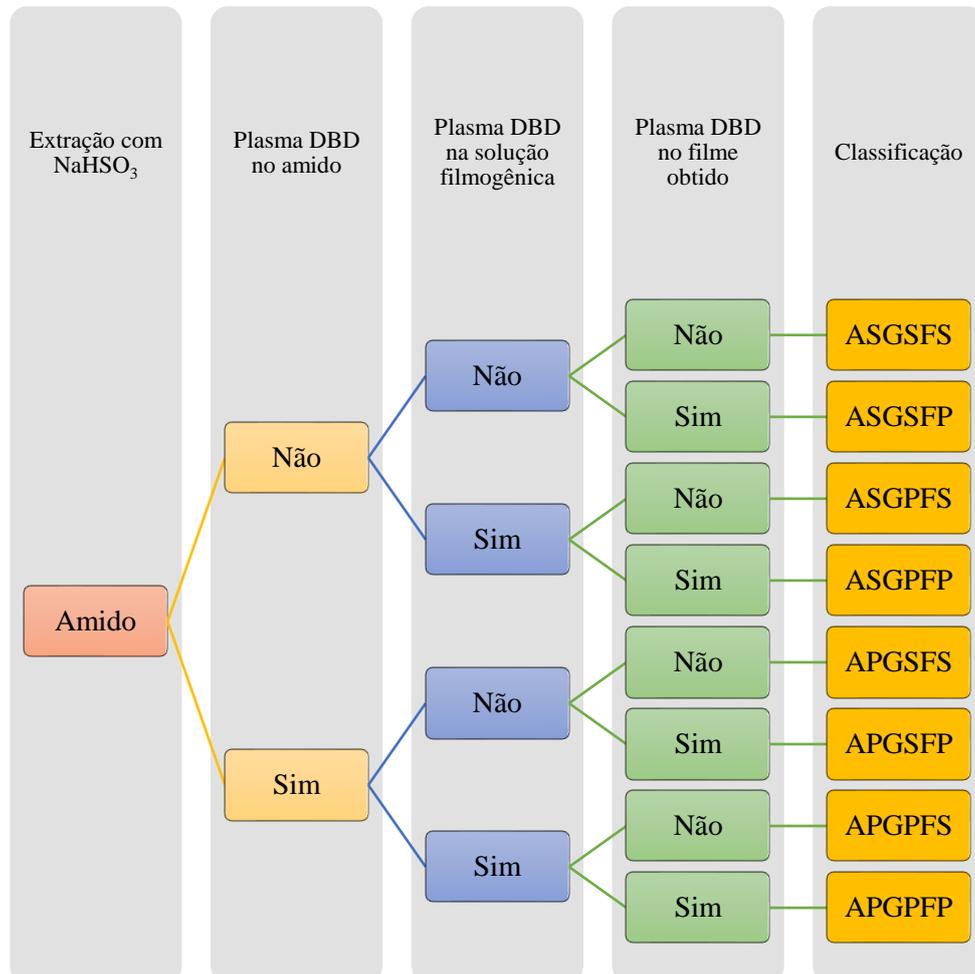
Figura 17. Solução filmogênica depositada em placas de Petri



### 5.1.2 Tratamento com plasma e espectroscopia FTIR para filmes de amido de banana

Para analisar os efeitos do plasma sobre a produção de filmes, realizou-se um tratamento plasma DBD a 400 Hz de frequência por 15 minutos a 20 kV em três fases do processo de produção de filmes (delineamento experimental fatorial  $2^k$ , com  $k = 3$ ): 1) no amido obtido na extração com bissulfito de sódio (como descrito no capítulo 4), 2) na solução filmogênica e 3) no filme obtido ao final do processo. Para estudar os efeitos associados e isolados dessa aplicação, prepararam-se tantas amostras quanto variantes no processo de obtenção dos filmes de amido, identificando-se assim: ASGSFS, ASGSFP, ASGPFS, ASGPFP, APGSFS, APGSFP, APGPFS, APGPFP onde A simboliza o amido, G a solução filmogênica, F o filme obtido após secagem; a S indica que naquela fase não foi aplicado o tratamento de plasma e P corresponde àquelas com tratamento de plasma (Figura 18).

Figura 18. Esquema da classificação dos filmes obtidos após os tratamentos com plasma DBD a 400 Hz e 20kV por 15 minutos no amido, na solução filmogênica e no filme



A análise por espectroscopia FTIR para os oito tipos de filmes foi realizada em triplicata no espectrômetro Cary 630 FTIR da Agilent Technologies e obtiveram-se os valores da absorvância nas regiões de interesse de forma similar à feita no amido de banana submetido ao tratamento plasma DBD da seção anterior.

### ***5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para filmes de amido de banana***

Similar à microscopia das amostras de amido, foi utilizado o equipamento modelo Quanta 450-FEG (FEI) da Central Analítica da UFC para realizar a microscopia eletrônica de varredura nos oito tipos de filmes descritos. As amostras, de tamanho 1 cm por 1 cm foram analisadas nas magnitudes de 500, 1.000, 2.500, 5.000, 10.000 e 20.000 vezes o tamanho original para regiões superficialmente lisas dos filmes e nas magnitudes 1.000, 5.000 e 10.000 para superfícies com trincas ou rachaduras, a fim de caracterizar as variações entre ditas regiões e entre os diferentes tratamentos aplicados aos filmes.

### ***5.1.4 Teste de umidade***

O teste de umidade foi aplicado em triplicata para todos os tipos de filmes produzidos segundo Leon-Bejarano, Ovando-Martínez, Simsek (2020), com variações. O teste consistiu em preparar as amostras recortando os filmes de amido em quadrados de 5 cm por 5 cm e colocando-os em placas de Petri na estufa a uma temperatura de 105 °C com renovação de ar. As placas contendo os filmes são pesadas a cada 30 minutos até atingir um peso definitivo com o qual se garante a maior eliminação da água presente no filme de amido de banana. As massas inicial e final são relacionadas para obter a porcentagem de umidade, como se segue na equação matemática utilizada:

$$H (\%) = \frac{\text{Massa inicial da amostra} - \text{Massa final da amostra}}{\text{Massa inicial da amostra}} * 100\% \quad (2)$$

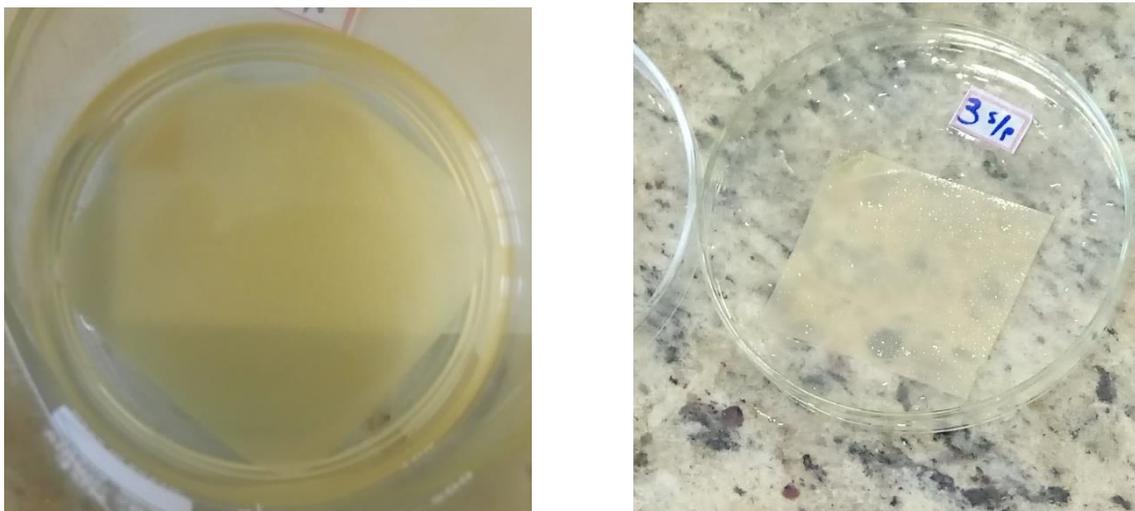
### 5.1.5 Teste de solubilidade

O teste de solubilidade foi aplicado em triplicata sobre as amostras de todos os tipos de filmes obtidos segundo o método de Leon-Bejarano, Ovando-Martínez, Simsek (2020) com modificações. O produto do teste de umidade da seção anterior (filme de amido de banana totalmente seco e sem presença significativa de umidade) é utilizado em esta etapa. Colocaram-se as amostras em um beaker de 600 mL com 100 mL de água e deixaram-se repousar por 24 horas.

Depois desse período, retirou-se a água e colocaram-se as amostras novamente em uma placa de Petri (Figura 19) e depositaram-se na estufa de renovação de ar a 105 °C por 24 horas para garantir uma secagem completa. Depois desse tempo, as placas de Petri foram pesadas a cada 30 minutos até atingir uma massa definitiva. As massas inicial e final são relacionadas para obter a porcentagem de solubilidade, como se segue na equação matemática utilizada por Leon-Bejarano, Ovando-Martínez, Simsek (2020):

$$S (\%) = \frac{\text{Massa da amostra no teste de umidade} - \text{Massa final da amostra}}{\text{Massa da amostra no teste de umidade}} * 100\% \quad (3)$$

Figura 19. Filmes de amido em teste de solubilidade em e depois da imersão em água por 24 horas e prévio à secagem final



### ***5.1.6 Teste de ângulo de contato com água***

O teste de ângulo de contato foi realizado para dez amostras de cada um dos tipos de filmes produzidos. Foi utilizado o goniômetro Digidrop–MCAT conectado ao software Visiodrop. Uma gota de água de 17,3  $\mu\text{L}$  foi colocada no substrato da amostra (2 cm por 2 cm) por meio de uma seringa sobre uma plataforma móvel, finalmente o perfil dessa gota é monitorado pelo software para obtenção das imagens e o cálculo do ângulo de contato estático.

### ***5.1.7 Teste de perfuração***

O equipamento TexturePro CT V1.2 Build 9 de Brookfield Engineering Labs, Inc. foi utilizado para o teste de perfuração com a configuração de compressão. A sonda cilíndrica utilizada foi de aço inoxidável de cabeça plana de 5 mm de diâmetro ajustada à plataforma de extensibilidade do equipamento, a uma velocidade de 2 mm/s e com distância inicial de 20 mm entre a sonda e o filme.

O teste foi aplicado em triplicata para todos os oito tipos de filmes sobre amostras de dimensão padrão 3 cm por 3 cm, a fim de determinar a resistência que oferece à perfuração e a elongação final que foi produzida.

### ***5.1.8 Teste de tensão***

O equipamento TexturePro CT V1.2 Build 9 de Brookfield Engineering Labs, Inc. também foi utilizado para o teste de tensão na configuração de elongação com célula de carga de 25 kg, a uma velocidade de 0,5 mm/s. A plataforma de extensibilidade do equipamento puxava longitudinalmente a amostra que estava sujeita a uma base metálica fixa.

Esse teste foi realizado em triplicata para cada um dos oito tipos de filmes e foram utilizadas fitas de dimensão padrão 6 cm por 1,5 cm para obter a força máxima exercida, a resistência à tensão e a elongação final.

### ***5.1.9 Análises estatísticas de dados e otimização***

Para análise estatística de todos os testes, utilizou-se o software PAST desenvolvido por Hammer, Harper, Ryan (2001) para identificar as diferenças entre grupos; também se utilizou o complemento Análises de Dados de Microsoft Excel para o teste de análise de variância entre e dentro dos grupos (ANOVA de um fator) e a contribuição das diferentes fases da aplicação do plasma no experimento (Regressão), assim como a ferramenta Solver do Excel para a otimização do modelo experimental.

Para a ANOVA de diferenças significativas foi utilizada o teste de Tukey com um nível de confiança de 95% ( $p < 0.05$ ) e para os modelos de regressão do delineamento experimental fatorial  $2^k$  foram utilizados o R-quadrado ajustado para determinar os valores dos coeficientes no modelo experimental e o teste F de Fisher para obter o grau de significação dos fatores que afetam determinada propriedade.

Para todos os modelos de regressão apresenta-se o valor de R-quadrado ajustado sendo de significação forte quando superior a 0,7; de significação moderada quando inferior a esse valor e débil quando inferior a 0,5. No modelo de regressão, as variáveis Plasma<sub>A</sub>, Plasma<sub>G</sub> e Plasma<sub>F</sub> tomam valores de -1 na ausência de tratamento plasma e +1 na presença desse tratamento; o valor da interação de segunda e terceira ordem é o produto desses valores de +1 e -1 segundo a metodologia empregada por Walpole, Myers, Myers (1999).

Apresenta-se também uma análise de sensibilidade do modelo, no qual se estudam as mudanças nas propriedades analisadas quando se aplica ou deixa de aplicar um tratamento plasma em alguma ou nas três fases de produção dos filmes, a fim de determinar a conveniência dos tratamentos e a proposta ótima de tratamentos do filme que apresente os melhores valores das propriedades estudadas.

## 5.2 Resultados e análise

### 5.2.1 Obtenção de filmes de amido de banana

Os filmes de amido obtido após a utilização do método de casting com amido de banana e plastificado com glicerina pode-se observar na Figura 20. Os filmes obtidos, independentemente do tratamento, são aparentemente semelhantes, parcialmente transparentes e rígidos, com uma superfície apreciavelmente lisa e sem bolhas como em aqueles obtidos por De Faria et al. (2018) e Sothornvit, Pitak (2007).

Sob armazenamento, a coloração mudou uma semana depois de serem produzidos para uma tonalidade ligeiramente mais amarelada; apresentarem-se também diminutos pontos pretos devidos às sementes de banana e houve uma leve formação de pequenos cristais na superfície como nos filmes de amido de banana plastificados com glicerol nos filmes produzidos por Orsuwan, Sothornvit (2017).

Com um paquímetro digital foram medidas as espessuras dos filmes produzidos e se mostram na Tabela 6. As diferenças significativas devem-se a fatores externos como a quantidade de solução filmogênica aplicada em cada placa de Petri (entre 15 e 18 mL) e/ou o diâmetro das placas que podem ser diferentes entre si.

Tabela 6. Espessuras dos filmes de amido de banana obtidos

Filme	Espessuras ( $\mu\text{m}$ )
ASGSFS	$123,6 \pm 8,1^{a,b}$
ASGSFP	$124,1 \pm 2,9^{a,b}$
ASGPFS	$136,0 \pm 5,6^a$
ASGPFP	$132,0 \pm 3,8^a$
APGSFS	$120,8 \pm 7,3^b$
APGSFP	$119,8 \pm 7,9^b$
APGPFS	$129,8 \pm 10,4^{a,b}$
APGPFP	$125,9 \pm 5,5^{a,b}$

*Indicam-se as espessuras  $\pm$  o desvio padrão do conjunto com  $n = 8$ . Letras sobrescritas diferentes indicam diferenças significativas com  $p < 0,05$  no teste de Tukey.*

Figura 20. Filmes de amido após a secagem



### 5.2.2 Tratamento com plasma e espectroscopia FTIR para filmes de amido de banana

Os valores das absorvâncias foram obtidos para todas as bandas entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , porém apresentam-se somente aquelas que interessam mais quanto à morfologia do amido, escolha que foi discutida no capítulo 4 com o amido: as regiões de 995  $\text{cm}^{-1}$  e 1.022  $\text{cm}^{-1}$  (Tabela 7).

Existe diferença significativa entre o filme que não foi submetido a nenhum tratamento (ASGSFS) e aqueles que sofreram qualquer tratamento plasma DBD. Esse acréscimo que aporta o plasma DBD à RCA é da ordem de 12% no filme ASGPFS e até de 19% no ASGSFP. Considerando a análise do enlace glicosídico, o filme ASGPFP apresenta o maior valor na absorvância de 930  $\text{cm}^{-1}$  (22% superior ao filme sem tratamento, ASGSFS)

Sifuentes-Nieves et al. (2019) estudaram a RCA de filmes com amido de milho de alto teor de amilose submetidos a tratamento com plasma frio com hexametildissiloxano (HMDSO), nos quais mostrou-se um acréscimo de 4 a 13% ao respeito dos filmes nativos. Esse comportamento pode ser explicado porque as cadeias de amilose experimentam um rearranjo mais rápido da sua ordem helicoidal do que a amilopectina durante o processo de secagem. O resultado sugere uma modificação das regiões amorfas por espécies ativas de plasma, resultando em um melhor empacotamento das cadeias ramificadas da amilopectina na forma de dupla hélice.

Tabela 7. Absorvâncias dos filmes de amido obtidos nas regiões 930  $\text{cm}^{-1}$ , 995  $\text{cm}^{-1}$  e 1022  $\text{cm}^{-1}$  e a sua relação cristalina/amorfa.

Filme	Absorvância a 995 $\text{cm}^{-1}$	Absorvância a 1.022 $\text{cm}^{-1}$	Relação cristalina/amorfa (RCA)	Absorvância a 930 $\text{cm}^{-1}$
ASGSFS	0,830 ± 0,040	0,749 ± 0,017	1,109 ± 0,071 <sup>b</sup>	0,265 ± 0,071 <sup>a,b</sup>
ASGSFP	0,960 ± 0,019	0,728 ± 0,007	1,319 ± 0,014 <sup>a</sup>	0,284 ± 0,014 <sup>a,b</sup>
ASGPFS	0,477 ± 0,083	0,383 ± 0,057	1,243 ± 0,037 <sup>a</sup>	0,203 ± 0,037 <sup>b</sup>
ASGPFP	0,492 ± 0,112	0,395 ± 0,084	1,244 ± 0,025 <sup>a</sup>	0,208 ± 0,025 <sup>b</sup>
APGSFS	0,947 ± 0,032	0,754 ± 0,045	1,257 ± 0,068 <sup>a</sup>	0,324 ± 0,068 <sup>a</sup>
APGSFP	0,889 ± 0,057	0,675 ± 0,043	1,318 ± 0,016 <sup>a</sup>	0,278 ± 0,016 <sup>a,b</sup>
APGPFS	0,568 ± 0,085	0,453 ± 0,058	1,251 ± 0,031 <sup>a</sup>	0,231 ± 0,031 <sup>a,b</sup>
APGPFP	0,644 ± 0,356	0,500 ± 0,266	1,273 ± 0,041 <sup>a</sup>	0,244 ± 0,041 <sup>a,b</sup>

*Indicam-se as absorvâncias dos filmes nas regiões 995 e 1022  $\text{cm}^{-1}$ , assim como a relação cristalina/amorfa; todos os tipos de filme com n = 3. Letras sobrescritas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas com p < 0,05 no teste de Tukey.*

Sifuentes-Nieves et al. (2020) reportaram que os filmes de amido modificados com tratamento de plasma HMDSO também apresentaram uma melhora na ordem das hélices dos amidos, especialmente naqueles com certo conteúdo de material remanente ligado à amilopectina ao respeito dos filmes nativos, sugerindo que a gelatinização promoveu essa reorganização, porém filmes com elevada quantidade de amilopectina impediram a reorganização da estrutura, diminuindo a cristalinidade e reagindo com as espécies do plasma HMDSO.

Nos filmes com tratamento plasma DBD sobre a solução filmogênica (ASGPFS, ASGPFP, APGPFS e APGPFP) observou-se uma diminuição nos picos das regiões  $930\text{ cm}^{-1}$ ,  $995\text{ cm}^{-1}$  e  $1022\text{ cm}^{-1}$  ao respeito daqueles filmes sem tratamento plasma algum (ASGSFS), porém sem comprometer o valor da RCA. Jiugao, Ning, Xiaofei (2005) encontraram que, em comparação com o amido nativo, os picos característicos do amido nos espectros FTIR de todos os amidos termoplásticos são deslocados para um número de onda inferior, pois ambos os grupos C–O–H e C–O–C no amido podem formar ligações de hidrogênio com glicerol, o que diminui os números de onda de vibração de alongamento do grupo C–O de C–O–C em amido em  $1020\text{ cm}^{-1}$  e do grupo C–O de C–O–H em amido em  $1156\text{ cm}^{-1}$  e  $1081\text{ cm}^{-1}$  e as ligações glicosídeas  $\alpha$ -(1,4) glicosídea atribuído à região  $930\text{ cm}^{-1}$  como reportado na Tabela 7.

Assim também, Sevenou et al. (2002) observaram que a intensidade da banda a  $1022\text{ cm}^{-1}$  aumenta de amido nativo para gelatinizado pela perda de estruturas ordenadas e depois diminui de amido gelatinizado para amido retrogradado pelo reordenamento estrutural, sendo que o comportamento da banda característica da cristalinidade tem um comportamento oposto (diminuição durante a gelatinização, aumento durante a retrogradação). Isto leva a considerar que, pelo excesso de moléculas de água na solução filmogênica, a sua entrada nas estruturas amorfas e as reações entre a amilopectina e as espécies reativas do plasma DBD, as reações de oxidação superam às da reticulação quando se dá o fenômeno da retrogradação e secagem na formação final do filme sem diminuir a RCA.

A análise de modelo experimental fatorial considerando como fatores a aplicação ou não do plasma no amido, na solução filmogênica e no filme, assim como as suas interações de primeira e segunda ordem, permite obter um modelo com significação moderada (Tabela 8, R-quadrado ajustado menor a 0,7). A influência maior do plasma sobre a RCA dá-se no final, na aplicação do plasma sobre o filme obtido, pois como último processo é quem provoca a última modificação sobre estrutura ordenada de curto

alcance da matriz do amido; depois, a segunda variável de importância é a modificação do amido nativo no começo do processo e, finalmente, a interação de terceira ordem dos tratamentos.

O modelo de regressão mostra que a variável plasma sobre a solução filmogênica não é significativa para a RCA segundo explicado anteriormente. Porém, é estatisticamente significativo de forma positiva na interação de terceira ordem.

A otimização do modelo resulta na sugestão do filme APGSFP com uma melhor RCA. Uma análise de sensibilidade mostra uma leve queda de 1,5% na RCA quando aplicados os tratamentos de plasma em todas as fases (APGPFP) e de 0,23% quando só aplicado na fase final (ASGSFP). Essas poucas mudanças entre os métodos de plasma confirmam a nula diferença significativa referida na Tabela 7.

Tabela 8. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para a RCA

R-quadrado ajustado	0,6451				
ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	7	0,0897	0,0128	6,9715	0,0007
Resíduo	16	0,0294	0,0018		
Total	23	0,1190			
Modelo de regressão experimental fatorial					
<i>Variáveis</i>	<i>Coefficientes</i>		<i>Valor-P</i>	<i>Significância</i>	
Constante	1,2517		0,0000		
Plasma em A	0,0229		0,0185	Sim	
Plasma em G	0,0010		0,9089	Não	
Plasma em F	0,0366		0,0007	Sim	
Interação AG	-0,0138		0,1341	Não	
Interação AF	-0,0160		0,0854	Não	
Interação GF	-0,0311		0,0026	Sim	
Interação AGF	0,0214		0,0267	Sim	
Modelo de regressão ajustado:					
$RCA = 1,2517 + 0,0229 * Plasma_A + 0,0366 * Plasma_F - 0,0311 * Interação_{GF} + 0,0214 * Interação_{AGF}$					
Valor otimizado no modelo:					
RCA = 1,321 com APGSFP (Real: 1,318 ± 0,016)					
Análise de sensibilidade:					
RCA = 1,301 com APGPFP (Real: 1,273 ± 0,041)					
RCA = 1,228 com APGSFS (Real: 1,257 ± 0,068)					
RCA = 1,318 com ASGSFP (Real: 1,319 ± 0,014)					

### ***5.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) para filmes de amido de banana***

Mostram-se todos os tipos de filme sob a ótica do microscópio eletrônico de varredura das estruturas lisas (Figura 21 a Figura 26), assim como daquelas com rachaduras ou trincas (Figura 27 a Figura 29).

OS filmes cujo amido não foi tratado com plasma DBD (família AS, Figura 21, A-D) apresentam igual aspecto na magnitude de 500x aos filmes de casca de banana e amido de milho apresentados por Medeiros Silva, et al. (2020), ou seja, não apresentaram rachaduras ao longo do filme nem bolhas, sugerindo uma matriz coesa. A diferença de essas primeiras, os filmes com amido tratado (família AP, Figura 21, E-H) apresentaram certa rugosidade superficial e até certas gretas no filme APGSFP.

Numa melhor aproximação (1.000x, Figura 22; 2.500x, Figura 23; 5.000x, Figura 24; 10.000x, Figura 25; 20.000x, Figura 26), aprecia-se que ditas rugosidades superficiais não são produto de rachaduras ou menos de gretas profundas como aconteceu nos filmes de recobrimento reportados por Mei, et al. (2013) na magnitude de 1.500x. A morfologia dos filmes de farinha e amido de banana apresentados por Pelissari et al. (2013) na magnitude de 2.000x e por Sifuentes-Nieves et al. (2020) (com tratamento plasma HDMSO) na magnitude de 1.000x parecem ser mais próximos e algumas formações sobre a matriz correspondem a pequenas segregações entre as fases do polímero (amilose e amilopectina); contudo, os filmes de banana, qualquer que seja o tratamento plasma, apresentam uma matriz homogênea, o que é um bom indicativo de sua integridade estrutural e, portanto, de boas propriedades mecânicas.

As rachaduras presentes nos filmes aparecem como produto da secagem e da formação de trincas superficiais ao longo da matriz em pequenos espaços que são imperceptíveis a simples vista; porém em uma aproximação de magnitude 1.000x (Figura 27), observa-se que o tratamento FP (ASGSFP, ASGPFP, APGSFP e APGPFP) apresenta mais homogeneidade e menores tamanhos de rachaduras ao longo da matriz que os seus respectivos pares não tratados (ASGSFS, ASGPFS, APGSFS e APGPFS, respectivamente). Isso acontece porque o tratamento de plasma no final reduz as estruturas amorfas e a água disponível, o qual beneficia na obtenção uma boa resistência mecânica e hidrofobicidade (baixa solubilidade em água e maior ângulo de contato). Na magnitude de 5.000x (Figura 28) e 10.000x (Figura 29), especialmente no filme APGPFP (H), aprecia-se a pouca mudança com respeito aos outros tratamentos.

Figura 21. MEV em magnitude 500x para os filmes produzidos ASGSFS (A), ASGSFP (B), ASGPFS (C), ASGPFP (D), APGSFS (E), APGSFP (F), APGPFS (G) e APGPFP (H)

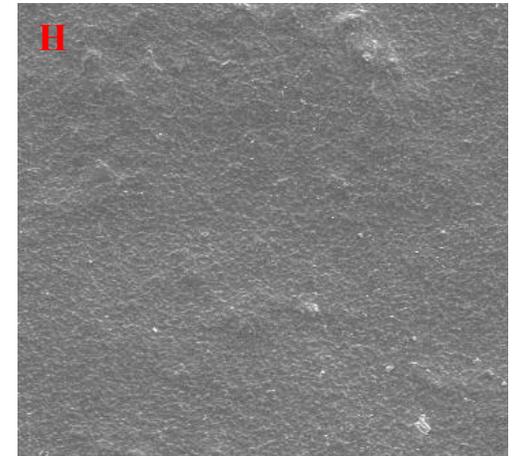
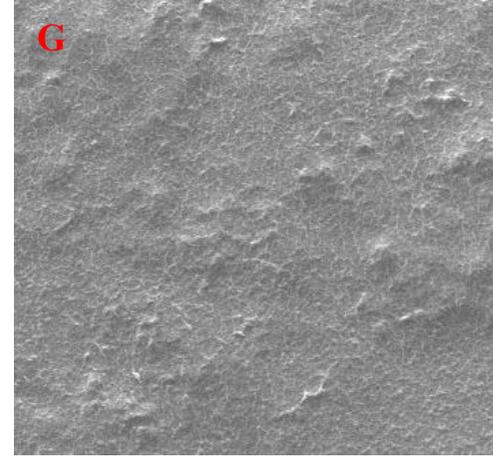
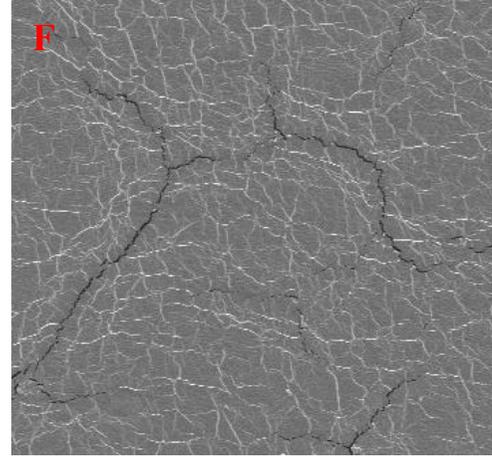
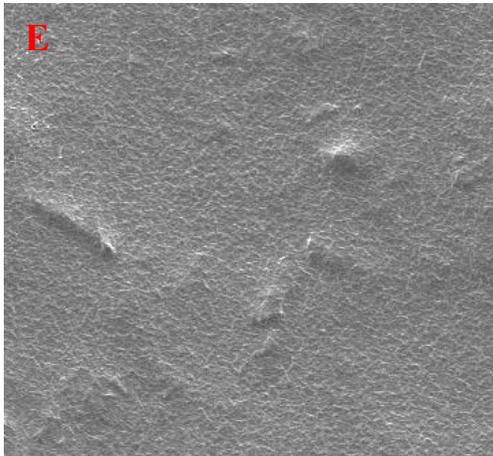
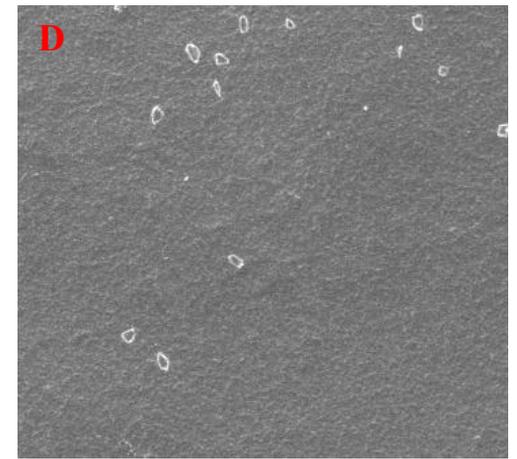
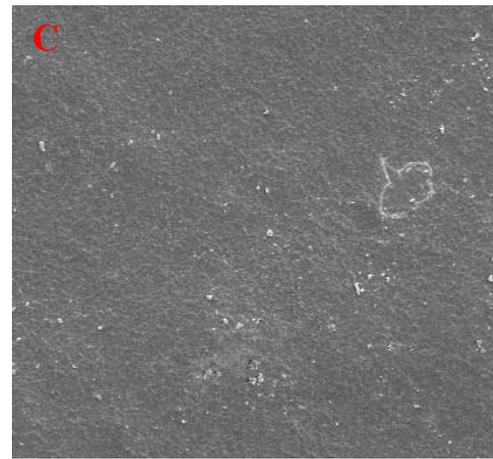
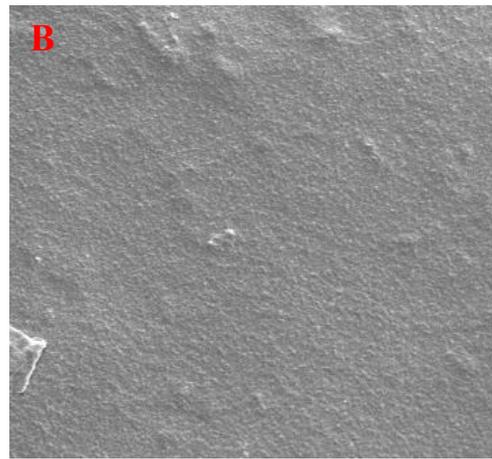
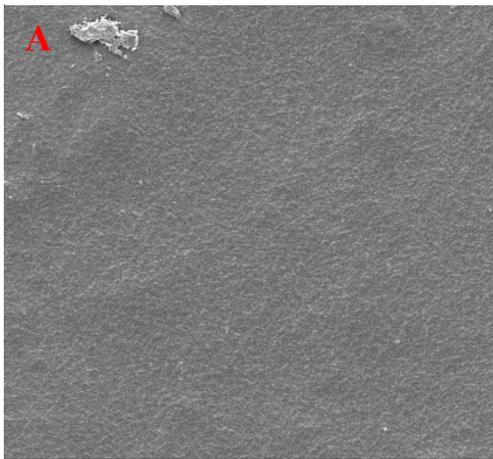


Figura 22. MEV em magnitude 1.000x para os filmes produzidos ASGSFS (A), ASGSFP (B), ASGPFS (C), ASGPFP (D), APGSFS (E), APGSFP (F), APGPFS (G) e APGPFP (H)

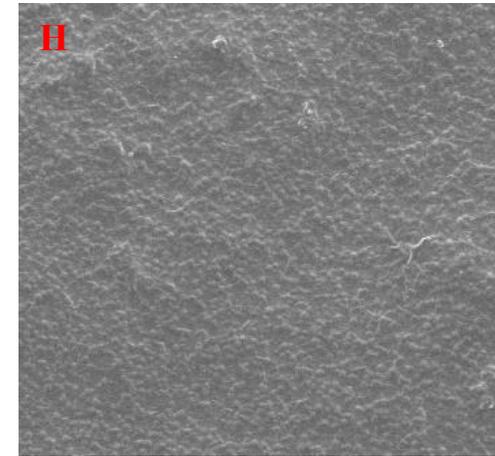
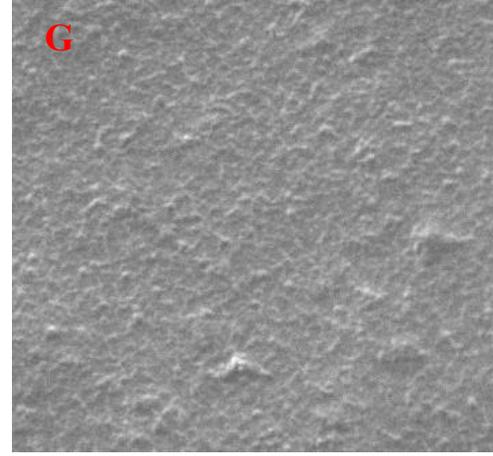
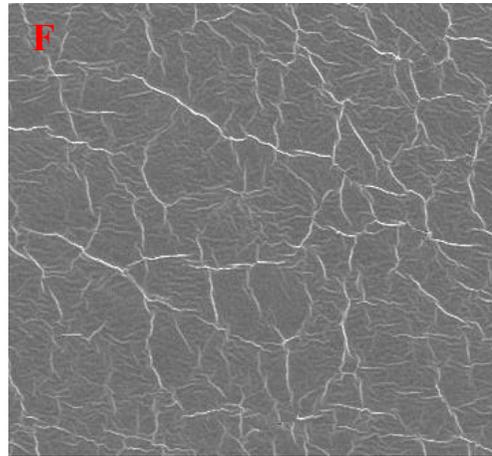
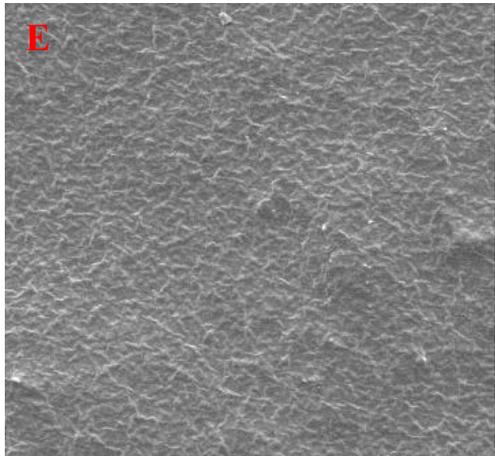
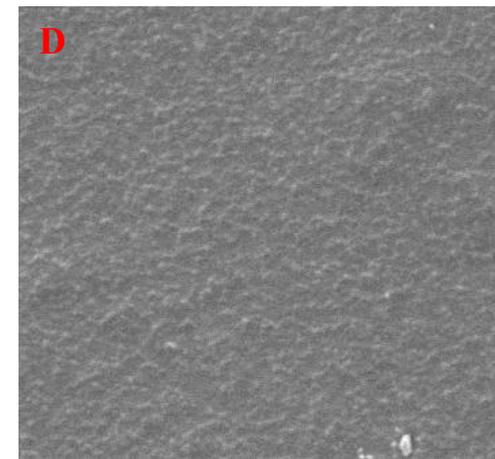
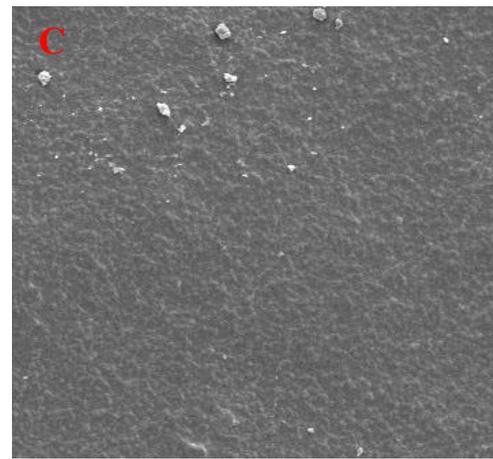
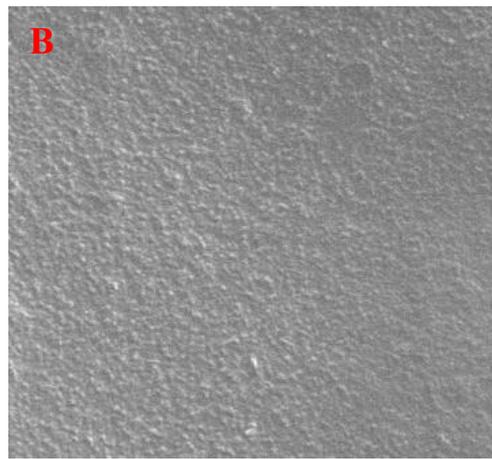
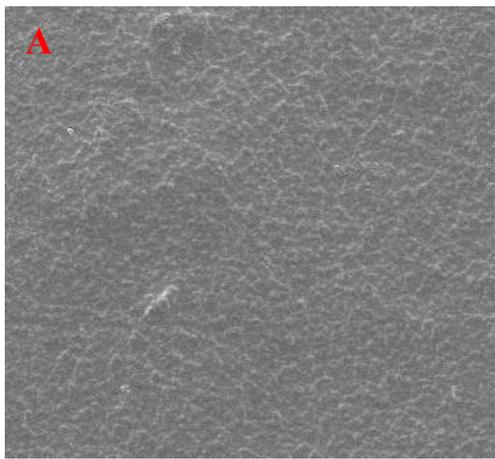


Figura 23. MEV em magnitude 2.500x para os filmes produzidos  
ASGSFS (A), ASGSFP (B), ASGPFS (C), ASGPFP (D\*), APGSFS (E), APGSFP (F), APGPFS (G) e APGPFP (H) (\*Apresenta-se em 2668x)

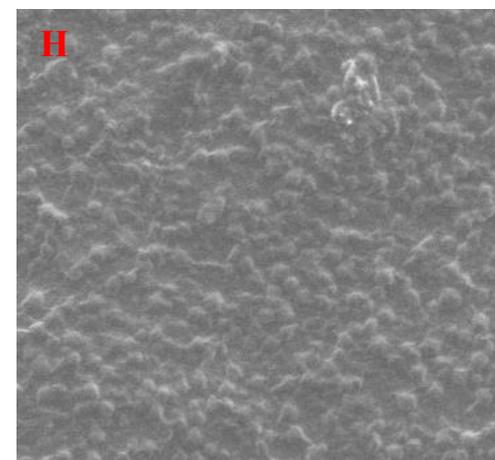
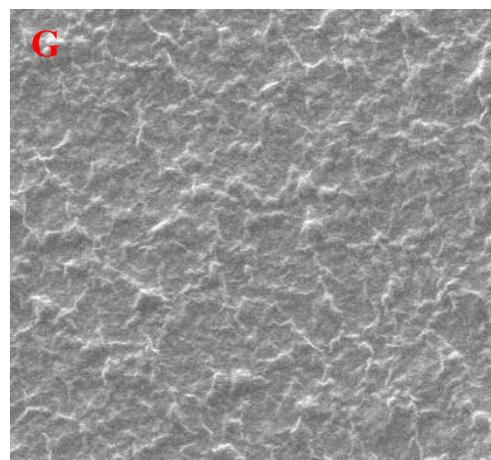
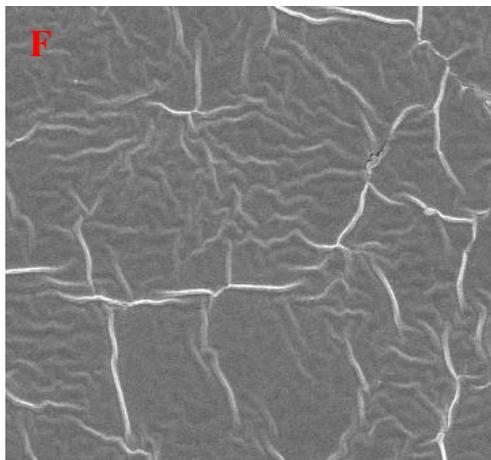
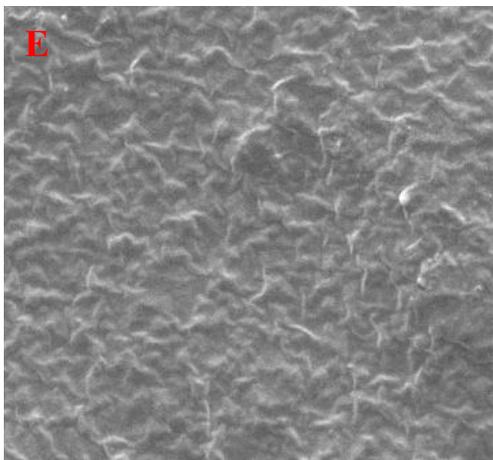
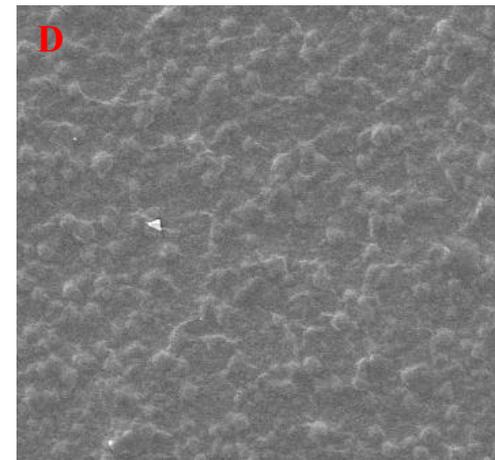
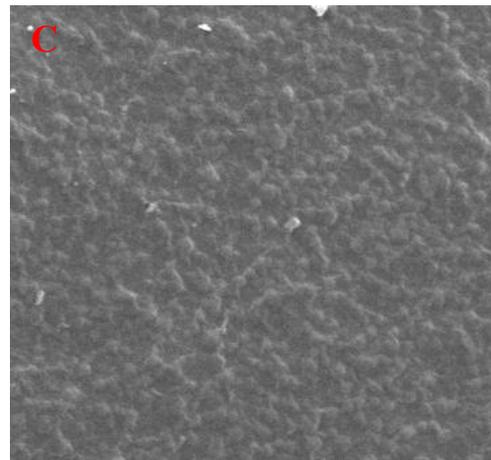
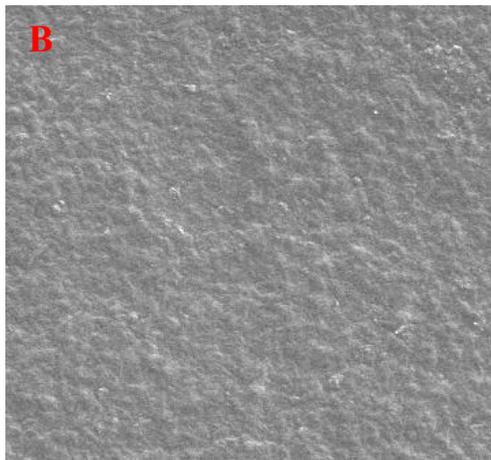
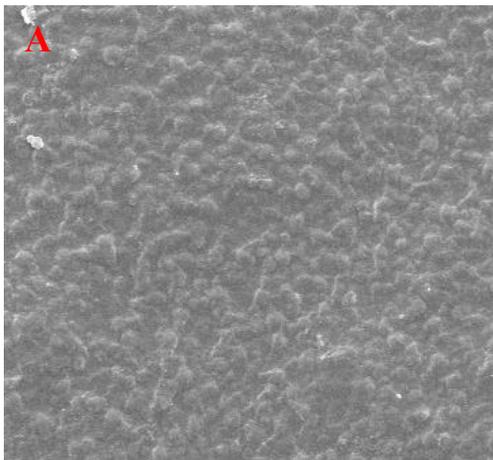


Figura 24. MEV em magnitude 5.000x para os filmes produzidos ASGSFS (A), ASGSFP (B), ASGPFS (C), ASGPFP (D), APGSFS (E), APGSFP (F), APGPFS (G) e APGPFP (H)

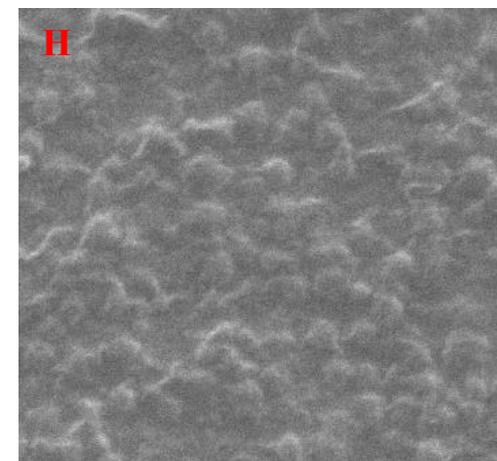
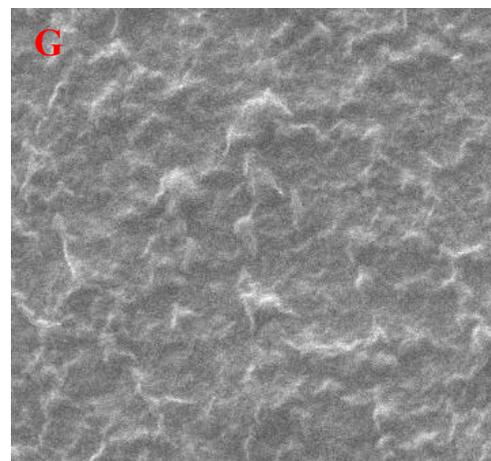
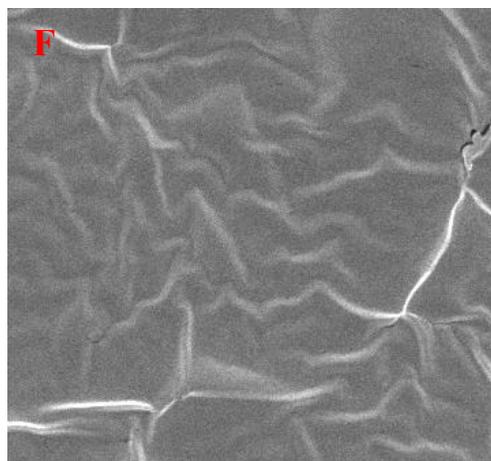
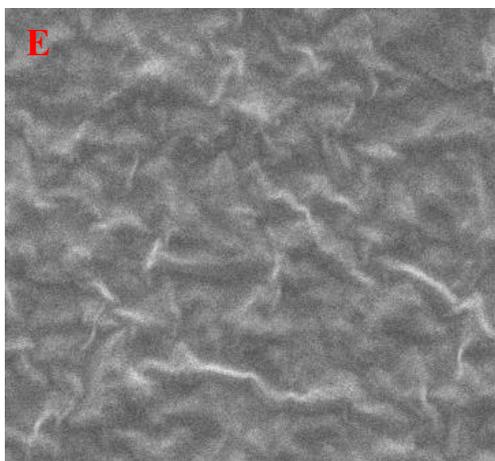
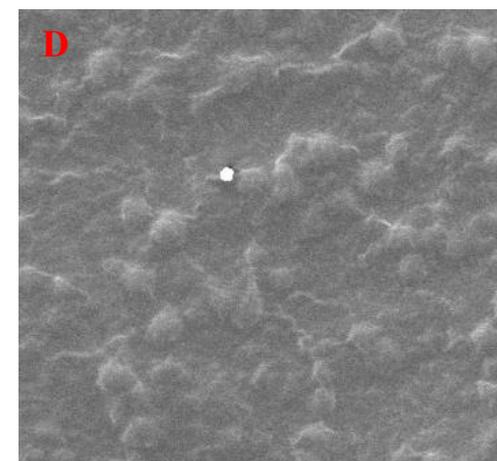
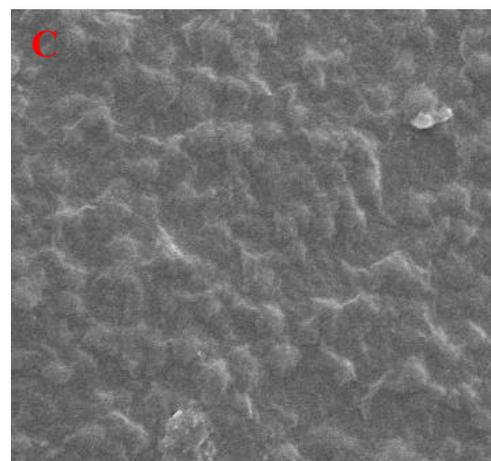
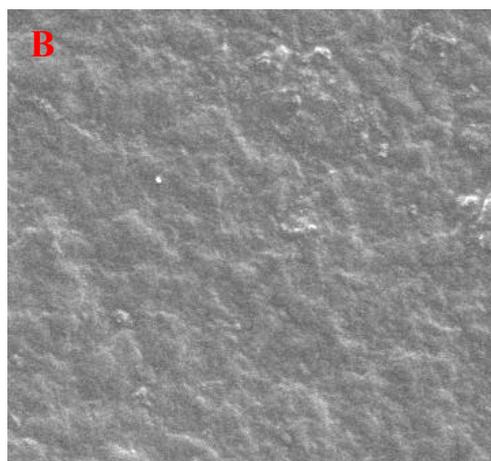
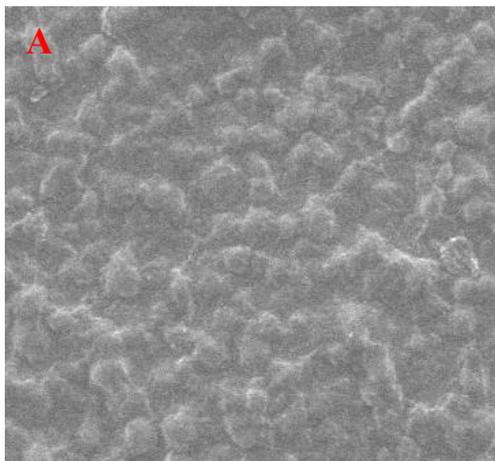


Figura 25. MEV em magnitude 10.000x para os filmes produzidos ASGSFS (A), ASGSFP (B), ASGPFS (C), ASGPFP (D), APGSFS (E), APGSFP (F), APGPFS (G) e APGPFP (H)

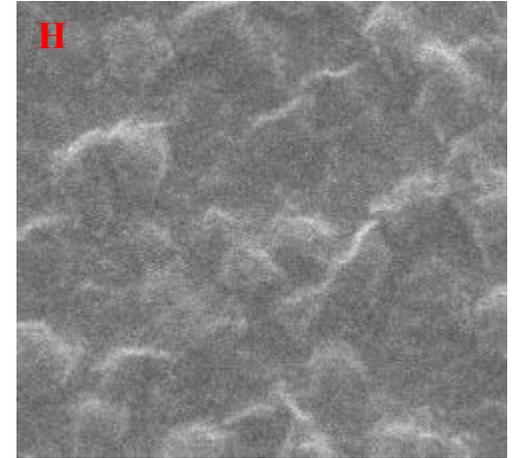
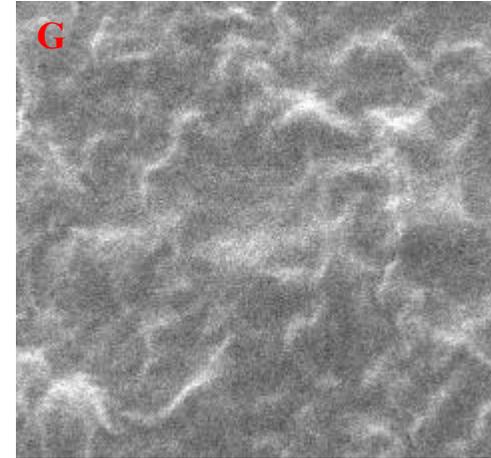
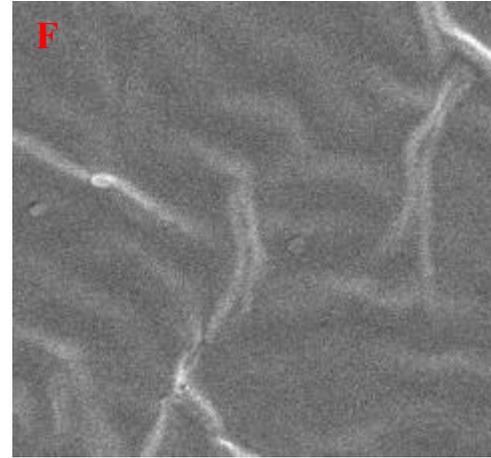
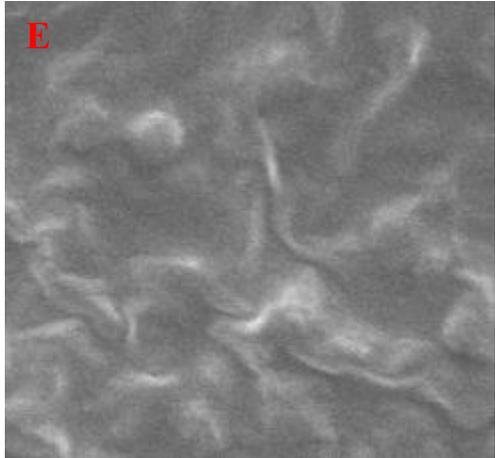
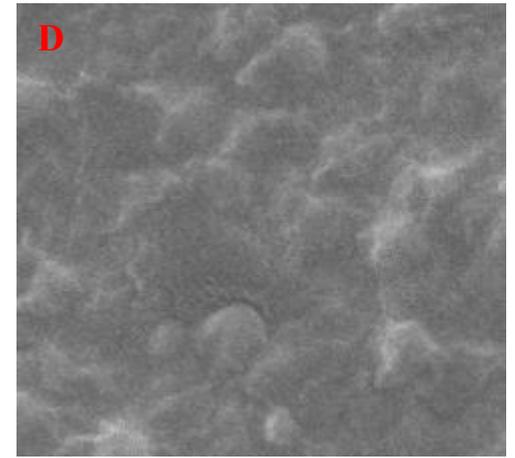
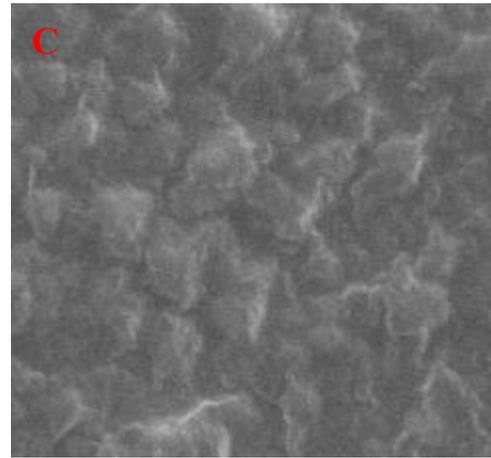
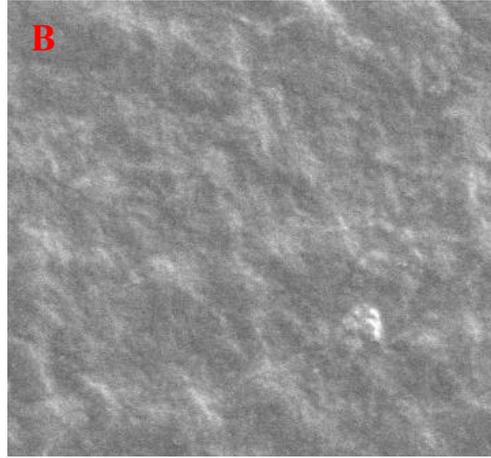
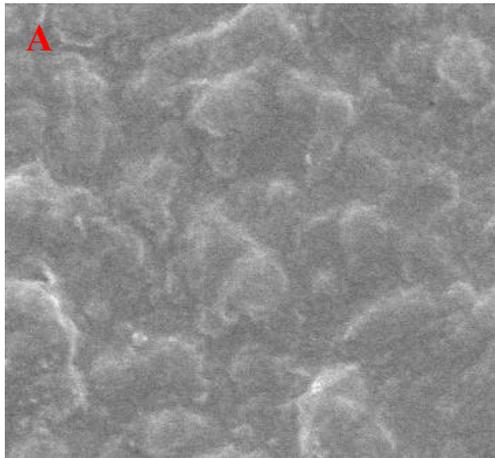


Figura 26. MEV em magnitude 20.000x para os filmes produzidos  
ASGSFS (A\*), ASGSFP (B), ASGPFS (C), ASGPFP (D), APGSFS (E), APGSFP (F), APGPFS (G) e APGPFP (H) (\*Apresenta-se em 17.186x)

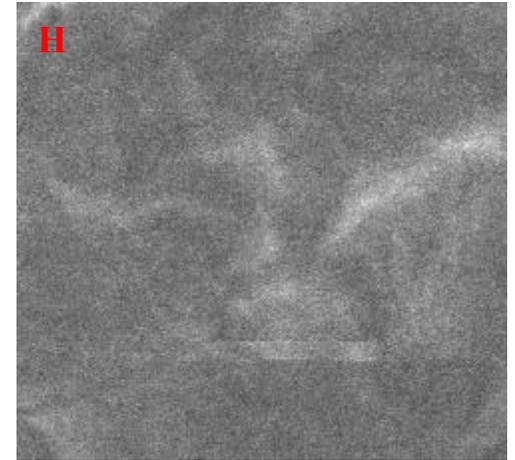
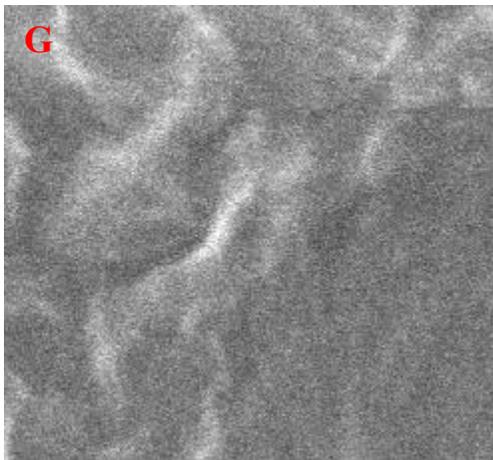
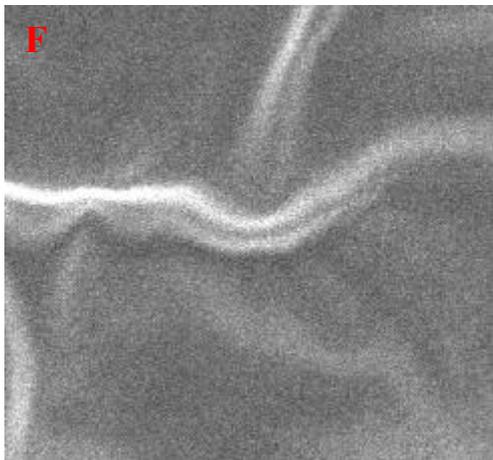
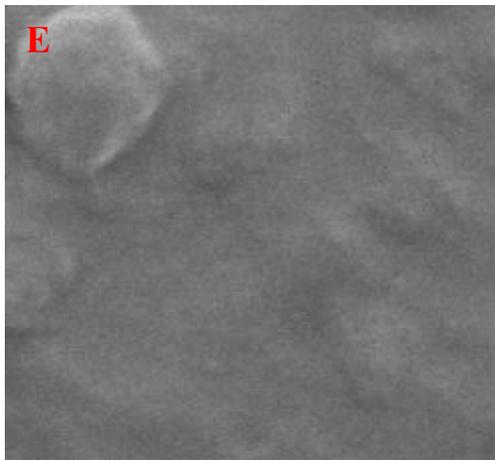
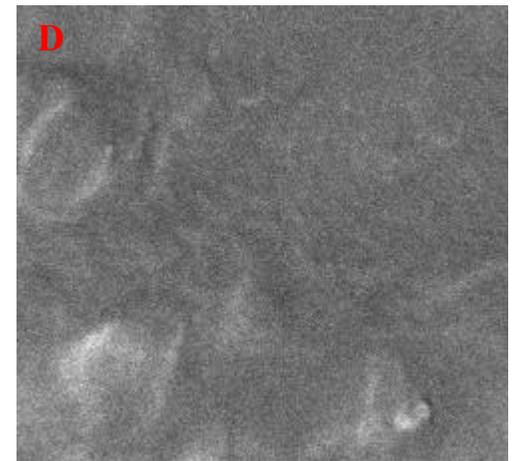
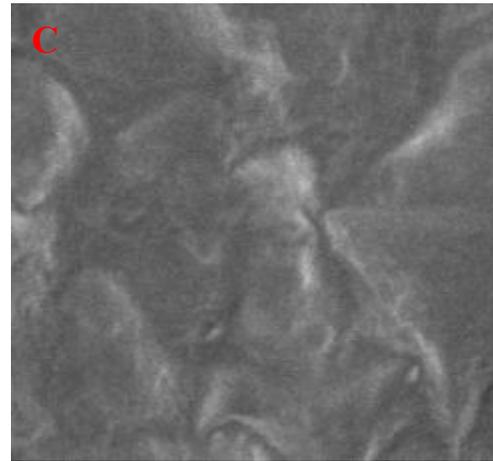
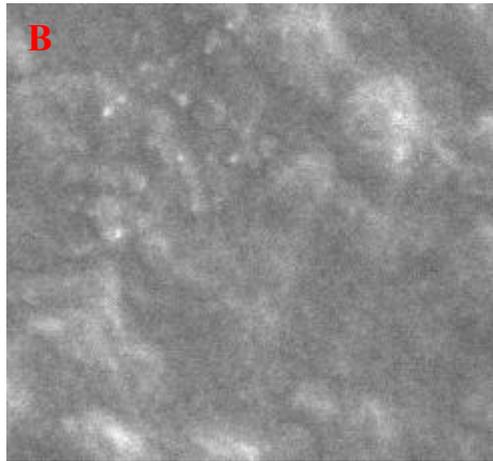
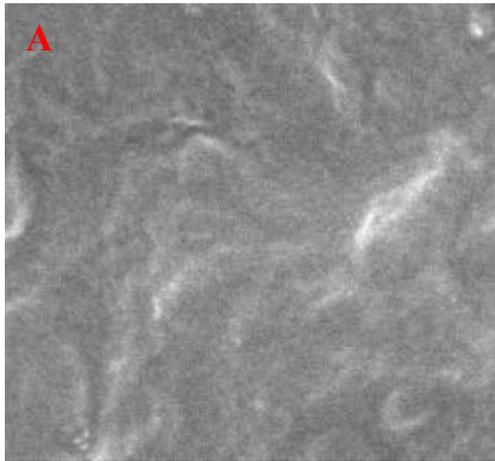


Figura 27. MEV em magnitude 1.000x para áreas com rachaduras nos filmes produzidos ASGSFS (A), ASGSFP (B), ASGPFS (C), ASGPFP (D), APGSFS (E), APGSFP (F), APGPFS (G) e APGPFP (H)

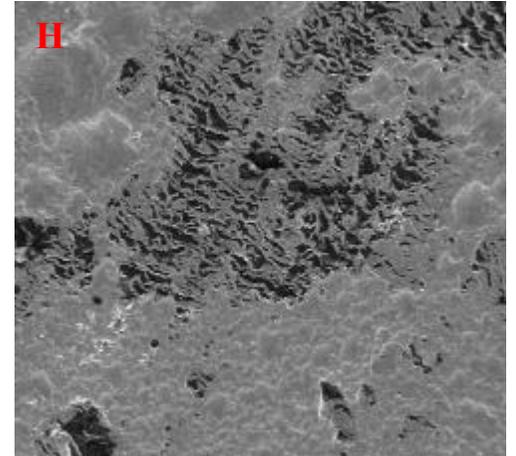
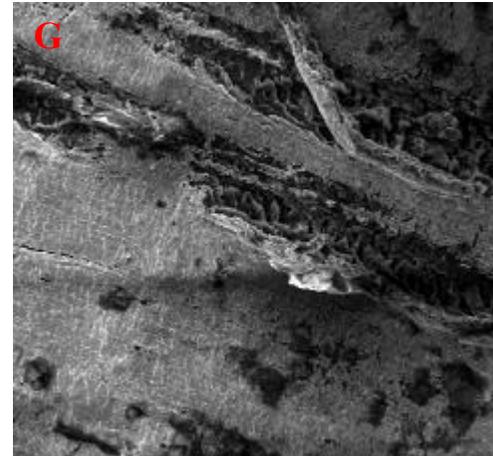
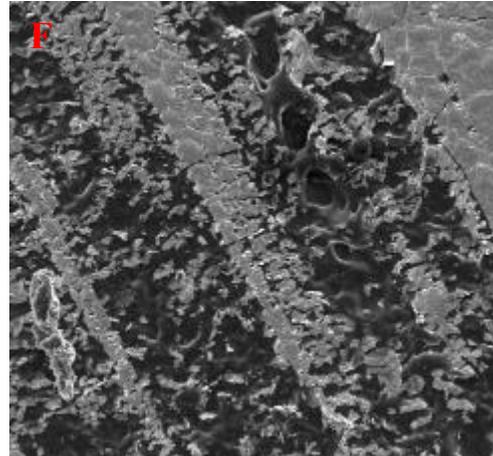
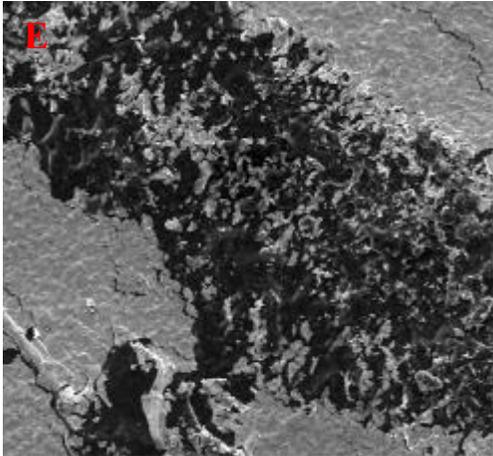
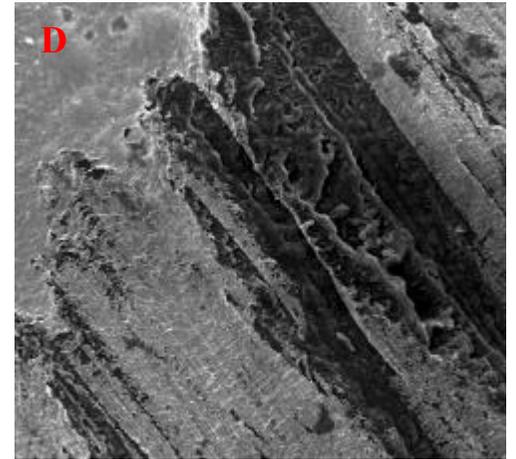
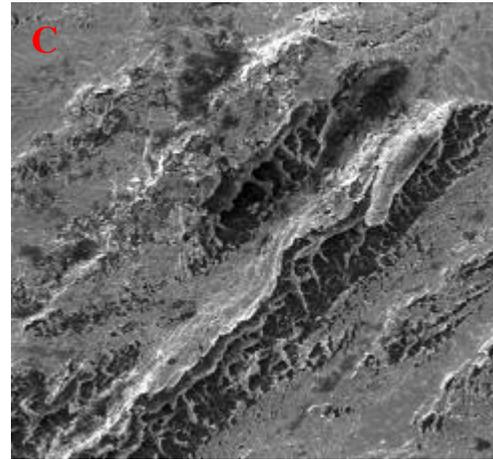
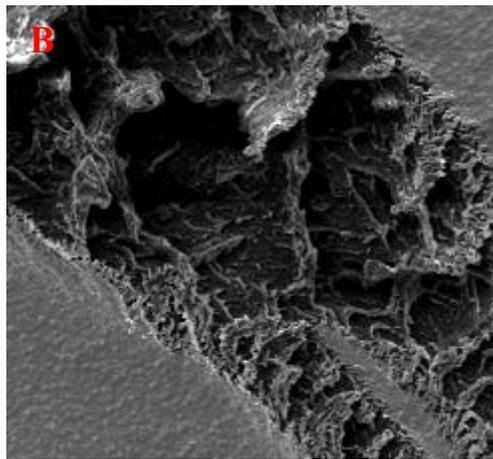
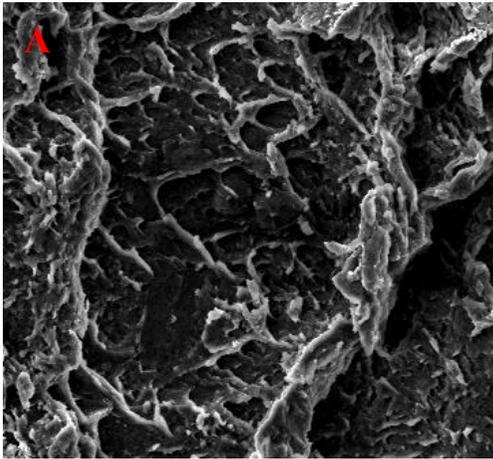


Figura 28. MEV em magnitude 5.000x para áreas com rachaduras nos filmes produzidos  
ASGSFS (A), ASGSFP (B), ASGPFS (C), ASGPFP (D), APGSFS (E), APGSFP (F), APGPFS (G) e APGPFP (H)

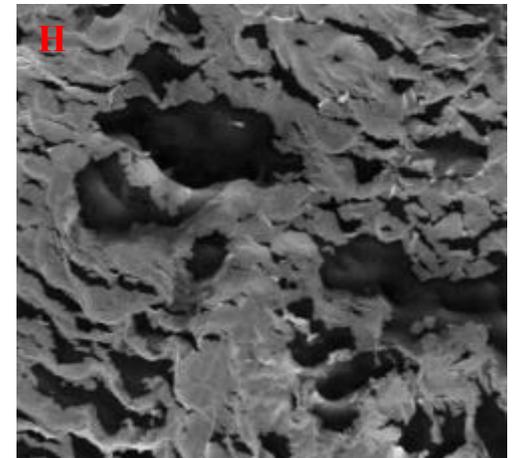
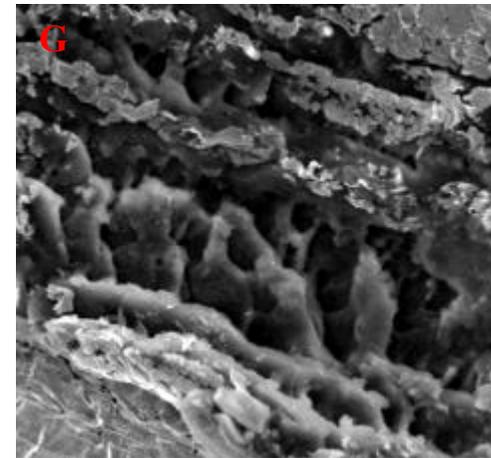
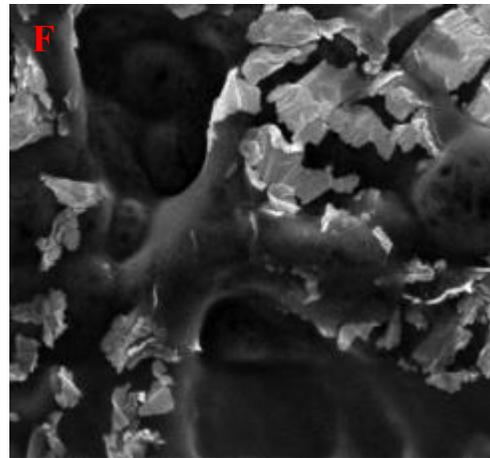
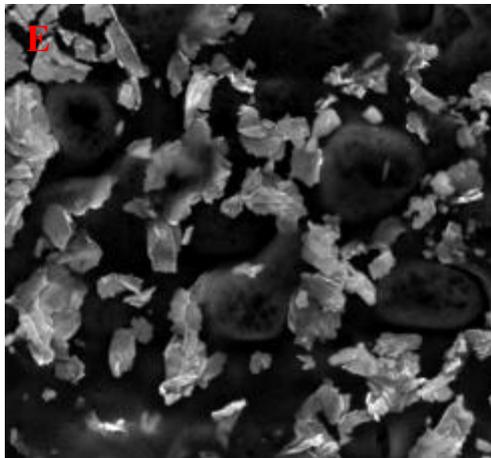
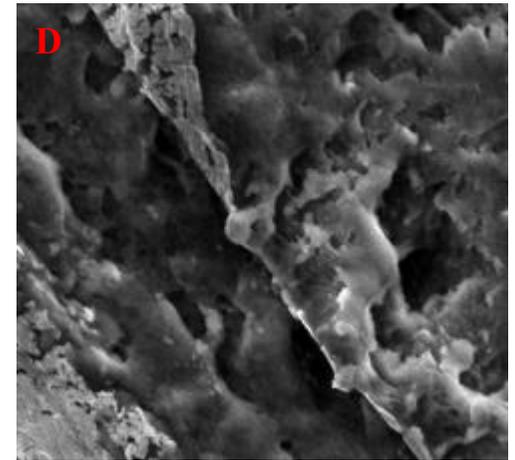
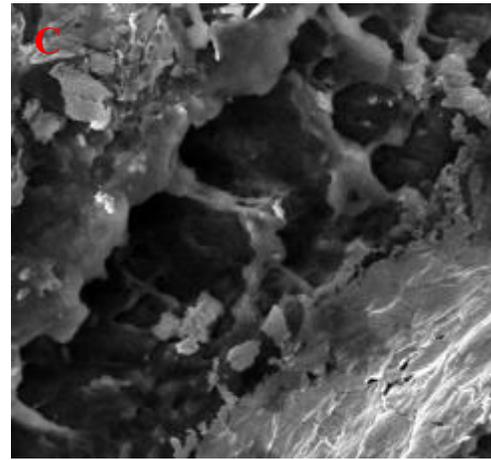
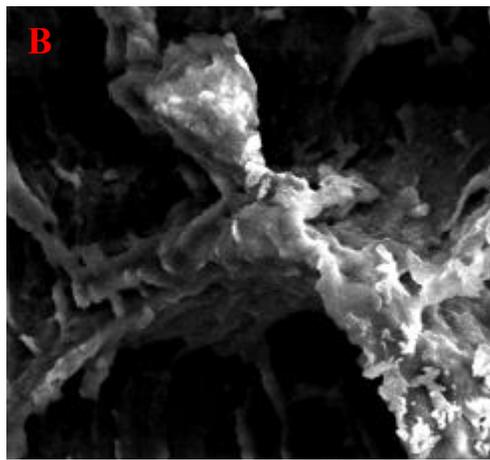
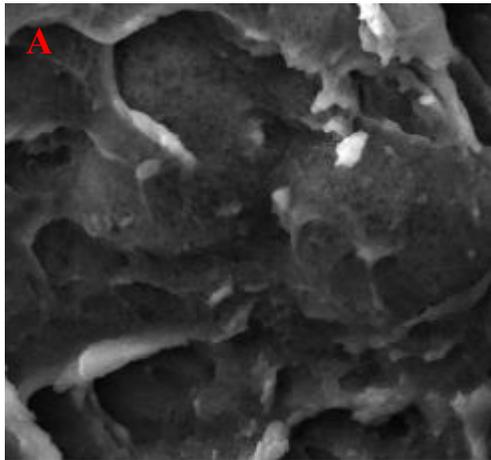
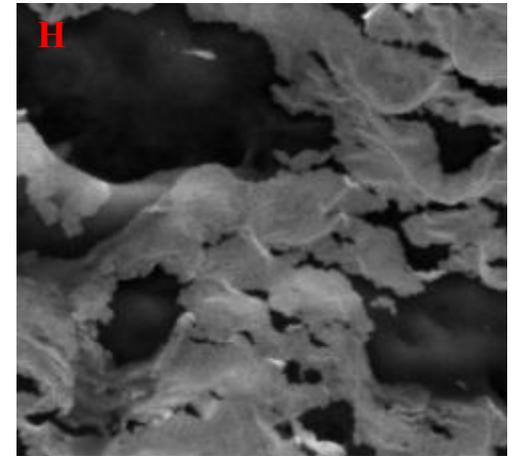
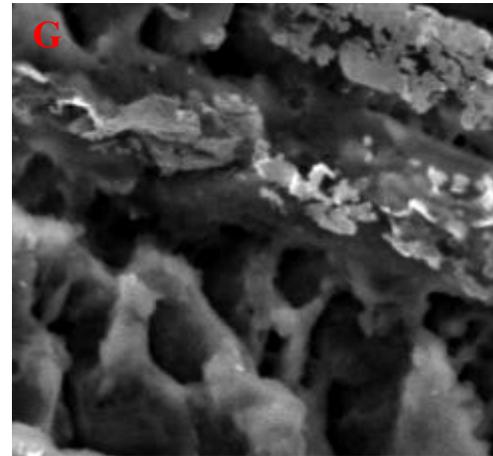
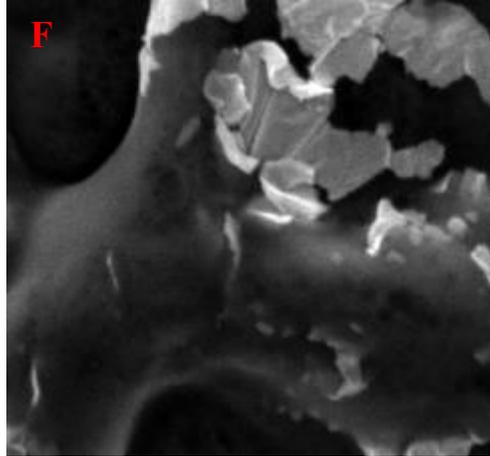
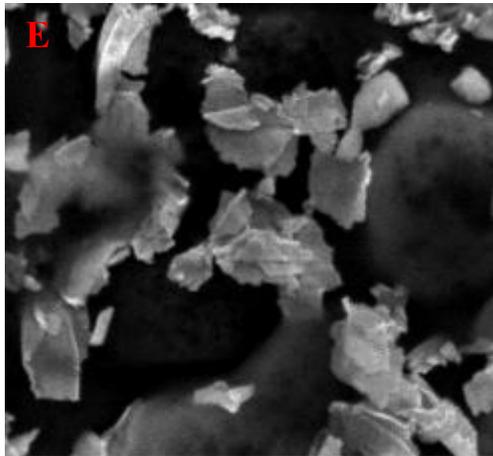
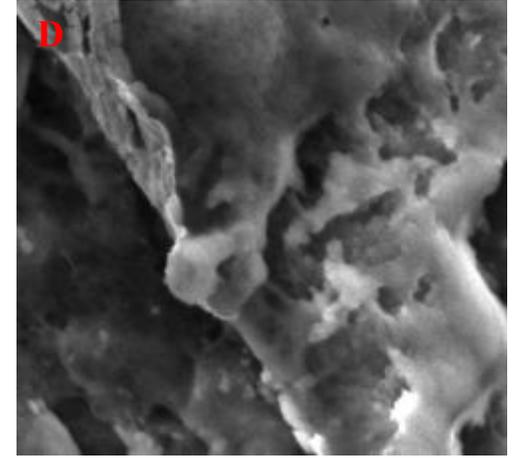
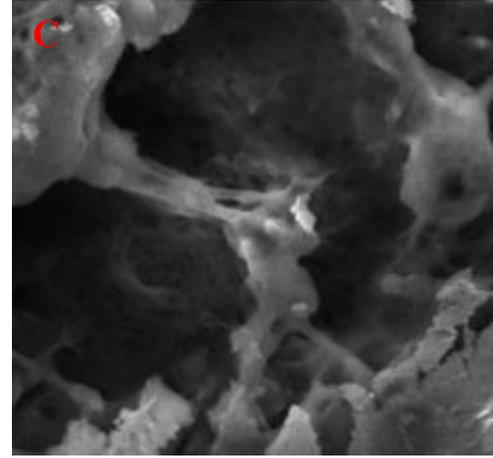
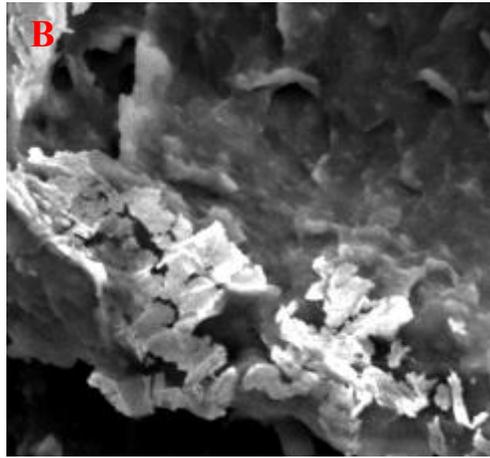
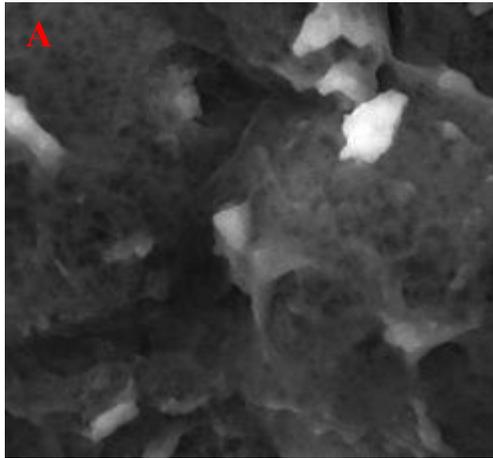


Figura 29. MEV em magnitude 10.000x para áreas com rachaduras nos filmes produzidos ASGSFS (A), ASGSFP (B), ASGPFS (C), ASGPFP (D), APGSFS (E), APGSFP (F), APGPFS (G) e APGPFP (H)



#### 5.2.4 Umidade

Segundo Pelissari et al. (2013) o teor de umidade é responsável por algumas propriedades diferentes nos filmes, ao ponto que um maior teor de umidade pode exercer um importante efeito plastificante que leva à redução da resistência mecânica e/ou aumentar a flexibilidade de filmes de biopolímeros. Assim, como reportam Zamudio-Flores et al. (2009), o teor de umidade é importante porque influencia as interações entre polímeros e as consequentes características físico-químicas e funcionais durante o processamento e armazenamento.

Os valores de umidade para os filmes obtidos, segundo a equação (2), mostram-se na Tabela 9, na qual se aprecia a existência de diferença significativa entre dois grupos: um primeiro formado na sua maioria por filmes com a suspensão filmogênica sem tratamento plasma e maior umidade (ASGSFS, ASGSFP e APGSFP) e um segundo na sua maioria com valores baixos de umidade e que, exceto APGSFS, têm tratamento plasma na fase de suspensão (ASGPFS, ASGPFP, APGSFS, APGPFS e APGPFP).

Tabela 9. Umidade dos filmes de amido de banana obtidos

<b>Filme</b>	<b>Umidade H (%)</b>
ASGSFS	15,54 ± 1,39 <sup>b</sup>
ASGSFP	18,08 ± 1,4 <sup>b</sup>
ASGPFS	10,84 ± 1,78 <sup>a</sup>
ASGPFP	10,98 ± 1,39 <sup>a</sup>
APGSFS	10,8 ± 1,31 <sup>a</sup>
APGSFP	15,3 ± 0,64 <sup>b</sup>
APGPFS	9,15 ± 0,24 <sup>a</sup>
APGPFP	9,52 ± 0,52 <sup>a</sup>

*Indicam-se os valores de umidade (%) dos filmes; todos os tipos de filme com n = 3. Letras sobrescritas diferentes indicam diferenças significativas com p < 0,05 no teste de Tukey.*

Esse comportamento deve-se a que, como explica Zhu (2017), o tratamento com plasma o amido granular tende a diminuir o teor de umidade, o qual se deve às interações das espécies reativas com as moléculas de água e amido que cercam as moléculas de água; ditas interações resultam na liberação de moléculas de água ligadas ao amido, e a água liberada é subsequentemente removida pelo vácuo.

Assim também o tratamento plasma ajuda, em duas vias, a aumentar a RCA (visto na seção anterior) ao passo que diminui a umidade do filme quando aplicado na fase de suspensão filmogênica, a qual obviamente apresenta mais conteúdo de água do

que nas outras etapas do processo de produção de filmes. Isto se deve a que a eliminação de água nessa fase permite às ligações de tipo C–O–C incidir e reorganizar-se melhor com um grau baixo de teor de umidade (DEEYAI et al., 2013).

Conforme à Tabela 9, observa-se, porém, que o tratamento plasma no final (FP) geralmente apresenta um maior valor de umidade que aqueles filmes não tratados, sendo significativo especialmente na dupla APGSFS e APGSFP. Esse efeito explica-se porque, sob o efeito do plasma nos filmes, os grupos hidrofílicos contendo oxigênio induzidos pelo plasma aumentam a hidrofiliabilidade e com menor água disponível, há uma menor corrosão do plasma que diminui a rugosidade da superfície do filme (SONG et al., 2019).

O melhor teor de umidade dos filmes obtidos no presente estudo é 1,5 vezes maior do que o valor apresentado por Zamudio-Flores et al. (2009) com banana (*Musa paradisiaca*) (Tabela 10), porém menor do que os apresentados por Sifuentes-Nieves et al. (2018) com milho, Pelissari et al. (2013) com banana terra, Mei et al. (2013) com castanha d'água e Leon-Bejarano, Ovando-Martínez, Simsek (2020) com octenilsuccinato de amido (OSA).

Tabela 10. Valores de umidade em filmes de amido de diferentes origens botânicas

<b>Origem botânica do amido</b>	<b>Plastificante</b>	<b>Tratamento plasma</b>	<b>Umidade (%)</b>	<b>Referência</b>
Banana ( <i>Musa paradisiaca</i> )	Glicerol (2 g / 4 g de amido)	Não (Só acetilado)	6,10 ± 1,10	Zamudio-Flores et al. (2009)
Milho (70% amilose)	Glicerol (30 g / 100 g de amido)	Sim (HDMSO)	10	Sifuentes-Nieves et al. (2018)
Banana Terra	Glicerol (19 g / 100 g de amido)	Não	12,2 ± 0,2	Pelissari et al. (2013)
Castanha d'água	Quitosana	Não	17,02 ± 0,28	Mei et al. (2013)
Octenilsuccinato de amido (OSA)	Glicerol (2 g / 4 g de OSA)	Não	29,54 ± 0,28	Leon-Bejarano, Ovando-Martínez, Simsek (2020)

Fez-se o modelo experimental fatorial considerando como fatores a aplicação ou não do plasma no amido, na solução filmogênica e no filme, assim como as suas

interações de primeira e segunda ordem, e obteve-se um modelo com significação forte (Tabela 11, R-quadrado ajustado superior a 0,7). A maior influência do tratamento plasma sobre a umidade dá-se especialmente no seu tratamento sobre o amido granular e na solução filmogênica, o qual explica os resultados obtidos na Tabela 9. Neste modelo não são significativas as interações entre plasma aplicado na fase de amido granular com a fase de suspensão ou com a fase final, tampouco a interação de terceira ordem entre os tratamentos com plasma.

A otimização do modelo dá como resultado o filme do tipo APGPFS com um menor teor de umidade. Efetuando a análise de sensibilidade, a aplicação de plasma em todas as fases do processo (APGPF) aumenta o teor de umidade em 0,26% (leve aumento de 3%); porém quando da proposta ótima (APGPFS) é tirado o tratamento plasma na fase granular (ASGPFS) ou na fase filmogênica (APGSFS), o teor de umidade aumenta para 11,33% e 11,84% (aumento de 2,67% e 3,18%, respectivamente).

Tabela 11. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para umidade

R-quadrado ajustado	0,8696				
ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	7	0,0229	0,0033	22,9069	0,0000
Resíduo	16	0,0023	0,0001		
Total	23	0,0251			
Modelo de regressão experimental fatorial					
<i>Variáveis</i>	<i>Coefficientes</i>		<i>Valor-P</i>	<i>Significância</i>	
Constante	0,1253		0,0000		
Plasma em A	-0,0133		0,0001	Sim	
Plasma em G	-0,0240		0,0000	Sim	
Plasma em F	0,0094		0,0014	Sim	
Interação AG	0,0055		0,0390	Não	
Interação AF	0,0027		0,2777	Não	
Interação GF	-0,0082		0,0041	Sim	
Interação AGF	-0,0022		0,3906	Não	
Modelo de regressão ajustado:					
$H = 0,1253 - 0,0133 * Plasma_A - 0,024 * Plasma_G + 0,0094 * Plasma_F - 0,0082 * Interação_{GF}$					
Valor otimizado no modelo:					
H (%) = 8,66% com APGPFS (Real: 9,15% ± 0,24%)					
Análise de sensibilidade:					
H (%) = 8,92% com APGPF (Real: 9,52% ± 0,52%)					
H (%) = 11,84% com APGSFS (Real: 10,80% ± 1,31%)					
H (%) = 11,33% com ASGPFS (Real: 10,84% ± 1,78%)					

### 5.2.5 Solubilidade

O valor desejado para a solubilidade de um filme dependerá do seu pretendido uso ou aplicação pois, de acordo com os resultados, os filmes de biopolímero podem atuar como barreiras protetoras de alimentos e outros podem evitar a exsudação de produtos frescos ou congelados quando o filme estiver em contato com água durante o processamento do alimento revestido (MEDEIROS SILVA et al., 2020; PELISSARI et al., 2013).

Os valores de solubilidade para os filmes obtidos, segundo a equação (3), mostram-se na Tabela 12, na qual se apreciam diferenças significativas entre três grupos. Concretamente, os menores valores, inferiores a 34%, apresentam-se para filmes com tratamento de plasma na solução filmogênica (GP) (ASGPFS, ASGPFP, APGPFS e APGPFP).

Tabela 12. Solubilidade dos filmes de amido de banana obtidos

Filme	Solubilidade S (%)
ASGSFS	37,36 ± 1,90 <sup>c</sup>
ASGSFP	35,45 ± 0,59 <sup>b,c</sup>
ASGPFS	33,78 ± 0,70 <sup>b</sup>
ASGPFP	30,76 ± 1,59 <sup>a</sup>
APGSFS	34,71 ± 0,36 <sup>b,c</sup>
APGSFP	34,28 ± 0,91 <sup>b</sup>
APGPFS	30,68 ± 0,58 <sup>a</sup>
APGPFP	31,01 ± 0,75 <sup>a,b</sup>

*Indicam-se os valores de solubilidade (%) dos filmes; todos os filmes com n = 3. Letras sobrescritas diferentes indicam diferenças significativas com p < 0,05 no teste de Tukey.*

Definido como melhores valores de solubilidade aqueles que apresentam os menores valores dessa propriedade, o valor da solubilidade em APGPFS é maior do que o apresentado por Zamudio-Flores et al. (2009) com banana (70,4% superior), Pelissari et al.(2013) com banana Terra (44% superior) e De Faria Arquelau et al. (2018) com banana da variedade Prata similar à utilizada no presente estudo (superior 12,1%); porém inferior ao reportado por Medeiros Silva et al. (2020) com casca de banana enriquecida com amido de milho (9,76% menor), segundo a Tabela 13.

De forma geral, a presença de alto conteúdo de amilose da banana prata utilizada (46,67%) (ALMEIDA, M. et al., 2020) faz com que haja menos interações entre polímeros dentro do amido e uma maior área de interação com a água livre

(hidrofilicidade) no filme final, o que coincide com o visto no MEV quanto à presença de estruturas abertas e porosas como explicado por Pelissari et al. (2013). A adição de glicerol faz romper as ligações de hidrogênio que estabilizam a matriz de amido nos filmes, reduzindo a coesão interna da rede e aumentando a solubilidade em água (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2018).

Tabela 13. Valores de solubilidade em filmes de amido de diferentes origens botânicas

<b>Origem botânica do amido</b>	<b>Plastificante</b>	<b>Tratamento de plasma</b>	<b>Solubilidade (%)</b>	<b>Referência</b>
Castanha d'água	Quitosana	Não	13,97 ± 0,22	Mei et al. (2013)
Banana ( <i>Musa paradisiaca</i> ) acetilada	Glicerol (50 g / 100 g de amido)	Não	18	Zamudio-Flores et al. (2009)
Milho	Glicerol (19 g / 100g de amido)	Não	19 ± 2	Medeiros Silva et al. (2020)
Octenilsuccinato de amido (OSA)	Glicerol (2 g / 4 g de OSA)	Não	20,34 ± 0,44	Leon-Bejarano, Ovando-Martínez, Simsek (2020)
Banana Terra	Glicerol (19g / 100g de amido)	Não	21,3 ± 1,7	Pelissari et al. (2013)
Banana Prata	Glicerol (19 g / 100g de amido)	Não	27,35 ± 3,86	De Faria Arquelau et al. (2018)
Trigo	Glicerol (33 g / 100 g de amido)	Não	30,16 ± 2,25	Basiak, Lenart, Debeaufort (2018)
Casca de banana prata amadurecidas	Glicerol (1,52 g / 8 g de amido)	Não	34 ± 2	Medeiros Silva et al. (2020)

O modelo experimental (Tabela 14) para a solubilidade apresentou um valor de significação forte (maior a 0,7), atribuindo maior força ao tratamento plasma na fase de suspensão, logo na fase granular e finalmente no filme formado. Não há significação em nenhuma interação de segunda ou terceira ordem. A otimização do modelo dá como resultado o filme do tipo APGPFPP com um menor valor de solubilidade correspondente a 30,09%.

Tabela 14. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para solubilidade

R-quadrado ajustado	0,8253				
ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	7	0,0128	0,0018	16,5197	0,0000
Resíduo	16	0,0018	0,0001		
Total	23	0,0145			
Modelo de regressão experimental fatorial					
<i>Variáveis</i>	<i>Coefficientes</i>		<i>Valor-P</i>	<i>Significância</i>	
Constante	0,3350		0,0000		
Plasma em A	-0,0084		0,0013	Sim	
Plasma em G	-0,0195		0,0000	Sim	
Plasma em F	-0,0063		0,0097	Sim	
Interação AG	0,0012		0,5784	Não	
Interação AF	0,0060		0,0124	Não	
Interação GF	-0,0005		0,8364	Não	
Interação AGF	0,0023		0,2935	Não	
Modelo de regressão ajustado:					
$S = 0,335 - 0,0084 * Plasma_A - 0,0195 * Plasma_G - 0,0063 * Plasma_F$					
Valor otimizado no modelo:					
S (%) = 30,09% com APGPFP (Real: 31,01% ± 0,75%)					
Análise de sensibilidade:					
S (%) = 31,35% com APGPFS (Real: 30,68% ± 0,58%)					
S (%) = 33,99% com APGSFP (Real: 34,28% ± 0,91%)					
S (%) = 31,75% com ASGPFP (Real: 30,76% ± 1,59%)					

### 5.2.6 Ângulo de contato com água

Este teste de ângulo de contato com água (ACA) mede o ângulo de contato formado quando uma gota de água é colocada na superfície do polímero, onde acontece uma atração entre as moléculas da água e a superfície do polímero. Essa força de atração depende das propriedades do sólido e do líquido, assim um ângulo de contato baixo entre o polímero e a água significa que eles têm uma forte atração e, portanto, eles aderem-se melhor (HEYDARI; ALEMZADEH; VOSSOUGH, 2013). A superfície dos filmes é considerada hidrofílica quando apresenta ângulo de contato menor a  $65^\circ$  com respeito à superfície e hidrofóbica quando maior a esse valor (LEON-BEJARANO, OVANDO-MARTÍNEZ, SIMSEK, 2020).

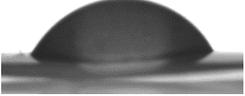
A Tabela 15 apresenta os valores de ângulo de contato dos filmes ao respeito da água, onde se mostra que todos os valores dos filmes apresentam hidrofílicidade, com exceção de APGSFP considerado mais hidrofóbico, sendo determinante a presença do tratamento plasma na fase granular e na fase de suspensão.

Do mesmo modo, a presença de glicerol em todos os filmes faz com que o ângulo de contato se reduza e acelera o espalhamento; também quando o formato da gota é mais arredondado indica que os filmes têm melhores propriedades de barreira, pois a absorção não é favorecida. Outros fatores como a morfologia dos filmes e o intumescimento das matrizes, afetam significativamente as propriedades da superfície (BASIAK; LENART; DEBEAUFORT, 2018).

Em comparação com outros autores (Tabela 16), os menores ACA da aplicação do plasma sobre filmes de amido de banana foram já superiores aos maiores ACA obtidos por Pankaj et al. (2015) com milho com alto teor de amilose (1,6 vezes).

Os valores mais altos de ACA neste estudo dão-se em APGSFP ( $65,1^\circ \pm 4,7^\circ$ ), bastante superiores aos reportados na literatura por Leon-Bejarano, Ovando-Martínez, Simsek (2020) com octenilsuccinato de amido (OSA) (32% superior) ou Heydari, Alemzadeh, Vossoughi (2013) com milho (33% superior), o que indica uma característica propriamente hidrofóbica apta para recobrimento de alimentos.

Tabela 15. Ângulo de contato com água para os filmes de amido de banana obtidos

Filme	Ângulo de contato com água ACA (°)	Imagem
ASGSFS	$50,3 \pm 4,6^b$	
ASGSFP	$56,2 \pm 7,3^{b,c}$	
ASGPFS	$63,2 \pm 6,1^c$	
ASGPFP	$63,8 \pm 6,2^c$	
APGSFS	$61,4 \pm 2,7^{b,c}$	
APGSFP	$65,1 \pm 4,7^c$	
APGPFS	$40,0 \pm 3,6^a$	
APGPFP	$45,2 \pm 2,9^{a,b}$	

*Indicam-se os valores de ângulo de contato com água dos filmes obtidos; todos os tipos de filme com n = 10. Letras sobrescritas diferentes indicam diferenças significativas com p < 0,05 no teste de Tukey.*

Tabela 16. Valores de ângulo de contato com água em filmes de amido de diferentes origens botânicas

<b>Origem botânica do amido</b>	<b>Plasma</b>	<b>Ângulo de contato (°) (Condições do estudo)</b>	<b>Referência</b>
Octenilsuccinato de amido (OSA)	Não	49,25 ± 0,27 (2 g de glicerol/4 g de OSA)	Leon-Bejarano, Ovando-Martínez, Simsek (2020)
Milho	Não	48,87 ± 1,34 (25 g de glicerol/100 g de amido) 35,27 ± 1,10 (35 g de glicerol/100 g de amido)	Heydari, Alemzadeh, Vossoughi (2013)
Trigo	Não	43 (50 g de glicerol/100 g de amido)	Basiak, Lenart, Debeaufort (2018)
Trigo (amido reticulado) com concentrado de proteína de soro de leite	Sim	39,7 ± 2,1 (400 W por 0,5 min) 18,9 ± 1,1 (450 W por 1 min) Plastificante: glicerol	Song et al. (2019)
Milho com alto teor de amilose	Sim	25,5 ± 0,6 (60kV por 5 min) 21,1 ± 3,5 (80kV por 5min) Plastificante: glicerol	Pankaj et al. (2015)

No modelo de regressão experimental fatorial obteve-se uma significação moderada (Tabela 17, R-quadrado ajustado menor a 0,7). A maior influência do tratamento plasma sobre o valor do ângulo de contato dá-se no amido granular e na fase de suspensão, porém essa interação é o que faz aumentar consideravelmente o valor da hidrofobicidade. Neste modelo não são significativas as interações com a aplicação de plasma na fase final do filme obtido, porém o fator considerado isolado tende a aumentar

a hidrofobicidade, o qual concorda com o expressado por Song et al. (2019) ao aumentar o poder do tratamento plasma ou o seu acréscimo no tempo.

A otimização do modelo dá como resultado o filme do tipo ASGPFP com um maior ângulo de contato. Ao estudar a sensibilidade do modelo, a aplicação de plasma em todas as fases do processo (APGPFP) diminui o ângulo de contato em 20,9°; porém quando do filme com maior ângulo de contato (ASGPFP) retira-se o tratamento plasma na fase final (ASGPFS) ou na fase filmogênica (ASGSFP), o aumento da hidrofobicidade mostra-se num decréscimo menor a 10°. Finalmente, quando muda da condição ótima (ASGPFP) para APGSFP, o valor mal decresce em 0,3°, o que seria uma diferença não significativa ao respeito do valor hidrofóbico ideal.

Tabela 17. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para ângulo de contato com água

R-quadrado ajustado	0,6716				
ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	7	6.163,65	880,52	24,08	0,00
Resíduo	72	2.632,79	36,55		
Total	79	8.796,44			
Modelo de regressão experimental fatorial					
<i>Variáveis</i>	<i>Coefficientes</i>		<i>Valor-P</i>	<i>Significância</i>	
Constante	55,8275		0,0000		
Plasma em A	-2,8750		0,0001	Sim	
Plasma em G	-2,7575		0,0001	Sim	
Plasma em F	1,7625		0,0111	Sim	
Interação AG	-7,5700		0,0000	Sim	
Interação AF	0,4600		0,4984	Não	
Interação GF	-0,3125		0,6453	Não	
Interação AGF	0,6750		0,3214	Não	
Modelo de regressão ajustado:					
$ACA(^{\circ}) = 55,8275 - 2,875 * Plasma_A - 2,7575 * Plasma_G + 1,7625 * Plasma_F - 7,57 * Intera\c{c}\tilde{a}o_{AG}$					
Valor otimizado no modelo:					
$ACA = 65,3^{\circ} \text{ com ASGPFP (Real: } 63,8^{\circ} \pm 6,2^{\circ}\text{)}$					
Análise de sensibilidade:					
$ACA = 44,4^{\circ} \text{ com APGPFP (Real: } 45,2^{\circ} \pm 2,9^{\circ}\text{)}$					
$ACA = 61,8^{\circ} \text{ com ASGPFS (Real: } 63,2^{\circ} \pm 6,1^{\circ}\text{)}$					
$ACA = 55,7^{\circ} \text{ com ASGSFP (Real: } 56,2^{\circ} \pm 7,3^{\circ}\text{)}$					
$ACA = 65,0^{\circ} \text{ com APGSFP (Real: } 65,1^{\circ} \pm 4,7^{\circ}\text{)}$					

### 5.2.7 Resistência à perfuração

Apresentam-se os valores de força máxima, resistência e alongação obtidos no teste de perfuração na Tabela 18, onde se apreciam diferenças significativas entre três grupos tanto para a força máxima como no valor da resistência à punção. Os maiores valores (maior que 6,5 N para força máxima e 0,34 MPa para resistência à tensão) obtêm-se nos filmes com tratamento de plasma na solução filmogênica (ou GP) (ASGPFS, ASGPFP, APGPFS e APGPFP). O valor percentual da alongação não apresentou diferenças significativas entre os tratamentos.

Tabela 18. Força máxima, resistência e alongação no teste de perfuração para os filmes de amido de banana obtidos

Filme	Força máxima na perfuração $F_{\text{máx P}}$ (N)	Resistência à perfuração RP (MPa)	Elongação na perfuração $\epsilon_P$ (%)
ASGSFS	$4,34 \pm 0,48^d$	$0,22 \pm 0,02^d$	$2,6 \pm 0,8^a$
ASGSFP	$4,96 \pm 0,68^{c,d}$	$0,25 \pm 0,03^{c,d}$	$2,5 \pm 0,3^a$
ASGPFS	$6,94 \pm 1,15^{a,b}$	$0,35 \pm 0,06^{a,b}$	$2,2 \pm 0,8^a$
ASGPFP	$8,31 \pm 0,55^a$	$0,42 \pm 0,03^a$	$2,1 \pm 0,4^a$
APGSFS	$5,83 \pm 0,50^{b,c}$	$0,30 \pm 0,03^{b,c}$	$2,4 \pm 0,6^a$
APGSFP	$6,41 \pm 1,05^{b,c}$	$0,33 \pm 0,05^{b,c}$	$1,9 \pm 0,5^a$
APGPFS	$6,72 \pm 0,38^{a,b}$	$0,34 \pm 0,02^{a,b}$	$3,2 \pm 0,3^a$
APGPFP	$6,88 \pm 0,59^{a,b}$	$0,35 \pm 0,03^{a,b}$	$2,8 \pm 0,7^a$

*Indicam-se os valores de força máxima na perfuração (N), resistência à perfuração (MPa) e alongação na perfuração (%) dos filmes; todos os tipos de filme com n = 4. Letras sobrescritas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas com p < 0,05 no teste de Tukey.*

O tratamento com plasma ajudou na diminuição da água disponível na fase de suspensão, assim diminui a quantidade de água por evaporar durante a secagem da solução filmogênica e permite uma melhor formação da matriz de amido. Assim, como a banana prata apresenta valores altos de teor de amilose, então facilita-se a formação de uma matriz com maior teor de polímero por área (PELLISSARI et al., 2013).

Valores de perfuração mostrados na literatura apresentam variância de resultados (Tabela 19). Essas diferenças podem consistir na variante dos testes aplicados para estudar estas características, pois obtêm-se valores de resistência à perfuração 47 vezes inferiores aos reportados por De Faria Arquélau et al. (2018) utilizando o mesmo material e condições semelhantes.

Tabela 19. Valores de força máxima, resistência e alongação no teste de perfuração em filmes de amido de diferentes origens botânicas

<b>Origem botânica do amido</b>	<b>Plastificante</b>	<b>Plasma</b>	<b>Força Máxima (N)</b>	<b>Resistência (MPa)</b>	<b>Elongação (%)</b>	<b>Referência</b>
Banana terra	Glicerol (19 g / 100 g de amido)	Não	8,1 ± 0,3	N/R	1,3 ± 0,1	Pelissari et al. (2013)
Octenilsuccinato de amido (OSA)	Glicerol (2 g / 4 g de OSA)	Não	4,48 ± 0,40	N/R	N/R	Leon-Bejarano et al. (2020)
Banana Prata	Glicerol (19 g / 100g de amido)	Não	N/R	20,01 ± 1,19	8,67 ± 1,01	De Faria Arquelau et al. (2018)
Milho	Glicerol (19 g / 100g de amido)	Não	N/R	20 ± 1	7,2 ± 0,8	Medeiros Silva, et al. (2020)
Casca de banana prata amadurecidas	Glicerol (1,52 g / 8 g de amido)	Não	N/R	1,5 ± 0,1	20 ± 2	Medeiros Silva, et al. (2020)
<i>N/R: Não reportado</i>						

Os resultados apresentados no estudo, no entanto, são similares aos obtidos por Pelissari et al. (2013) (Tabela 19) com banana terra, sendo reportado valores de força máxima e alongação similares. O modelo experimental fatorial para a resistência à perfuração teve significação forte (Tabela 20, R-quadrado ajustado superior a 0,7) e aponta para uma maior influência do tratamento plasma, ao respeito de dita resistência, na solução filmogênica, o qual evidencia o expressado na Tabela 18.

Neste modelo têm significância apenas as aplicações de plasma na suspensão e no filme final de forma positiva e, negativamente, a interação entre plasma aplicado no grânulo e na suspensão, dando como resultado ótimo o filme do tipo ASGPFP com 0,41 MPa. Efetuando a análise de sensibilidade, a aplicação de plasma em todas as fases do processo (APGPFP) diminui a resistência em 0,05 MPa (queda de 12%); porém quando da proposta ótima (ASGPFP) é tirado o tratamento plasma na fase de suspensão (ASGSFP), a resistência à perfuração decresce 36,5% (perda de 0,15 MPa).

Tabela 20. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para resistência à perfuração

R-quadrado ajustado	0,7358				
ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	7	0,1124	0,0161	13,3329	0,0000
Resíduo	24	0,0289	0,0012		
Total	31	0,1413			
Modelo de regressão experimental fatorial					
<i>Variáveis</i>	<i>Coefficientes</i>		<i>Valor-P</i>	<i>Significância</i>	
Constante	0,3208		0,0000		
Plasma em A	0,0083		0,1885	Não	
Plasma em G	0,0466		0,0000	Sim	
Plasma em F	0,0173		0,0095	Sim	
Interação AG	-0,0292		0,0001	Sim	
Interação AF	-0,0079		0,2085	Não	
Interação GF	0,0021		0,7324	Não	
Interação AGF	-0,0074		0,2415	Não	
Modelo de regressão ajustado:					
$RP(\text{MPa}) = 0,3208 + 0,0466 * \text{Plasma}_G + 0,0173 * \text{Plasma}_F - 0,0292 * \text{Interação}_{AG}$					
Valor otimizado no modelo:					
$RP = 0,41 \text{ MPa com ASGPFP (Real: } 0,42 \text{ MPa } \pm 0,03 \text{ MPa)}$					
Análise de sensibilidade:					
$RP = 0,36 \text{ MPa com APGPFP (Real: } 0,35 \text{ MPa } \pm 0,03 \text{ MPa)}$					
$RP = 0,26 \text{ MPa com ASGSFP (Real: } 0,25 \text{ MPa } \pm 0,03 \text{ MPa)}$					
$RP = 0,38 \text{ MPa com ASGPFS (Real: } 0,35 \text{ MPa } \pm 0,06 \text{ MPa)}$					

Como apresentado Tabela 18 não houve diferença significativa entre os valores de alongação no teste de perfuração (Tabela 21, significação fraca com R-quadrado ajustado muito inferior a 0,7).

Nesse modelo apenas há significação com a interação entre plasma na fase granular e na fase de suspensão (AG), com o qual o modelo ótimo é a ausência de tratamento (ASGSFS), o que não é significativamente diferente de aplicar o plasma DBD em todas as etapas (APGPFP).

Tabela 21. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para alongação na perfuração

R-quadrado ajustado	0,1879				
ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	7	0,0004	0,0001	2,0247	0,0935
Resíduo	24	0,0007	0,0000		
Total	31	0,0012			
Modelo de regressão experimental fatorial					
<i>Variáveis</i>	<i>Coefficientes</i>		<i>Valor-P</i>	<i>Significância</i>	
Constante	0,0246		0,0000		
Plasma em A	0,0011		0,2621	Não	
Plasma em G	0,0010		0,3175	Não	
Plasma em F	-0,0013		0,1861	Não	
Interação AG	0,0030		0,0059	Sim	
Interação AF	-0,0008		0,4034	Não	
Interação GF	0,0003		0,7366	Não	
Interação AGF	0,0000		1,0000	Não	
Modelo de regressão ajustado:					
$\epsilon_P(\%) = 0,0246 + 0,003 * \text{Interação}_{AG}$					
Valor otimizado no modelo:					
$\epsilon_P = 2,8\% \text{ com ASGSFS (Real: } 2,6\% \pm 0,8\%)$					
Análise de sensibilidade:					
$\epsilon_P = 2,2\% \text{ com APGSFS (Real: } 2,4\% \pm 0,6\%)$					
$\epsilon_P = 2,2\% \text{ com ASGPFS (Real: } 2,2\% \pm 0,8\%)$					
$\epsilon_P = 2,8\% \text{ com ASGSFP (Real: } 2,5\% \pm 0,3\%)$					
$\epsilon_P = 2,8\% \text{ com APGPFP (Real: } 2,8\% \pm 0,7\%)$					

### 5.2.8 Resistência à tensão

Os resultados do teste de tensão mostram-se na Tabela 22, onde se apreciam diferenças significativas entre os tipos de filmes produzidos. Concretamente aqueles que apresentam aplicação de plasma na fase final (FP) oferecem maiores valores de resistência à tensão (ASGSFP, ASGPFP, APGSFP e APGPFP). Quanto ao valor da elongação, aprecia-se parcialmente que filmes com aplicação de plasma na fase de amido granular junto com a fase de suspensão (família APGP) apresentam os melhores valores de elongação. Não obstante, o módulo de Young ou elasticidade não mostrou diferenças significativas entre os tipos de filme.

Tabela 22. Força máxima, resistência, elongação e módulo de Young no teste de tensão para os filmes de amido de banana obtidos

Filme	Força máxima $F_{\max \sigma}$ (N)	Resistência à tensão $\sigma$ (MPa)	Elongação na tensão $\epsilon_{\sigma}$ (%)	Módulo de Young E (MPa)
ASGSFS	11,44 ± 2,04 <sup>b</sup>	6,17 ± 1,10 <sup>b</sup>	4,3 ± 0,2 <sup>b</sup>	144,15 ± 20,46 <sup>a</sup>
ASGSFP	8,07 ± 1,67 <sup>b,c</sup>	4,33 ± 0,90 <sup>b,c</sup>	1,8 ± 0,3 <sup>c</sup>	243,67 ± 72,78 <sup>a</sup>
ASGPFS	8,65 ± 1,74 <sup>b,c</sup>	4,24 ± 0,85 <sup>b,c</sup>	2,9 ± 1,8 <sup>c</sup>	268,09 ± 285,77 <sup>a</sup>
ASGPFP	8,30 ± 0,83 <sup>b,c</sup>	4,19 ± 0,42 <sup>b,c</sup>	2,0 ± 0,2 <sup>c</sup>	209,55 ± 38,00 <sup>a</sup>
APGSFS	7,44 ± 1,70 <sup>c</sup>	4,11 ± 0,94 <sup>c</sup>	3,0 ± 0,9 <sup>c</sup>	141,63 ± 38,34 <sup>a</sup>
APGSFP	16,36 ± 0,40 <sup>a</sup>	9,11 ± 0,22 <sup>a</sup>	4,2 ± 0,3 <sup>b</sup>	215,98 ± 12,95 <sup>a</sup>
APGPFS	13,22 ± 0,99 <sup>a,b</sup>	6,79 ± 0,51 <sup>b</sup>	7,6 ± 2,0 <sup>a</sup>	92,34 ± 18,65 <sup>a</sup>
APGPFP	13,51 ± 0,53 <sup>a,b</sup>	7,16 ± 0,28 <sup>a,b</sup>	6,6 ± 1,9 <sup>a</sup>	113,14 ± 26,46 <sup>a</sup>

*Indicam-se os valores de força máxima na tensão (N), resistência à tensão (MPa), elongação na tensão (%) e módulo de Young (MPa) dos filmes; todos os tipos de filme com n = 4. Letras sobrescritas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas com p < 0,05 no teste de Tukey.*

O comportamento do aumento da resistência à tensão dos filmes empregando plasma DBD é similar ao obtido por Song, et al. (2019), o qual se explica porque a energia das partículas excitadas geradas pelo plasma excede ou se aproxima da energia do alongamento C–C. Assim, conforme o plasma é gerado, as partículas de alta energia impactam a superfície do filme e a energia é transferida para as moléculas da superfície, fazendo com que as ligações de C–H, C–C se rompam e formem radicais livres, os quais se recombinam novamente na superfície do filme e formam uma rede de estruturas reticuladas, o que faz aumentar essa resistência.

Um aumento na resistência à tensão dos filmes também foi observado por Sifuentes-Nieves et al. (2018) após o tratamento com plasma HMDSO. Esse tratamento reforçou os filmes e aumentou a resistência à tração; além disso, as mudanças na

orientação das hélices das moléculas de amido dentro das lamelas semicristalinas podem ter resultado em uma estrutura compacta que também influenciou em esta melhora.

A ambivalência de aumento e diminuição na alongação ocorre porque o plasma produz uma certa quantidade de calor, causando a perda de água dentro do filme, portanto a tenacidade do filme diminui, causando uma redução da alongação em alguns filmes tratados com plasma. Um aumento do poder poderia dar incremento à resistência, porém diminuiria o valor da alongação efetiva do filme (SONG et al., 2019).

No caso do plasma HDMSO, sim houve uma diminuição da alongação. Esse comportamento pode estar relacionado ao rearranjo compacto das estruturas do amido durante o tratamento com plasma que limita a extensibilidade das cadeias poliméricas (SIFUENTES-NIEVES et al., 2018).

Outro fator de peso na consideração do fenômeno da resistência-elongação na tensão é o teor de umidade: um maior teor de umidade nos filmes exerce um importante efeito plastificante, que reduz a resistência mecânica e aumenta a flexibilidade dos filmes de biopolímero (PELISSARI et al. 2013), o que concorda com os resultados obtidos no teste de umidade em comparação com os do teste de tensão. Basiak, Lenart, Debeaufort (2018) propõem também que o plastificante incorporado a uma matriz de amido reduz a afinidade intramolecular entre as cadeias de amido, formando ligações de hidrogênio entre o plastificante e as moléculas de amido; assim, sob tensão de tração, a matriz do filme tornou-se menos densa, facilitando os movimentos das cadeias de amido que resultaram em maior flexibilidade e maleabilidade.

Em comparação com a literatura (Tabela 23) os valores da resistência à tensão obtida para os filmes (4,11–9,11 MPa) é similar e, às vezes melhor, à maioria dos resultados obtidos pelos autores, exceto Daudt et al. (2016) com pinhão, Sifuentes-Nieves et al. (2018) com milho com alto teor de amilose e Pelissari et al. (2013) com banana terra. O valor da tensão é consideravelmente menor aos resultados reportados, como consequência da rigidez que outorga o plasma DBD nas matrizes dos filmes.

O modelo experimental fatorial para a resistência à tensão apresenta-se na Tabela 24 com significação forte (R-quadrado ajustado superior a 0,7) e aponta para uma maior contribuição do tratamento plasma no valor da resistência na fase de amido granular, na fase final e na interação de ambas as aplicações.

Tabela 23. Valores de resistência, alongação e módulo de Young no teste de tensão em filmes de amido de diferentes origens botânicas

Origem botânica	Plastificante	Plasma	Resistência à tensão (MPa)	Elongação na tensão (%)	Módulo de Young (MPa)	Referência
Pinhão	Sem	Não	46,54 ± 2,78	3,1 ± 0,1	2.586 ± 1.75	Daudt et al. (2016)
Milho (70% amilose)	Glicerol (30 g / 100 g de amido)	Sim (HDMSO)	21,5	22	1.400	Sifuentes-Nieves et al. (2018)
Banana Terra	Glicerol (19 g / 100 g de amido)	Não	19,3 ± 1,9	4,5 ± 0,7	2.268,7 ± 96,8	Pelissari et al. (2013)
Octenilsuccinato de amido (OSA)	Glicerol (2 g / 4 g de OSA)	Não	9,60 ± 1,38	32,41 ± 4,24	239,55 ± 15,39	Leon-Bejarano, Ovando-Martínez, Simsek (2020)
Milho	Glicerol (19 g / 100g de amido)	Não	9,0 ± 0,9	4,4 ± 0,2	700 ± 10	Medeiros Silva et al. (2020)
Banana ( <i>Musa sapientum</i> Linn cv. Kluai Namwa)	Sorbitol (40 g / 100 g de amido)	Não	8,86 ± 1,7	21,5 ± 9,6	166,5 ± 61,4	Orsuwan, Sothornvit (2017)
Milho	Glicerol (25 g / 100 g de amido) e filossilicato (5 g / 100 g de amido)	Não	8,51 ± 0,77	49,18 ± 8,01	84.,28 ± 4,51	Heydari, Alemzadeh, Vossoughi (2013)
Trigo (amido reticulado) com concentrado de proteína de soro de leite	Glicerol (59 g / 100 g material)	Sim (DBD, 400 W por 1 min)	6,64 ± 0,13	70,13 ± 0,86c	N/R	Song et al. (2019)
Banana ( <i>Musa paradisíaca</i> )	Glicerol (2 g / 4 g de amido)	Não	4,6 ± 0,2	37,5 ± 0,50	N/R	Zamudio-Flores et al. (2006)
Trigo	Glicerol (33 g / 100 g de amido)	Não	3,29 ± 0,79	15,21 ± 5,88	0,12 ± 0,05	Basiak, Lenart, Debeaufort (2018)
Cascas de banana prata amadurecidas	Glicerol (1,52 g / 8 g de amido)	Não	0,74 ± 0,02	31 ± 1	5,2±0,1	Medeiros Silva et al. (2020)
Banana Prata	Glicerol (19 g / 100g de amido)	Não	0,70 ± 0,05	19,34 ± 2,89	33,08 ± 6,26	De Faria Arquélau et al. (2018)
N/R: Não reportado						

Diferentemente de outras variáveis, o modelo não considera significativa a aplicação do modelo na fase de suspensão filmogênica como sim considera, positivamente a sua interação na aplicação do plasma DBD na fase granular, porém negativamente com a fase final e na interação de terceira ordem.

Contudo, o valor ótimo do modelo é apresentado para o filme tipo APGSFP com 8,94 MPa. Todavia, na análise de sensibilidade, a aplicação de plasma em todas as fases do processo (APGPFP) só diminui a resistência em 1,62 MPa (queda de 18%); porém quando do filme com valor mais alto de resistência (APGSFP) é tirado o tratamento plasma na fase granular ou na fase final (APGSFS ou ASGSFP), a resistência à tensão cai mais da metade (decréscimos de até 56% por perda de até 5 MPa).

Tabela 24. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para resistência à tensão

R-quadrado ajustado	0,8557				
ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	7	95,6417	13,6631	27,2571	0,0000
Resíduo	24	12,0304	0,5013		
Total	31	107,6721			
Modelo de regressão experimental fatorial					
<i>Variáveis</i>	<i>Coefficientes</i>		<i>Valor-P</i>	<i>Significância</i>	
Constante	5,7625		0,0000		
Plasma em A	1,0288		0,0000	Sim	
Plasma em G	-0,1674		0,1937	Não	
Plasma em F	0,4346		0,0020	Sim	
Interação AG	0,3507		0,0099	Sim	
Interação AF	0,9059		0,0000	Sim	
Interação GF	-0,3561		0,0089	Sim	
Interação AGF	-0,8019		0,0000	Sim	
Modelo de regressão ajustado:					
$\sigma(\text{MPa}) = 5,7625 + 1,0288 * \text{Plasma}_A + 0,4346 * \text{Plasma}_F + 0,3507 * \text{Interação}_{AG} + 0,9059 * \text{Interação}_{AF} - 0,3561 * \text{Interação}_{GF} - 0,8019 * \text{Interação}_{AGF}$					
Valor otimizado no modelo:					
$\sigma = 8,94 \text{ MPa com APGSFP (Real: } 9,11 \text{ MPa } \pm 0,22 \text{ MPa)}$					
Análise de sensibilidade:					
$\sigma = 7,32 \text{ MPa com APGPFP (Real: } 7,16 \text{ MPa } \pm 0,28 \text{ MPa)}$					
$\sigma = 3,94 \text{ MPa com APGSFS (Real: } 4,11 \text{ MPa } \pm 0,94 \text{ MPa)}$					
$\sigma = 4,17 \text{ MPa com ASGSFP (Real: } 4,33 \text{ MPa } \pm 0,90 \text{ MPa)}$					

No modelo experimental fatorial para a elongação (Tabela 25) com significação forte (R-quadrado ajustado superior a 0,7), a variável de maior contribuição à elongação é a aplicação do plasma na fase granular, na fase de suspensão e a interação

das duas, sendo que a aplicação do plasma na fase final é considerada como não significativa. Esse aspecto considerado oposto ao anterior explica, pois, o proposto por Sifuentes-Nieves, et al. (2018) e Song et al. (2019) em relação ao comportamento da matriz sob o tratamento de plasma e as relações dicotômicas entre resistência à tensão e alongação.

A otimização do modelo apresenta-se para o filme tipo APGPFS com 7,1%. Já a aplicação de plasma em todas as fases do processo (APGPF) é apenas menor que o valor ótimo. Contudo, quando da combinação ótima (APGPFS) é tirado o tratamento plasma na fase granular ou na fase de suspensão (APGSFS ou ASGPFS), a alongação diminui para a metade (decréscimos de até 66% por perda de até 4,7%).

Tabela 25. Modelo de regressão do delineamento experimental fatorial para alongação na tensão

R-quadrado ajustado	0,7567				
ANOVA					
	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F de significação</i>
Regressão	7	0,0123	0,0018	14,7723	0,0000
Resíduo	24	0,0029	0,0001		
Total	31	0,0152			
Modelo de regressão experimental fatorial					
<i>Variáveis</i>	<i>Coefficientes</i>		<i>Valor-P</i>	<i>Significância</i>	
Constante	0,0406		0,0000		
Plasma em A	0,0131		0,0000	Sim	
Plasma em G	0,0073		0,0009	Sim	
Plasma em F	-0,0039		0,0562	Não	
Interação AG	0,0102		0,0000	Sim	
Interação AF	0,0045		0,0295	Sim	
Interação GF	-0,0008		0,6834	Não	
Interação AGF	-0,0047		0,0231	Sim	
Modelo de regressão ajustado: $\varepsilon_{\sigma} = 0,0406 + 0,0131 * Plasma_A + 0,0073 * Plasma_G + 0,0102 * Interação_{AG} + 0,0045 * Interação_{AF} - 0,0047 * Interação_{AGF}$					
Valor otimizado no modelo: $\varepsilon_{\sigma} (\%) = 7,1\% \text{ com APGPFS (Real: } 7,6\% \pm 2,0\%)$					
Análise de sensibilidade: $\varepsilon_{\sigma} (\%) = 7,1\% \text{ com APGPF (Real: } 6,6\% \pm 1,9\%)$ $\varepsilon_{\sigma} (\%) = 2,7\% \text{ com APGSFS (Real: } 3,0\% \pm 0,9\%)$ $\varepsilon_{\sigma} (\%) = 2,4\% \text{ com ASGPFS (Real: } 2,9\% \pm 1,8\%)$					

### 5.2.9 Resumo dos modelos experimentais fatoriais e otimização

Tabela 26. Resumo dos modelos experimentais fatoriais das propriedades estudadas dos filmes obtidos

Propriedades	Relação cristalina/amorfa	Umidade	Solubilidade	Ângulo de contato com água	Resistência à perfuração	Elongação na perfuração	Resistência à tensão	Elongação na tensão
Significância	0,6451	0,8696	0,8253	0,6716	0,7358	0,1879	0,8557	0,7567
<i>Coefficientes</i>								
Constante	1,2517	0,1253	0,3350	55,8275	0,3208	0,0246	5,7625	0,0406
Plasma em A	0,0229	-0,0133	-0,0084	-2,8750				0,0131
Plasma em G		-0,0240	-0,0195	-2,7575	0,0466		-0,1674	0,0073
Plasma em F	0,0366	0,0094	-0,0063	1,7625	0,0173		0,4346	
Interação AG				-7,5700	-0,0292	0,0030	0,3507	0,0102
Interação AF							0,9059	0,0045
Interação GF	-0,0311	-0,0082					-0,3561	
Interação AGF	0,0214						-0,8019	-0,0047
Ranking (Sensibilidade a partir do melhor resultado)	APGSFP (1,321)	APGPFS (8,66%)	APGPFP (30,09%)	ASGPFP (65,3°)	ASGPFP (0,41 MPa)	ASGSFS (2,8%)	APGSFP (8,94 MPa)	APGPFS (7,1%)
	ASGSFP (1,318)	APGPFP (8,92%)	APGPFS (31,35%)	APGSFP (65,0°)	ASGPFS (0,38 MPa)	ASGSFP (2,8%)	APGPFP (7,32 MPa)	APGPFP (7,1%)
	APGPFP (1,301)	ASGPFS (11,33%)	ASGPFP (31,75%)	ASGPFS (61,8°)	APGPFP (0,36 MPa)	APGPFP (2,8%)	ASGSFP (4,17 MPa)	APGSFS (2,7%)
Correlação forte (> 0,7)		Correlação moderada (>0,5 e <0,7)			Correlação débil (<0,5)			

## 6. CONCLUSÕES

A obtenção do amido de banana prata verde com a solução de bissulfito de sódio resultou favorável pelo estado de conservação que produziu sobre a polpa contra o escurecimento enzimático como com ácido ascórbico ou água. A extração foi otimizada na proporção 1:3 (polpa/solução), estando a solução de bissulfito de sódio na concentração de 4% (m/v), a qual mostrou maiores valores na relação cristalino/amorfa (RCA). O rendimento do amido obtido foi de 24,35% com respeito à massa inicial da polpa de banana.

O tratamento com plasma DBD do amido produziu uma diferença significativa na relação cristalina/amorfa (RCA) ao respeito daqueles amidos sem tratamento. Entre as frequências do tratamento com plasma (50–1.000 Hz) não houve diferenças significativas na RCA, porém, foi escolhido o tratamento na frequência de 400 Hz por apresentar os maiores valores de absorbância na região  $930\text{ cm}^{-1}$  na espectroscopia FTIR, como referente de uma maior presença de ligações glicosídicas. As imagens do MEV comprovaram a diferença na morfologia que houve entre amidos tratados e os não tratados com plasma.

Os filmes foram preparados com o amido extraído na condição otimizada de e foram classificados em oito tipos atendendo à dicotomia de aplicação do plasma DBD em três etapas: fase granular, fase de suspensão filmogênica e fase de filme. Os filmes ASGSFS apresentaram uma menor RCA ao respeito dos filmes que passaram por qualquer um tratamento de plasma. Morfologicamente, houve diferenças no aspecto superficial no MEV, especialmente dos filmes que foram tratados na fase de suspensão (família GP) e na fase final (família FP), os quais proporcionaram uma matriz mais homogênea e com integridade estrutural.

Os filmes com melhores propriedades, avaliadas nos testes, são do tipo APGPFS e APGPFP para baixa umidade (<9,5%) e solubilidade (<31,1%) e maior alongação na tensão com média de 7%. Porém, se se deseja um filme hidrofóbico e com boa resistência à tensão, o filme APGSFP apresentou o maior ângulo de contato com água (>65°) e maior resistência à tensão (9,11 MPa) com boa resistência à perfuração (0,33 MPa, de um máximo de 0,42 MPa). Contudo, não houve diferenças significativas entre os tratamentos para o módulo de Young da tensão nem na alongação da perfuração.

Conclui-se, então que o tratamento de plasma DBD, especialmente nas fases de granular e filme final (APGSFP) consegue aumentar a hidrofobicidade e as propriedades mecânicas de tensão e perfuração que são importantes nas embalagens e é definido no presente estudo como a combinação ótima de condições de aplicação de plasma que contribui a aprimorar ditas características funcionais desejadas.

## REFERÊNCIAS

- ABDORREZA, M.; CHENG, L.; KARIM, A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, p. 56-60, 2011.
- AHT-ONG, D.; CHAROENKONGTHUM, K. Thermal Properties and Moisture Absorption of LDPE/Banana Starch Biocomposite Films. **Journal of Metals, Materials and Minerals**, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2002.
- ALCÁZAR-ALAY, S.; MEIRELES, M. Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 2, p. 215-236, 2015.
- ALMEIDA, M. C. *et al.* Characterization of Prata Banana (Musa AAB - Prata) Starch: Native and Modified by Annealing. **Starch - Stärke**, v. 72, n. 3-4, p. 1-25, 2020.
- ALMEIDA, N. *et al.* Determinação dos teores de amilose e amilopectina do amido de bananas e plátanos. **10ª Jornada Científica - Embrapa Mandioca e Fruticultura**, v. 103, 2016.
- BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. How glycerol and water contents affect the structural and functional properties of starch-based edible films. **Polymers**, v. 10, n. 412, p. 1-18, 2018.
- BELLO-PÉREZ, L. A. *et al.* Isolation and Partial Characterization of Banana Starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 47, n. 3, p. 854-857, 1999.
- BIE, P. *et al.* Structural characteristics and rheological properties of plasma-treated starch. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 34, p. 196-204, 2016
- BORGES, S. *et al.* Secagem de bananas prata e d'água por convecção forçada. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 3, p. 605-612, 2010.
- BRANDENBURG, R. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 26, 2017.
- CARLSTEDT, J. *et al.* Understanding starch gelatinization: The phase diagram approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 129, p. 62-69, 2015.
- CASAGRANDE, C.; PICOLLI, L. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, Santa Maria, p. 1-10, 2008.

CHAVES, I. **Escurecimento enzimático em frutos: polifenoloxidase de atemóia (annona cherimola Mill. X Annona squamosa L.)**. Dissertação. Mestrado em Alimentos e Nutrição, Universidade Estadual Paulista, 2009.

CHEN, N. *et al.* Interaction and action mechanism of starch with different phenolic compounds. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, v. 71, n. 6, p. 726-737, 2020.

CHIANG, B. H.; CHU, W. C.; CHU, C. L. A Pilot Scale Study for Banana Starch Production. **Starch - Stärke**, v. 39, n. 1, 5-8, 1987.

CHODIJAH, S. *et al.* Extraction of pectin from Banana Peels (*Musa Paradisiaca Fomatyptica*) for Biodegradable Plastic Films. **Journal of Physics: Conference** v. 1167, p. 1-6, 2019.

CORRADINI, E. *et al.* **Amido Termoplástico**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007.

DAUDT, R. M., *et al.* Comparative study on properties of edible films based on pinhão (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food Hydrocolloids**, 2016.

DE FARIA ARQUELAU, P. B. *et al.* Characterization of edible coatings based on ripe “Prata” banana peel flour. **Food Hydrocolloids**, 1-23, 2018.

DEEYAI, P., *et al.* Characterization of Modified Tapioca Starch in Atmospheric Argon Plasma under Diverse Humidity by FTIR Spectroscopy. **Chinese Physics Letters**, v. 30, n. 1, 2013.

FAO. **Food and agriculture data**. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat>. 2021

FERREIRA FORTES, C. *et al.* **O agronegócio da banana**. Brasília: Embrapa, 2016.

FONTES, S. *et al.* Characterization and study of functional properties of banana starch green variety of Mysore (*Musa AAB - Mysore*). **Food Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 224-231, 2017.

GAMARANO, D. *et al.* Crystal structure transformations in extruded starch plasticized with glycerol and urea. **Polymer Bulletin**, p. 1-22, 2019.

HAMMER, Ø.; HARPER, D.; & RYAN, P. **PAST: Paleontological statistics software package for education and data analysis**. **Palaeontologia Electronica**, Disponível em: [http://palaeo-electronica.org/2001\\_1/past/issue1\\_01.htm](http://palaeo-electronica.org/2001_1/past/issue1_01.htm), 2001.

HEYDARI, A.; ALEMZADEH, I.; VOSSOUGH, M. Functional properties of biodegradable corn starch nanocomposites for food packaging applications. **Materials & Design**, v. 50, p. 954-961, 2013.

IVANIČ, F. *et al.* Physical properties of starch plasticized by a mixture of plasticizers. **European Polymer Journal**, v. 193, p. 843-849, 2017.

JIMÉNEZ, A. *et al.* Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, n. 6, p. 2058-2076, 2012.

JIUGAO, Y.; NING, W.; XIAOFEI, M. The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol. **Starch - Stärke**, v. 57, n. 10, p. 494–504, 2005.

KARWASRA, B. L.; GILL, B. S.; KAUR, M. Rheological and structural properties of starches from different Indian wheat cultivars and their relationships. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 1, p. S1093-S1106, 2017.

KAYISU, K.; HOOD, L. F.; VANSOEST, P. J. Characterization of Starch and Fiber of Banana Fruit. **Journal of Food Science**, v. 46, n. 6, p. 1885-1890, 1981.

LEON-BEJARANO, M. D.; OVANDO-MARTÍNEZ, M.; SIMSEK, S. Physical, Barrier, Mechanical, and Biodegradability Properties of Modified Starch Films with Nut By-Products Extracts. **Foods**, v. 9, n. 226, p. 1-17, 2020.

LEONEL, M. *et al.* Extração e caracterização do amido de diferentes genótipos de bananeira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, p. 599-605, 2011.

LOPEZ-RUBIO, A. *et al.* Molecular Rearrangement Of Starch During In Vitro Digestion: Toward A Better Understanding Of Enzyme Resistant Starch Formation In Processed Starches. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 7, p. 1951-1958, 2008.

MALI, S.; GROSSMANN, M.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan. - mar., 2010.

MANIGLIA, B., *et al.* Emerging technologies to enhance starch performance. **Current Opinion in Food Science**, 2020.

MEDEIROS SILVA, V. D. *et al.* Biodegradable edible films of ripe banana peel and starch enriched with extract of Eriobotrya japonica leaves. **Food Bioscience**, v. 38, p. 1-9, 2020.

MEI, J. *et al.* Characterization of edible starch–chitosan film and its application in the storage of Mongolian cheese. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 57, p. 17-21, 2013.

MODENESE, D. **Efeito da radiação gama e de tratamentos hidrotérmicos sobre as características físico-químicas, funcionais e nutricionais da farinha e do amido de banana verde (Musa acuminata cv. Nanica)**. Dissertação. Mestrado em Ciências, Universidade de São Paulo, 2011.

MOREAU, M.; ORANGE, N.; FEUILLOLEY, M. G. Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination. **Biotechnology Advances**, v. 26, n. 6, p. 610-617, 2008.

OROPEZA, R.; MONTES, A.; PADRÓN, C. Películas biodegradables a base de almidón: propiedades mecánicas, funcionales y biodegradación. **Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v. 7, n. 1, p. 65-93, 2016.

ORSUWAN, A.; SOTHORNVIT, R. Effect of banana and plasticizer types on mechanical, water barrier, and heat sealability of plasticized banana-based films. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 42, n. 1, p. 1-8, 2017.

OTEY, F. H. *et al.* Starch-Based Film for Degradable Agricultural Mulch. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 13, n. 1, p. 90-92, 1974.

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

PELISSARI, F. M. *et al.* Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Starch - Stärke**, v. 64, n. 5, p. 382-391, 2012.

PELISSARI, F. M. *et al.* Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 681-690, 2013.

SANTOS, M. *et al.* Rendimento e caracterização físico-química de amido proveniente de banana da terra verde (*Musa sapientum* L.) utilizando diferentes antioxidantes. **XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2016.

SARTORI, T.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of unripe banana starch films incorporated with solid lipid microparticles containing ascorbic acid. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 210-219, 2016.

SEVENOU, O. *et al.* Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 31, p. 79-85, 2002.

SHAH, U. *et al.* Art and Science behind Modified Starch Edible Films and Coatings: A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 15, p. 568-580, 2016.

SIFUENTES-NIEVES, I. *et al.* Films made from plasma-modified corn starch: Chemical, mechanical and barrier properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 237, p. 1-7, 2020.

SIFUENTES-NIEVES, I. *et al.* Hexamethyldisiloxane cold plasma treatment and amylose content determine the structural, barrier and mechanical properties of starch-based films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 124, p. 651-658, 2018.

SIFUENTES-NIEVES, I. *et al.* Influence of gelatinization process and HMDSO plasma treatment on the chemical changes and water vapor permeability of corn starch films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 135, p. 196-202, 2019.

SILVA, M.; LOURENZI, C.; BARROS, E. Conceitos e métodos de controle do escurecimento enzimático no processamento mínimo de frutas e hortaliças. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 27, n. 1, p. 83-96, 2015.

SMRČKOVÁ, P. *et al.* Hydrolysis of wheat B-starch and characterisation of acetylated maltodextrin. **Carbohydrate Polymers**, p. 43-49, 2013.

SONG, J. *et al.* Effects on Surface and Physicochemical Properties of Dielectric Barrier Discharge Plasma-Treated Whey Protein Concentrate/Wheat Cross-Linked Starch Composite Film. **Journal of Food Science**, 2019.

SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. **Food Research International**, v. 40, n. 3, p. 365-370, 2007.

SOTO, D.; OLIVA, H. Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 32, n. 2, p. 154-175, 2012.

THAKUR, R. *et al.* Starch-based films: Major factors affecting their properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 139, p. 1079-1089, 2019.

THIRUMDAS, R. *et al.* Functional and rheological properties of cold plasma treated rice starch. **Carbohydrate Polymers**, p. 1723-1731, 2017.

VERSINO, F. *et al.* Starch-based films and food coatings: An overview. **Starch/Stärke**, v. 68, p. 1-12, 2016.

WALPOLE, R.; MYERS, R.; MYERS, S. *Probabilidad y estadística para ingenieros*. México: Prentice Hall Hispanoamericana, S. A., 2019.

WANG, S., *et al.* Starch Retrogradation: A Comprehensive Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568-585, 2015.

WANG, S. *et al.* Changes of multi-scale structure during mimicked DSC heating reveal the nature of starch gelatinization. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1-9, 2016.

WARREN, F. J. *et al.* Infrared Spectroscopy with Heated Attenuated Total Internal Reflectance Enabling Precise Measurement of Thermally Induced Transitions in Complex Biological Polymers. **Analytical Polymers**, v. 85, n. 8, p. 3999-4006, 2013.

WARREN, F.; GIDLEY, M.; FLANAGAN, B. Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study. **Carbohydrate Polymers**, v. 139, p. 35-42, 2016.

WHISTLER, R. L. **Banana Starch Production**. Depositante: Roy L. Whistler. Estados Unidos da América, Patente N° US005797985A, 1998.

WU, T.-Y.; SUN, N.-N.; CHAU, C.-F. Application of corona electrical discharge plasma on modifying the physicochemical properties of banana starch indigenous to Taiwan. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 26, n. 1, p. 244-251, 2018.

YAN, S. *et al.* Improved solubility of banana starch by dielectric barrier discharge plasma treatment. **International Journal of Food Science & Technology**, 2019.

ZAMUDIO-FLORES, P. *et al.* Effect of Oxidation Level on the Dual Modification of Banana Starch: The Mechanical and Barrier Properties of Its Films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 2, p. 822-829, 2009.

ZAMUDIO-FLORES, P. *et al.* Films Prepared with Oxidized Banana Starch: Mechanical and Barrier Properties. **Starch/Stärke**, v. 58, p. 274-282, 2006.

ZHANG, B. *et al.* Understanding the multi-scale structure and functional properties of starch modulated by glow-plasma: A structure-functionality relationship. **Food Hydrocolloids**, v. 50, p. 228–236, 2015.

ZHANG, P. *et al.* Banana starch: production, physicochemical properties, and digestibility—a review. **Carbohydrate Polymers**, p. 443-458, 2005.

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