



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

AISLAN BADEN DA CONCEIÇÃO ARAÚJO

**AVALIAÇÃO DO PLASMA FRIO NO PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS:
EFEITO NA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE MILHO E UTILIZAÇÃO NA
MODULAÇÃO DO AROMA DE SUCO DE LARANJA**

FORTALEZA

2022

AISLAN BADEN DA CONCEIÇÃO ARAÚJO

AVALIAÇÃO DO PLASMA FRIO NO PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS:
EFEITO NA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE MILHO E UTILIZAÇÃO NA
MODULAÇÃO DO AROMA DE SUCO DE LARANJA

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: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

FORTALEZA

2022

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

A687a Araújo, Aislan Baden da Conceição.

Avaliação do plasma frio no processamento de alimentos : Efeito na composição do óleo de milho e utilização na modulação do aroma de suco de laranja / Aislan Baden da Conceição Araújo. – 2022.
71 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.

1. Plasma frio. 2. Suco de laranja. 3. Óleo de milho. 4. Oxidação lipídica. 5. Perfil de aroma. I. Título.
CDD 660

AISLAN BADEN DA CONCEIÇÃO ARAÚJO

AVALIAÇÃO DO PLASMA FRIO NO PROCESSAMENTO DE ALIMENTOS:
EFEITO NA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE MILHO E UTILIZAÇÃO NA
MODULAÇÃO DO AROMA DE SUCO DE LARANJA

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

Aprovada em: 30 / 08 / 2022.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dra. Maria Valderez Ponte Rocha
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Aos meus irmãos, Jean e Erika. Aos meus pais, João e Iraildes, que sempre me apoiaram.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo enorme apoio e incentivo que sempre estão dispostos a me oferecer. À minha grande amiga Bárbara que sempre esteve presente com palavras de apoio e muito companheirismo.

Ao Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes por todo conhecimento que me passou, sempre com muita paciência, clareza e respeito.

Aos colegas do Núcleo de Análise e Desenvolvimento de Processos (NADP) pela companhia e ajuda.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

RESUMO

O plasma frio vem sendo estudado como tecnologia alternativa a processos térmicos na indústria alimentícia, porém já foi reportada sua capacidade de acelerar a oxidação lipídica em alimentos, o que pode ser um problema para o emprego dessa tecnologia. Além disso, o plasma demonstra capacidade de alterar a composição de compostos voláteis em sucos, abrindo a possibilidade de utilizar essa tecnologia para modular o aroma de sucos. O objetivo da pesquisa foi estudar o efeito do plasma no óleo de milho visando entender como ele afeta a composição de ácidos graxos e sua qualidade e entender o efeito do plasma no aroma e compostos voláteis do suco de laranja. O óleo de milho e o suco de laranja foram expostos a dois tipos de plasma, *glow plasma* (GP) e *dielectric barrier discharge plasma* (DBD). No DBD foi analisada a frequência de excitação do equipamento e no GP o fluxo de gás e o tempo de processamento, a presença de água foi avaliada para o processamento do óleo e o efeito desse parâmetro na composição foi estudado. A composição do óleo após processamento nos plasmas mostrou que não ocorreu oxidação lipídica do óleo em nenhuma das condições estudadas, foi verificado que no GP e DBD a mudança no perfil de ácidos graxos indicou que o ácido linoleico poderia estar sendo formado pela hidrogenação do ácido linoleico. Com água no meio, o ácido oleico teve seu teor elevado de maneira acentuada, supondo-se assim que a formação de espécies de H e OH contribuíram para um processo de convergência para o ácido oleico por meio de reações de hidrogenação do ácido linoleico e desidrogenação do ácido esteárico. A ausência de oxidação lipídica e não ter ocorrido uma elevação geral no teor de ácidos saturados indica que o plasma frio pode ser usado sem diminuir a qualidade do óleo. Os dois tipos de plasma alteraram a composição de voláteis do suco, os compostos que mostraram tendência a ser consumidos nas reações foram o limoneno, 4-terpineol e, em menor grau, o terpinoleno. Os compostos que demonstraram tendência a serem formados foram o α -pineno, Δ -3-careno e carvona. O GP na condição de 30 mL/min por 30 min levou a maior redução do 4-terpineol, sendo um ponto de interesse para a redução desse *off-flavor* no suco de laranja. O DBD na condição de 600 Hz foi o que mais conservou a característica cítrica do suco, mantendo o nível de limoneno do suco não processado e elevando o teor de Δ -3-careno. Ambos equipamentos alteraram a nota amadeirada do suco de laranja, porém pequenas alterações também foram vistas para as notas de aroma erva, apimentado e frutado. Dessa forma, os

dois tipos de plasma mostraram potencial para alterar o aroma do suco e poderiam ser usados para acentuar notas desejadas.

Palavras-chave: Plasma frio. Suco de laranja. Óleo de milho. Oxidação lipídica. Perfil de Aroma.

ABSTRACT

Cold plasma has been studied as an alternative technology to thermal processes in the food industry, but its ability to accelerate lipid oxidation in foods has already been reported, which may be a problem for the use of this technology. In addition, plasma demonstrates the ability to change the composition of volatile compounds in juices, opening up the possibility of using this technology to modulate the aroma of juices. The objective of the research was to study the effect of plasma on corn oil in order to understand how it affects the composition of fatty acids and their quality and understand the effect of plasma on the aroma and volatile compounds of orange juice. Corn oil and orange juice were exposed to two types of plasma, glow plasma (GP) and dielectric barrier discharge plasma (DBD). In the DBD plasma, the excitation frequency of the equipment was analyzed and in the GP, the gas flow and the processing time, the presence of water was evaluated for oil processing and the effect of this parameter on the composition was studied. The composition of the oil after processing in the plasmas showed that lipid oxidation of the oil did not occur in any of the conditions studied, it was verified that in the GP and DBD the change in the fatty acid profile indicated that the linoleic acid could be being formed by the hydrogenation of the linoleic acid. With the presence of water, oleic acid had its content increased in a marked way, assuming that the formation of H and OH species contributed to a convergence process for oleic acid through hydrogenation reactions of linoleic acid and dehydrogenation of stearic acid. The absence of lipid oxidation and the absence of a general increase in saturated acid content indicates that cold plasma can be used without decreasing oil quality. The two types of plasma altered the volatile composition of the juice, the compounds that tended to be consumed in the reactions were limonene, 4-terpineol and, to a lesser extent, terpinolene. The compounds that showed a tendency to be formed were α -pinene, Δ -3-carene and carvone. GP in the condition of 30 mL/min for 30 min led to the greatest reduction of 4-terpineol, being a point of interest for the reduction of this off-flavor in orange juice. The DBD in the 600 Hz condition was the one that best preserved the citrus characteristic of the juice, maintaining the same level of limonene as the unprocessed juice and increasing the Δ -3-carene content. Both devices altered the woody note of the orange juice, but small changes were also seen for the herbal, peppery and fruity aroma notes. Thus, both types of plasma showed the potential to alter the juice's aroma and could be used to accentuate desired notes.

Keywords: Cold plasma. Orange juice. Corn oil. Lipid oxidation. Aroma profile.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de plasma de descarga contínua.....	19
Figura 2 – Esquema de equipamento de barreira dielétrica.....	20
Figura 3 – Parâmetros de qualidade avaliados para alimentos.....	23
Figura 4 – Estrutura geral dos triglicerídeos.....	27
Figura 5 – Estruturas químicas dos ácidos oleico, linoleico, esteárico, palmítico e palmitoleico.....	28
Figura 6 – Representação do processo de auto-oxidação lipídica.....	29
Figura 7 – Representação do ataque de espécies reativas no grupo metil localizado entre duplas ligações no ácido linoleico.....	30
Figura 8 – Mecanismos de formação de hidroperóxidos a partir do ácido oleico submetido ao plasma frio.....	30
Figura 9 – Mecanismos para a formação de produtos secundários da oxidação do ácido oleico.....	31
Figura 10 – Estruturas de alguns dos compostos voláteis presentes no suco de laranja...	34
Figura 11 – Variação da porcentagem mássica (m/m) do óleo puro processado no glow plasma.....	42
Figura 12 – Possíveis reações e produtos obtidos a partir do limoneno.....	49
Figura 13 – Formação de carvona a partir da oxidação do limoneno.....	49
Figura 14 – Principais cátions envolvidos nas reações dos terpenos.....	50
Figura 15 – Principais reações dos compostos voláteis induzidas pela aplicação do plasma no suco de laranja.....	51
Figura 16 – Formação de α -pineno, β -mirceno e Δ -3-careno pelo maior consumo de limoneno.....	56
Figura 17 – Perfis de aroma do suco de laranja processado no DBD em diferentes frequências de excitação.....	59
Figura 18 – Perfis de aroma do suco de laranja processado no GP para diferentes fluxos de gás e tempos de processamento.....	61
Figura 19 – Perfis de aroma do suco de laranja processado no GP no fluxo de 30 mL/min para diferentes tempos de processamento.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais tipos de reações presentes durante a aplicação de plasma.....	21
Tabela 2 – Tempo de meia vida e localização de espécies reativas de oxigênio geradas pelo plasma frio.....	24
Tabela 3 – Parâmetros comumente estudados no tratamento de suco de laranja com plasma frio.....	33
Tabela 4 – Planejamento experimental do suco de laranja no GP.....	39
Tabela 5 – Composição mássica do óleo de milho (% m/m) tratado no glow plasma por 15 min para diferentes fluxos de gás.....	41
Tabela 6 – Composição mássica (% m/m) do óleo de milho puro tratado no DBD por 15 min em diferentes frequências de excitação.....	43
Tabela 7 – Composição do óleo de milho (% m/m) em mistura com água tratado no GP por 15 min.....	45
Tabela 8 – Composição do óleo de milho (% m/m) em mistura com água tratado no DBD por 15 min.....	46
Tabela 9 – Composição mássica (% m/m) de compostos voláteis do suco de laranja.....	47
Tabela 10 – Porcentagem mássica (% m/m) dos compostos voláteis do suco de laranja processado no DBD em diferentes frequências de excitação.....	48
Tabela 11 – Porcentagem mássica (% m/m) dos compostos voláteis do suco de laranja processado no GP em diferentes fluxos de gás e tempos de exposição.....	55
Tabela 12 – Descrição de odor dos compostos voláteis do suco de laranja e seus respectivos limiares de odor no ar.....	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	Plasma frio	18
3.2	Plasma frio no processamento de alimentos	21
3.3	Efeito do plasma frio em lipídios	26
3.4	Efeito do plasma frio no aroma de suco de laranja	32
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Amostras	37
4.2	Plasma	37
4.3	Processamento e análise do óleo de milho	38
4.4	Processamento do suco de laranja e análise dos compostos voláteis	39
4.5	Perfil de aroma do suco de laranja	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1	Óleo de milho	41
5.2	Óleo de milho em mistura com água	45
5.3	Suco de laranja	47
5.3.1	<i>Efeito do plasma tipo DBD nos compostos voláteis do suco de laranja</i>	47
5.3.2	<i>Efeito do glow plasma nos compostos voláteis do suco de laranja</i>	53
5.3.3	<i>Efeito do glow plasma e do plasma tipo DBD no perfil de aroma do suco de laranja</i>	57
6	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS	66

1 INTRODUÇÃO

A demanda por produtos alimentícios que apresentem características sensoriais, como cor, textura, aroma e sabor, cada vez mais próximas à de produtos naturais (não industrializados) tem crescido nos últimos anos e é uma das preocupações da indústria alimentícia oferecer produtos com essa característica para atrair consumidores (MANDAL; SINGH; PRATAP SINGH, 2018).

Durante o ciclo de vida do alimento, que vai desde a sua produção, processamento, distribuição até o preparo e consumo, ele está sujeito a diversas alterações nas suas características sensoriais. Essas alterações ocorrem devido a mudanças nas propriedades químicas e físicas do alimento, mudanças essas relacionadas a fatores como a exposição à luz, contato com agentes oxidantes, efeitos da temperatura, ação de enzimas presentes no alimento, além de outros fatores (GAVAHIAN et al., 2018).

Na fase de produção e processamento dos alimentos é muito comum a utilização de processos que utilizem calor para tratar o alimento, principalmente para a diminuição da carga de micro-organismos. Os processos de descontaminação utilizando calor já estão bem estabelecidos na indústria alimentícia, sendo processos eficientes na eliminação de patógenos sensíveis ao calor, entretanto a utilização de temperaturas mais elevadas nesses processos pode causar alterações nas propriedades físicas e químicas dos alimentos, podendo levar a produtos menos atrativos comercialmente (MANDAL; SINGH; PRATAP SINGH, 2018).

Essa preocupação com a conservação da qualidade do alimento faz com que ocorra a busca por processos alternativos. Nesse contexto as tecnologias não-térmicas de processamento têm ganhado mais atenção para o tratamento de alimentos, pois tem sido demonstrada a capacidade que esses processos tem de aumentar o tempo de prateleira dos produtos e ao mesmo tempo conservar a qualidade e reter os compostos ativos dos alimentos (GANESAN et al., 2021; KEENER; MISRA, 2016). Entre as técnicas de processamento não-térmico que vem sendo investigadas nas últimas décadas, estão o campo elétrico pulsado, tecnologias utilizando ozônio, processos a alta pressão e o plasma frio (GANESAN et al., 2021).

As pesquisas relacionadas à exposição de alimentos ao plasma frio têm demonstrado a influência desse processo em proteínas, vitaminas, compostos fenólicos, antioxidantes, lipídios, entre outros. A natureza química do plasma faz com que o efeito sobre os alimentos não sigam um padrão, ou seja, a depender das características do plasma

e da matriz alimentar os produtos pós-processamento podem apresentar efeitos do plasma bem distintos, mesmo que estejam presentes componentes de estruturas parecidas nos diferentes alimentos expostos ao plasma (FERNANDES; RODRIGUES, 2021; LAROQUE et al., 2022; SILVA et al., 2022).

É possível, por exemplo, que em determinado tipo de matriz alimentar o plasma leve a uma redução de compostos fenólicos, vitaminas ou que altere de maneira negativa a cor do alimento. Já a exposição de um outro alimento ao plasma poderia levar a alterações mais interessantes do ponto de vista do aprimoramento da qualidade, como o aumento de um tipo de vitamina na forma disponível, inativação de enzimas que poderiam alterar a qualidade do alimento durante o armazenamento, aumento do teor de flavonoides, o que mostra a diversidade de efeitos do plasma (SRUTHI et al., 2022).

Um dos alimentos mais consumidos no mundo é o suco de laranja, sendo um produto que passa pelo processo de pasteurização em temperaturas em torno de 80 °C. Essa elevação na temperatura pode levar a alterações químicas no suco que afetem o aroma do suco, dessa forma se torna interessante a utilização de tecnologias que permitam manter ou recuperar essa importante característica do alimento (KIM; RHEE, 2020).

O plasma frio tem se mostrado uma tecnologia não térmica com potencial para utilização na recuperação dessa característica. Através das reações desencadeadas pelas espécies reativas do plasma tem sido observada possibilidade de alteração de compostos responsáveis pelo aroma de sucos, entretanto para que esse processo seja utilizado da forma mais eficiente possível são necessários estudos para compreender as reações envolvidas no processo e quais alterações ocorrem no perfil de aroma do suco. A partir disso seria possível então que se utilizasse o plasma frio como uma tecnologia capaz de acentuar características de aromas que fossem consideradas mais atrativas para quem consome o produto (CAMPELO et al., 2020a, 2020b).

Além da aplicação no processamento de sucos, o plasma frio também tem sido estudado em aplicações envolvendo alimentos ricos em lipídios. Os lipídios possuem grande importância na indústria alimentícia tanto pela palatabilidade quanto pelo valor nutricional que possuem, sendo assim a aplicação de plasma em alimentos que contenham lipídios gera preocupação em como esses compostos são afetados durante o processo (GAVAHIAN et al., 2018).

O estudo dos efeitos do plasma frio em um alimento como o óleo de milho pode ser então uma forma de entender como essa tecnologia afeta os ácidos graxos que constituem o alimento, contribuindo para que o processamento com plasma frio possa ser

cada vez mais utilizado como uma tecnologia que visa não apenas conservar a qualidade dos alimentos, mas também melhorá-las quando possível (PÉREZ-ANDRÉS et al., 2020).

O processamento com plasma frio pode então ser visto de uma perspectiva de aprimoramento da qualidade de alimentos através da modulação dos componentes químicos de interesse. Ajustando os parâmetros do processamento com plasma, como o tipo de gás, tempo, voltagem e frequência, é possível então que se obtenham alimentos com características nutricionais e sensoriais atrativas comercialmente (CAMPELO et al., 2020a).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a influência do plasma frio no perfil de ácidos graxos de óleo de milho e na composição do perfil de compostos voláteis do suco de laranja.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a diferença que o tipo de equipamento gerador de plasma tem no efeito dessa tecnologia sobre o óleo de milho e suco de laranja.
- Analisar como os parâmetros do plasma (fluxo de gás e frequência de excitação), presença de água e tempo de exposição afetam o perfil de ácidos graxos do óleo de milho e de voláteis do suco de laranja.
- Entender a química das reações desencadeadas pelo plasma nos compostos voláteis do suco de laranja.
- Avaliar como a mudança no perfil de compostos voláteis do suco de laranja afeta o aroma do suco.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Plasma frio

O plasma pode ser definido como um gás que pode estar totalmente ionizado ou apenas parcialmente ionizado. A composição do plasma pode ser bastante variada, mas de forma geral as espécies que compõem o plasma são íons, elétrons livres, fótons, assim como moléculas e átomos neutros que podem estar em estado de energia elevados ou não. Apesar da presença dessa variedade de espécies, o plasma é considerado como uma substância quase neutra, devido ao equilíbrio geral entre as espécies carregadas positiva e negativamente (MEHMOOD; KAMAL; ASHRAF, 2018).

É possível classificar o plasma em térmico e não-térmico. No plasma térmico as espécies que constituem o plasma estão em equilíbrio térmico, isso implica dizer que todas as espécies possuem a mesma temperatura. No plasma não-térmico as temperaturas das espécies podem variar de uma para a outra, contudo em certas regiões do plasma é possível que um grupo de espécies possua a mesma temperatura, ou seja, estejam em equilíbrio térmico (PANKAJ; WAN; KEENER, 2018).

Em relação ao plasma não-térmico, quando as espécies em uma determinada região não estão em equilíbrio, o plasma pode ser classificado como plasma frio. O plasma frio é caracterizado pelo fato de que os elétrons presentes no meio possuem temperaturas muito mais altas do que as partículas mais densas presentes no plasma (PANKAJ; WAN; KEENER, 2018).

A geração do plasma a partir de um gás ou mistura de gases é feita com o fornecimento de energia para a substância. Quando uma quantidade suficiente de energia é fornecida ao gás, ocorre a dissociação da molécula. Para isso é necessário que a energia cinética das moléculas supere as energias de ligação entre os átomos. Da mesma forma quando a energia cinética dos átomos é suficientemente grande, a colisão entre eles faz com que esses átomos percam elétrons e se ionizem, dando origem ao plasma (BRISSET et al., 2008).

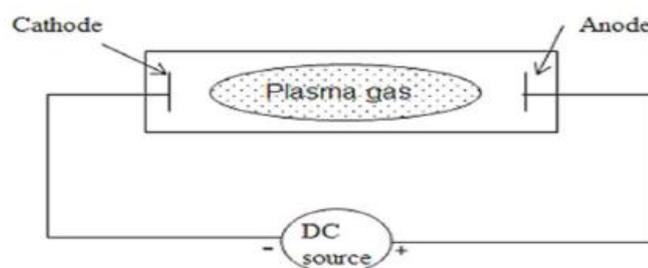
Existem diferentes processos para a geração de plasma, e dependendo do processo escolhido o plasma terá características diferentes, como densidade, temperatura, além de possuir estabilidade ou não, por exemplo. Alguns dos tipos mais comuns de geração de plasma são baseados em descargas elétricas ou fotoionização. Na fotoionização, a absorção de fótons pelo gás é responsável pelo processo de ionização, enquanto nos

processos de descarga elétrica são usados campos elétricos para ionizar o gás (EKEZIE; SUN; CHENG, 2017).

Os tipos de energia que podem ser aplicados para geração de plasma são variados, podendo ser energia elétrica, térmica, proveniente de radiação gama ou raios-x e luz UV. Contudo, na produção do plasma frio são normalmente empregados equipamentos que utilizam descargas elétricas para a ionização. Alguns desses equipamentos são o plasma de barreira dielétrica, jato de plasma, descarga de corrente contínua ou alternada, descargas pulsadas, descarga de rádio frequência, entre outros (PANKAJ; WAN; KEENER, 2018).

Nos equipamentos de descarga elétrica, as espécies presentes no gás são aceleradas pelo campo elétrico gerado no equipamento, e através das colisões entre as espécies o plasma é formado. Cada tipo de equipamento possui uma configuração particular para o tipo de plasma (posição, forma e tamanho de eletrodos, tipo de fonte de energia, etc.), a seguir são apresentados brevemente os tipos de plasma utilizados neste trabalho. Na Figura 1 é mostrado o esquema de um equipamento de descarga contínua, também chamado de *glow plasma* (GP) (CONRADS; SCHIMIDT, 2000).

Figura 1 - Esquema de plasma de descarga contínua.

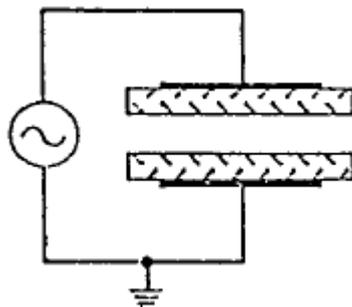


Fonte: Mehmood, Kamal e Ashraf (2018).

Nos equipamentos de descarga contínua são adicionados eletrodos nas extremidades de uma câmara onde gás é alimentado. Quando uma diferença de potencial suficiente é submetida entre os eletrodos, o plasma se forma. É necessário que a diferença de potencial entre os eletrodos seja mantida de forma estável, pois assim que a diferença de potencial é extinguida, as espécies reativas do meio se recombinam e voltam a sua forma neutra rapidamente (MEHMOOD; KAMAL; ASHRAF, 2018).

Outro tipo de equipamento bastante utilizado são os que utilizam barreiras dielétricas (DBD) na geração do plasma, na Figura 2 é mostrado o esquema básico desse tipo de equipamento.

Figura 2 - Esquema de equipamento de barreira dielétrica.



Fonte: Conrads e Schimidt (2000).

Para gerar o plasma em equipamentos de barreira dielétrica, são adicionados materiais dielétricos entre dois eletrodos e em seguida é mantida uma voltagem grande o bastante para que cargas elétricas acumulem na superfície do material dielétrico. O acúmulo de cargas na superfície do dielétrico causa descargas pontuais que ionizam o gás presente no meio das placas (CHEN et al., 2014).

Em equipamentos de descarga de rádio frequência são utilizados pulsos elétricos em ciclos de frequência que podem variar de alguns Hz até MHz. Cada tipo de equipamento de plasma possui particularidades que o tornam adequado para algum tipo de aplicação, sendo necessário então conhecer as características do plasma gerado para que se escolha corretamente o tipo de plasma (CONRADS; SCHIMIDT, 2000).

De maneira geral, a ação do plasma frio durante um processo é decorrente da interação das espécies reativas que compõem o plasma com o substrato que está sendo processado. Visto que os processamentos com plasma frio podem ser realizados a temperaturas médias, abaixo de 70 °C e muitas vezes a temperatura ambiente, o efeito da temperatura em determinados processos não é tão presente, conservando componentes de alimentos que sejam mais sensíveis ao aumento da temperatura (PAIXÃO et al., 2019).

As espécies reativas que irão compor o meio serão função dos gases alimentados no gerador de plasma, é possível a utilização de gases como CO₂, He, Ar e Ne, por exemplo, sendo muito comum a utilização de ar (natural ou sintético) ou mistura de gases ricos em oxigênio, nitrogênio e hidrogênio. A escolha do gás ou mistura de gases a ser

utilizada é de extrema importância para o processo, visto que algumas espécies químicas que serão geradas podem ser muito mais reativas que outras (NIEMIRA, 2014)

Quando são utilizados gases que contenham oxigênio ou nitrogênio, por exemplo, assim como a presença de água, é comum que sejam formados íons como H_3O^+ , O^- , O^+ , OH^- e N_2^+ . Podem também ser geradas outras espécies neutras, como peróxido de hidrogênio e ozônio, além de alguns radicais como $O\cdot$, $OH\cdot$ e $NO\cdot$. A formação dos ácidos nítrico e nitroso também pode ocorrer quando há a presença de nitrogênio. Na Tabela 1 são apresentados os principais tipos de reações presentes nas descargas de plasma (BRISSET et al., 2008; NIEMIRA, 2014).

Tabela 1 – Principais tipos de reações presentes durante a aplicação de plasma.

Tipo de reação	Reação	Tipo de reação	Reação
Agitação		Recombinação	
Partículas pesadas	$A + B \rightarrow A^* + B$	Átomos	$A + A + B \rightarrow A_2 + B$
Fóton	$A + h\nu \rightarrow A^*$	Elétron/íon	$A^+ + e^- \rightarrow A + h\nu$
Elétron	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$	Íon/íon	$A^- + B^+ \rightarrow AB$
Transferência	$A^* + B \rightarrow A + B^*$	Radicais	$R^o + H^o \rightarrow RH$
		Íon/Molécula	$A^+ + B \rightarrow AB^+$
Emissão de fóton	$A^* \rightarrow A + h\nu$	Transferência de carga	$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$
Ionização		Dissociação	
Impacto de partículas pesadas	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$	Impacto de partículas pesadas	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$
Fixação de elétron	$A + e^- \rightarrow A^-$	Fixação de elétron	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$
Impacto de fóton	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$	Impacto de fóton	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A + h\nu$
Impacto de elétron	$A + e^- \rightarrow A^+ + 2e^-$		

Fonte: Modificado de Brisset et al. (2008).

As aplicações do plasma estão distribuídas em uma variedade de áreas. O plasma pode ser utilizado na modificação de superfícies, descontaminação de alimentos, tratamento de águas residuais, esterilização de embalagens, alteração de atividade enzimática, além de uma variedade de outras aplicações (CONRADS; SCHMIDT, 2000).

3.2 Plasma frio no processamento de alimentos

A indústria alimentícia e a área acadêmica têm mostrado cada vez mais interesse em processos não térmicos no processamento de alimentos, buscando processos eficazes e mais brandos. As pesquisas nesses processos não térmicos têm focado em tecnologias como processamento a alta pressão, luz ultravioleta, ultrassom, campo elétrico pulsado e também plasma frio. O objetivo ao se utilizar esses métodos para processar alimentos é

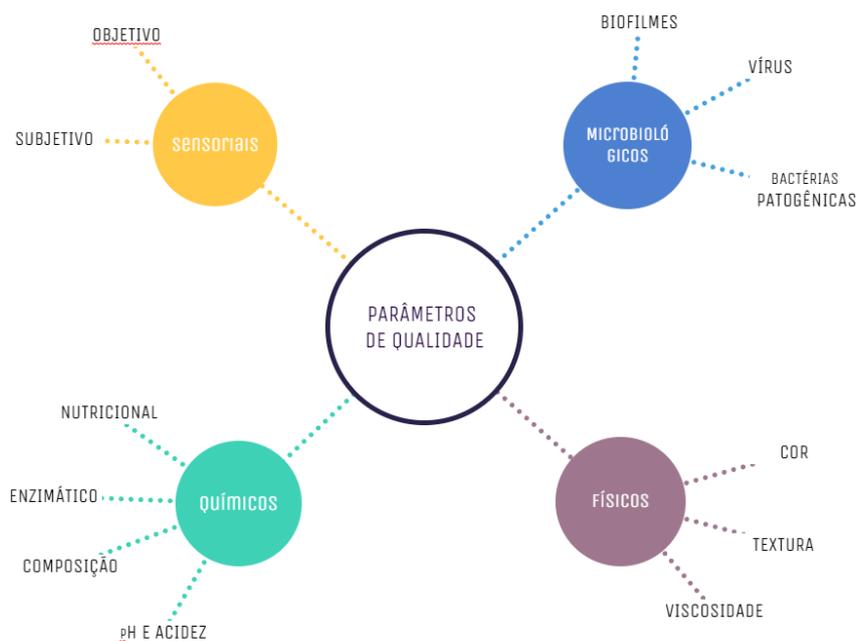
aprimorar a funcionalidade, tempo de prateleira e segurança dos alimentos evitando processos com temperaturas mais elevadas que possam causar alguma degradação da qualidade do alimento (LAROQUE et al., 2022).

Um dos principais atrativos do plasma entre pesquisadores é a capacidade que essa tecnologia possui de reter a qualidade de parâmetros como cor, textura e outros atributos sensoriais dos alimentos, além não deixar nenhum tipo de resíduo químico ao fim de processos como a sanitização assistida por plasma, por exemplo. Apesar das vantagens apresentadas por essa tecnologia o uso de uma nova tecnologia por qualquer tipo de indústria é um processo que depende de diversos fatores. Para o plasma alguns dos principais desafios estão relacionados ao desenvolvimento de fontes de plasma, regularização e o controle/otimização dos processos (KEENER; MISRA, 2016; MISRA, 2016).

Um aspecto relacionado ao controle/otimização dos processos com plasma frio que demanda bastante atenção é entender a química do plasma frio, a forma como as espécies geradas interagem com os constituintes dos alimentos e qual o resultado final no produto. Atenção especial tem sido dada ao plasma gerado utilizando ar como gás de trabalho, devido sua praticidade e custo. O plasma gerado com ar possui capacidade de gerar uma significativa quantidade de espécies químicas, segundo Keener e Misra (2016) o plasma de ar pode produzir mais de 75 espécies e participar de mais de 500 reações simultaneamente em diversas escalas de tempo a depender da complexidade do sistema.

Devido a essa grande variedade de espécies e possíveis interações com as matrizes alimentares uma gama variada de aplicações para o plasma em alimentos tem sido estudada: descontaminação microbiológica, modificação de funcionabilidade de componentes dos alimentos, inativação de enzimas, degradação de resíduos agroquímicos, etc. Na Figura 3 é mostrada uma visão geral de alguns dos critérios de qualidade utilizados para alimentos e que frequentemente são avaliados nos estudos de aplicação do plasma frio (MISRA, 2016).

Figura 3 - Parâmetros de qualidade avaliados para alimentos.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os parâmetros da Figura 3 são afetados de diferentes maneiras a depender das características do alimento e do plasma. Um fator determinante para os efeitos que serão observados nesses parâmetros após a aplicação do plasma é o estado físico do alimento. Enquanto nos sólidos se observam alterações principalmente na superfície, poros e a pequenas profundidades no interior do alimento, nos líquidos o efeito do plasma pode se propagar por todo volume do alimento (SUROWSKY; BUSSLER; SCHLÜTER, 2016).

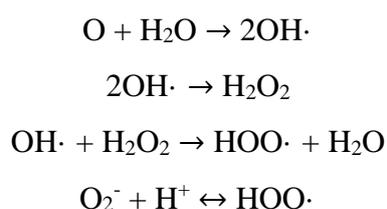
A propagação do efeito do plasma pelo líquido pode ocorrer tanto pelo efeito direto das espécies reativas com o líquido quanto pelas subseqüentes reações dos produtos que são gerados no meio. Espécies reativas de oxigênio estão entre as principais responsáveis pelos efeitos observados nos alimentos com a aplicação de plasma. Essas espécies apresentam tempos de meio vida de pequenas ordens de tempo, conforme pode ser visualizado na Tabela 2, sendo necessário que se mantenham condições de processo adequadas para que se atinja o efeito esperado sob o alimento (SUROWSKY; BUSSLER; SCHLÜTER, 2016; WHITEHEAD, 2016).

Tabela 2 – Tempo de meia vida e localização de espécies reativas de oxigênio geradas pelo plasma frio.

Propriedade	Radical hidroxila (OH·)	Oxigênio singleto (¹O₂)	Radical superóxido (O₂⁻)	Peróxido de hidrogênio (H₂O₂)
Meia-vida	1 ns	1 μs	1 μs	1 ms
Presença	Plasma, ar e líquido	Plasma, ar e líquido	Plasma, ar e líquido	Interface ar-líquido e líquido

Fonte: Modificado de Surowsky, Bussler e Schüter (2016).

Se tratando de alimentos líquidos a água vai geralmente fazer parte da própria constituição do alimento ou estar presente em diferentes níveis de umidade. O papel da água é de extrema importância durante a aplicação de plasma, visto que as espécies reativas de oxigênio do plasma tendem a reagir com as moléculas de água possibilitando a propagação de mais espécies reativas de oxigênio pelo líquido, sendo a principal dessas espécies formadas o OH·. Abaixo são apresentadas as reações de formação dos radicais hidroxila (OH·) e hidroperoxila (HOO·), peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e oxigênio singleto (O₂⁻) quando plasma é aplicado em um meio contendo água (WHITEHEAD, 2016).



Além dessas espécies é possível que ocorra em certas condições a formação de ozônio, óxidos de nitrogênio e ácido nítrico quando se usa ar como gás de trabalho. O tempo de exposição do alimento a todas essas espécies é um dos parâmetros mais importantes e efetivo quando se pensa no controle do processo. De forma geral a exposição do alimento a grande parte dessas partículas é cessada rapidamente logo após a fonte de plasma ser desligada, porém em alguns casos é possível que um efeito residual continue por um período de tempo após a aplicação do plasma. O peróxido de hidrogênio,

por exemplo, pode permanecer presente no meio por um tempo maior que a exposição do alimento ao plasma a depender do pH do meio (SUROWSKY; BUSSLER; SCHLÜTER, 2016).

Vários são os parâmetros do plasma frio que têm influência sob o processo: tipo de gás, fluxo de plasma, as características do equipamento (voltagem, frequência, potência, material do eletrodo) e tempo de exposição. Esses parâmetros tendem a influenciar a densidade, tipo e energia das partículas do plasma, sendo cruciais para a efetividade do processo (LAROQUE et al., 2022; TURNER, 2016).

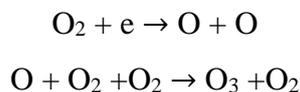
Não é possível que se defina uma faixa de tempo ideal para aplicação do plasma em alimentos de forma geral. Nos processos de inativação de enzimas estudados por Illera et al. (2019) foi constatado que o aumento do tempo de exposição ao plasma levava à redução da atividade enzimática em suco de maçã. Yong et al. (2019) constataram que o aumento da exposição de carne de porco ao plasma levava a uma acentuação da cor vermelha e também uma diminuição na taxa de oxidação lipídica. Dessa forma fica evidente que esse parâmetro deve ser definido levando em consideração o objetivo e particularidade de cada processo (SAREMNEZHAD et al., 2021).

O fluxo de plasma também se mostra um fator determinante no resultado final do tratamento, isso porque com a alteração da velocidade das partículas do plasma aumenta a possibilidade de colisões entre elas e conseqüentemente a possibilidade de reações é maior. Entretanto essas reações ocorrendo de forma mais rápida pode se apresentar tanto como uma vantagem ou desvantagem para o processo. Isso ocorre pois apesar do fluxo de gás maior aumentar a possibilidade de reações, o tempo de residência dessas espécies acaba sendo reduzido, ocorrendo até o risco que muitas dessas espécies reajam apenas na fase do plasma e não propaguem o efeito pelo alimento (BUTSCHER; WASKOW; VON ROHR, 2019; SAREMNEZHAD et al., 2021).

Em relação aos parâmetros inerentes a características dos equipamentos, como voltagem e frequência, tem sido observada uma relação entre a densidade e tipo de espécies com esses parâmetros. O aumento na energia geralmente leva ao aumento do número de elétrons e íons no gás e em suas energias, como consequência o número de espécies reativas em contato com o alimento pode aumentar consideravelmente sem que seja necessária uma mudança no fluxo de gás, o que torna esses parâmetros bastante úteis para o controle do processo (KOPUK; GUNES; PALABIYIK, 2022).

É possível inclusive que o ajuste da voltagem e/ou frequência possa levar a produção de ozônio (O_3) no meio, modificando consideravelmente o poder de oxidação

do plasma, sendo os equipamentos de barreira dielétrica utilizados a muito tempo com esse objetivo. Isso acontece justamente devido ao efeito que a voltagem ou frequência têm na energia e densidade dos elétrons do plasma, o que desencadeia as reações apresentadas abaixo (WHITEHEAD, 2016).



Mesmo apresentando interessantes aplicações que justifiquem o interesse no plasma frio para o processamento de alimentos, é evidente que existem pontos importantes a serem melhor estudados para diminuir as desvantagens que são inerentes a qualquer tipo de processo, principalmente em relação a reações que levem a produtos indesejados durante a aplicação do plasma e otimização do processo visando a redução do custo de energia, por exemplo. A alta reatividade das espécies geradas no plasma pode ocasionar a oxidação de componentes importantes de alguns alimentos, levando a diminuição na qualidade nutricional e sensorial, o que pode afetar o tempo de prateleira do produto (UCAR et al., 2021).

Um ponto interessante a respeito da utilização do plasma em alimentos é que essa tecnologia tem se mostrado segura do ponto de vista da não geração de compostos tóxicos após a aplicação do plasma em muitos dos processos estudados. Contudo já foi descrito na literatura uma possível relação entre inativação de micro-organismos pela aplicação de plasma com a toxicidade de prata e cobre liberados dos eletrodos dos equipamentos durante o processo (RAGNI et al., 2016). Isso mostra importância da compreensão de cada processo para entender a toxicidade que um alimento pode apresentar, seja causada pela exposição a diferentes materiais dos eletrodos nos geradores de plasma ou por qualquer outra espécie química que possa ser gerada das reações decorrentes da interação plasma-alimento (LAROQUE et al., 2022).

3.3 Efeito do plasma frio em lipídios

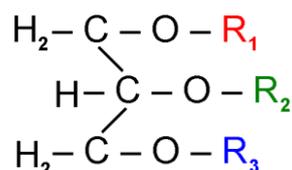
Os lipídios são uma classe de substâncias formadas por ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados que desempenham diversas funções nos organismos vivos, como função estrutural, reserva de energia e transporte de vitaminas, por exemplo.

O interesse da indústria alimentícia nos lipídios deriva, no entanto, do papel que eles desempenham nas propriedades organolépticas dos alimentos (HO; CHEN, 1994).

O sabor, textura e qualidade nutricional de alimentos ricos em lipídios são fortemente influenciados pela composição desses lipídios. Alimentos que possuem um maior teor de ácidos graxos insaturados na composição são geralmente mais recomendados para o consumo, uma vez que consumir lipídios com alto teor de ácidos graxos saturados e na configuração trans pode contribuir no aparecimento de doenças crônicas (MAGRI et al., 2020).

Óleos vegetais são um tipo de lipídio constituídos majoritariamente por triglicerídeos, que são produtos da reação entre três moléculas de ácidos graxos e uma molécula de glicerol. Os radicais alquila R_1 , R_2 e R_3 na Figura 4 são derivados dos ácidos graxos que reagiram para formar o óleo vegetal.

Figura 4 - Estrutura geral dos triglicerídeos.

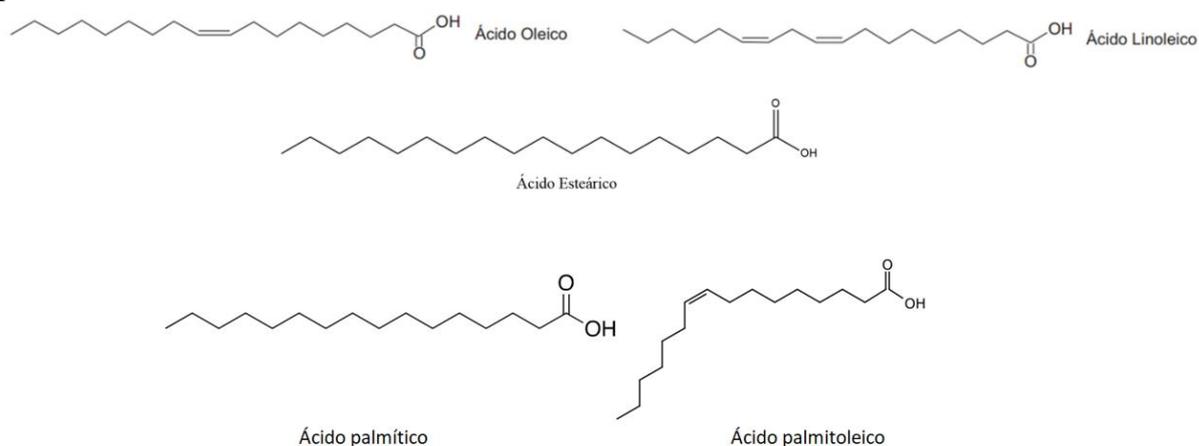


Fonte: elaborado pelo autor.

Comercialmente os óleos comestíveis são muito bem aceitos pelos consumidores, a Organização de Alimentos e Agricultura dos Estados Unidos estima que a área colhida e a produção de oleaginosas no mundo em 2019 são em torno de 324 milhões de hectares e 1.101 milhões de toneladas, respectivamente. O alto padrão de consumo faz com que novos métodos de processamento que mantenham a qualidade dos lipídios sejam estudados e avaliados na área acadêmica e industrial (DENG et al., 2022).

Entre os principais óleos usados pela indústria alimentícia está o óleo de milho. A composição de ácidos graxos dos óleos vegetais de forma geral é variável, porém os principais ácidos graxos para muitos óleos comerciais são conhecidos. Alguns desses principais compostos para o óleo de milho são os ácidos linoleico (C18:2), oleico (C18:1), esteárico (C18:0), palmitoleico (C16:1) e palmítico (C16:0), cujas estruturas são mostradas na Figura 5.

Figura 5 - Estruturas químicas dos ácidos oleico, linoleico, esteárico, palmítico e palmitoleico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Um processo pelo qual os óleos vegetais podem passar e que tem grande efeito na qualidade do alimento é a oxidação lipídica. Responsável por alterações no odor, sabor, textura e pela rancidez nos alimentos, a oxidação lipídica é um processo que na maioria das vezes se deseja evitar. Essa preocupação em relação à oxidação dos lipídios decorre não somente dos efeitos adversos à palatabilidade dos alimentos, mas também dos efeitos adversos à saúde das pessoas. O tratamento de alimentos pela tecnologia de plasma frio apresenta essa problemática em relação a degradação do conteúdo lipídico dos alimentos (GAVAHIAN et al., 2018; SUN et al., 2011).

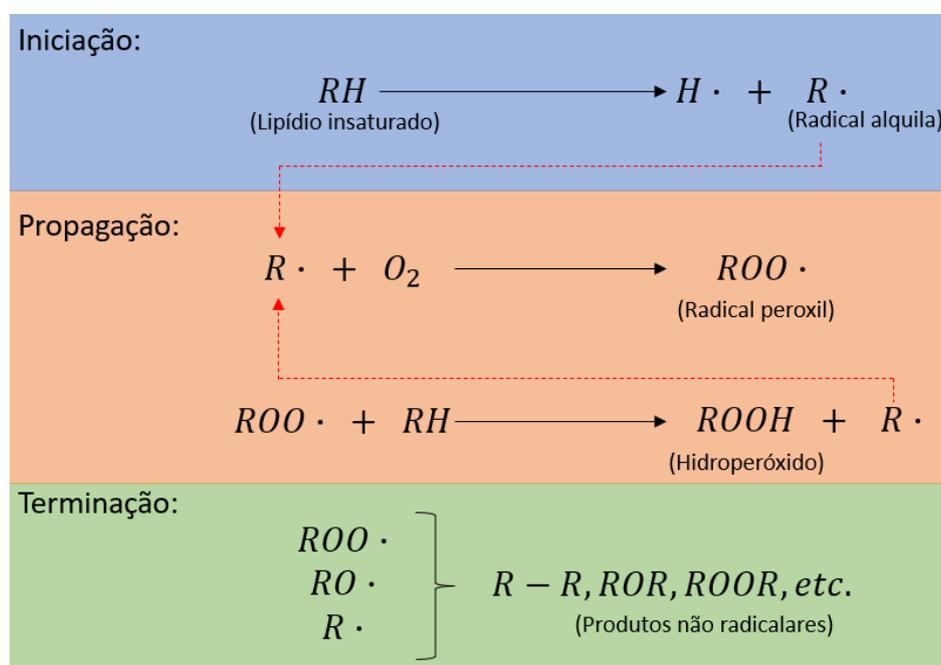
Espécies reativas de oxigênio geradas na aplicação do plasma demonstram grande potencial de dar início a oxidação lipídica. Os produtos dessa oxidação são em geral espécies muito mais estáveis quimicamente do que as espécies reativas de oxigênio, o que faz com que essas formas oxidadas dos lipídios, como aldeídos ou hidroperóxidos, por exemplo, permaneçam mais tempo no organismo e possam difundir para outros pontos do corpo humano, estendendo e propagando os efeitos das espécies reativas de oxigênio no organismo (RAMANA; SRIVASTAVA; SINGHAL, 2013).

A reatividade dos produtos da oxidação lipídica e o seu acúmulo faz com que eles contribuam para o aparecimento de doenças cardiovasculares, alterações no funcionamento das células, danos a proteínas e interferência na expressão de genes, além de outros problemas relacionados à saúde humana. Dessa forma o cuidado a respeito da oxidação lipídica em alimentos deve ser visto de diferentes perspectivas, que vão desde a manutenção da qualidade sensorial e nutricional até a segurança do alimento (RAMANA; SRIVASTAVA; SINGHAL, 2013; VERCELLOTTI; ST ANGELO; SPANIER, 1992).

Os mecanismos pelos quais a oxidação lipídica ocorre são bem conhecidos, sendo os principais a auto-oxidação lipídica, oxidação enzimática, termo e foto oxidação, além da oxidação catalisada por alguns tipos de metais, sendo a oxidação desses compostos um processo que pode ocorrer em diversas etapas do ciclo de vida do produto, desde a fabricação, armazenamento, distribuição e preparação do alimento (AHMED et al., 2016).

Se tratando da oxidação lipídica ocasionada pelo plasma, o principal mecanismo é a auto-oxidação lipídica iniciada pelas espécies reativas de oxigênio. A auto-oxidação lipídica ocorre em 3 etapas diferentes: iniciação, propagação e terminação (Figura 6). Na etapa de iniciação ocorre a retirada de um átomo de hidrogênio do ácido graxo, formando um radical livre desse ácido que em seguida pode ser convertido a um radical peroxil ($ROO\cdot$) que irá atacar outras moléculas do lipídio e dar início à etapa de propagação. O processo é cessado quando não há mais uma fonte de hidrogênio ou os radicais peroxil, alcóxil ($RO\cdot$) e alquila ($R\cdot$) formam produtos mais estáveis (AHMED et al., 2016; SHAHIDI; ZHONG, 2010).

Figura 6 - Representação do processo de auto-oxidação lipídica.

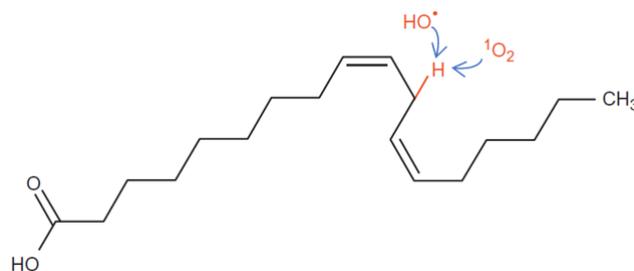


Fonte: Modificado de Gavahian et al. (2018).

Em relação a susceptibilidade a oxidação lipídica, os ácidos graxos poli-insaturados apresentam maior chance de sofrer a retirada do átomo de hidrogênio na etapa de iniciação, como representado na Figura 7. Enquanto em outros pontos da cadeia

carbônica de um ácido graxo a energia para retirada de um átomo de hidrogênio é cerca de 422 kJ/mol, na ligação C-H entre duplas ligações essa energia é cerca de 272 kJ/mol. Isso cria uma tendência de espécies como o radical hidroxila ou oxigênio singlete, por exemplo, reagirem primeiro com o ácido linoleico ou qualquer outro ácido que possua mais insaturações em sua cadeia (GAVAHIAN et al., 2018).

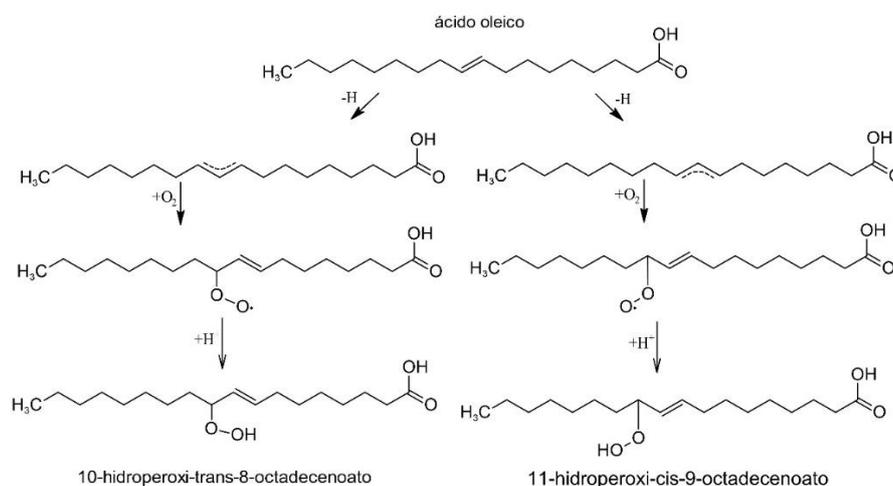
Figura 7 - Representação do ataque de espécies reativas no grupo metil localizado entre duplas ligações no ácido linoleico.



Fonte: Surowsky, Bussler e Schüter (2016).

Como produtos desse processo oxidativo dos lipídios temos de imediato os hidroperóxidos (ROOH) formados logo após a retirada do hidrogênio, denominados de produtos primários. Esses hidroperóxidos podem posteriormente passar por reações que geram os produtos secundários de oxidação lipídica, como aldeídos, hidrocarbonetos, cetonas, álcoois, etc. (SUN et al., 2011). Na Figura 8 são apresentados alguns mecanismos de formação de hidroperóxidos para o ácido oleico.

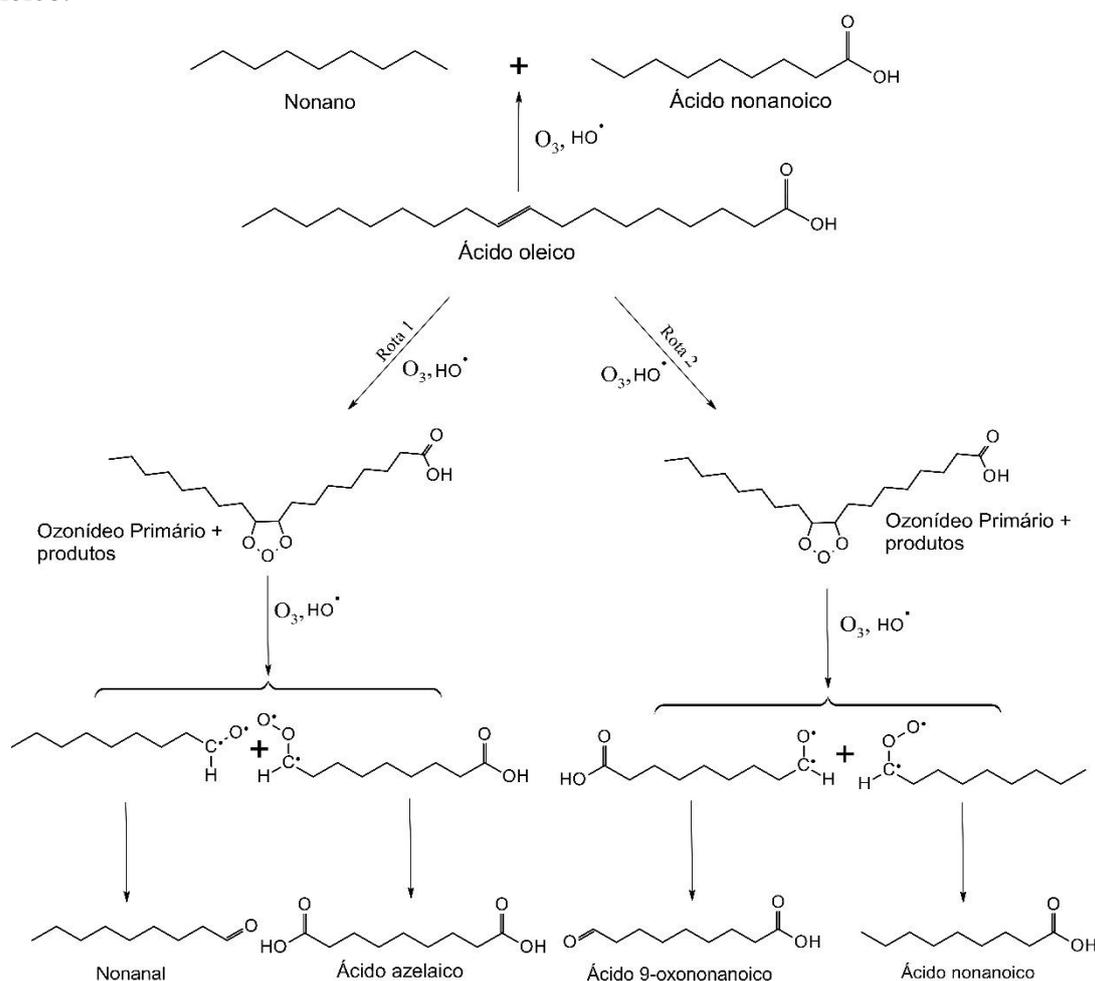
Figura 8 - Mecanismos de formação de hidroperóxidos a partir do ácido oleico submetido ao plasma frio.



Fonte: Modificado de Sarangapani et al. (2017).

Além dos hidroperóxidos, pode ocorrer também a formação de produtos secundários da oxidação lipídica. Os produtos secundários podem ser aldeídos, cetonas, álcoois, hidrocarbonetos, além de outros compostos. O perfil desses produtos gerados vai depender das características do alimento e das propriedades do plasma, na Figura 9 são apresentados alguns mecanismos do processo oxidativo do ácido oleico sob aplicação de plasma em que são gerados produtos de oxidação secundária quando ozônio está presente no meio (JADHAV; ANNAPURE, 2021; SARANGAPANI et al., 2017).

Figura 9 - Mecanismos para a formação de produtos secundários da oxidação do ácido oleico.



Fonte: Modificado de Sarangapani et al. (2017).

Os compostos voláteis que são gerados pela oxidação lipídica secundária estão associados com a formação de *off-flavors* nos alimentos contendo lipídios, ocasionando uma diminuição da qualidade sensorial. A percepção de sabor que esses compostos podem dar aos alimentos são descritos como rançosos, de peixe, gordurosos ou metálicos.

Os componentes voláteis contendo grupo carbonila na estrutura, especialmente aldeídos, são os principais responsáveis por essas percepções de sabor descritas nos lipídios oxidados (JADHAV; ANNAPURE, 2021; SUROWSKY; BUSSLER; SCHLÜTER, 2016).

Outro aspecto importante a respeito dos produtos da oxidação lipídica é a possibilidade de formação de ácidos graxos de cadeias mais curtas do que o original. Isso ocorreria através da exposição de ácidos mono ou poli-insaturados a espécies como o radical hidroxila ou o radical superóxido, levando a um aumento no teor de ácidos graxos saturados menores. Todavia já foi também reportado que a exposição do ácido esteárico (C18:0) ao plasma levou a uma redução deste ácido acompanhada de um aumento de ácidos saturados de menor tamanho (C10:0 e C12:0), indicando que não apenas os ácidos insaturados estariam sujeitos a essa quebra na cadeia carbônica (KORACHI et al., 2015; SUROWSKY; BUSSLER; SCHLÜTER, 2016).

3.4 Efeito do plasma frio no aroma de suco de laranja

O processamento de alimentos em geral pode causar alterações na percepção de aromas que o alimento possuía antes de ser processado. Isso está relacionado com a mudança no perfil de compostos voláteis do alimento, que são a base para a interpretação de odor nos receptores do corpo humano (SRUTHI et al., 2022). A preocupação a respeito da mudança no aroma dos alimentos ocorre devido à sensibilidade dos consumidores a essa característica, o aroma dos alimentos pode influenciar na escolha do produto, quantidade e até promover o desejo por um tipo específico de alimento (OZEN; SINGH, 2020).

Na Tabela 3 estão presentes alguns estudos relacionados a aplicação de plasma no processamento de suco de laranja. Muitos desses estudos focam em aspectos como pH, teor de compostos fenólicos e vitaminas, cor, composição de voláteis, inativação de microorganismos, por exemplo. Mesmo sendo realizados estudos a respeito da composição de compostos voláteis no suco de laranja, os aspectos relacionados a como o plasma afeta o aroma do suco, de um ponto de vista da composição desses compostos voláteis, são pouco explorados (CAMPELO et al., 2020a).

Tabela 3 – Parâmetros comumente estudados no tratamento de suco de laranja com plasma frio.

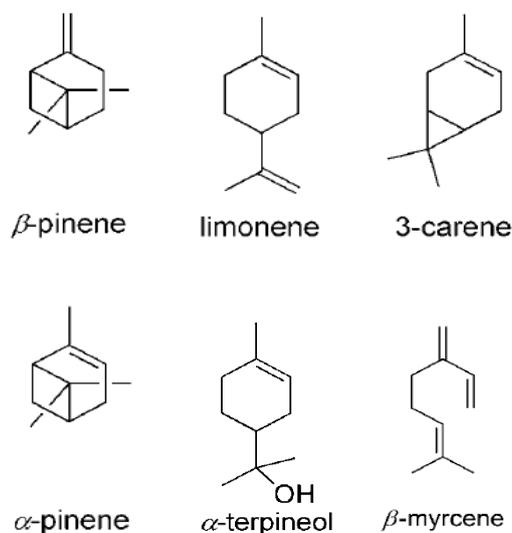
Plasma	Parâmetros estudados	Refrência
DBD, 90 kV, 30-120 s	Brix	Xu et al. (2017)
	pH	
	Vitamina C	
	Cor	
DBD, 15-60 s, 70 kV	Atividade enzimática	Almeida et al. (2017)
	Cor	
	Ácido cítrico e ascórbico	
	Grau de polimerização (frutooligossacarídeos)	
Jato de plasma, 20-120 s, 25 kHz, 650 W	Carga de microorganismos	Dasan e Boyaci (2018)
	pH	
	Cor	
DBD, 60 s, 50 Hz, 70 kV	Compostos fenólicos	Alves Filho et al. (2019)
	Compostos voláteis	
Glow plasma, 1300 V, 4,5 mL/min de suco em sistema contínuo	Compostos fenólicos	Dzimitrowicz et al. (2022)
	Sacarídeos	
	Concentração de metais	
	Compostos voláteis	
	Citotoxicidade	

Fonte: elaborado pelo autor.

O suco de laranja possui seu aroma formado pela interação de uma variedade de compostos e, devido a fatores relacionados ao processo produtivo, diferentes sucos de laranja irão apresentar diferentes características de aroma. Dentre os compostos que participam da construção do perfil de aroma do suco de laranja estão os terpenos, sesquiterpenos, álcoois, aldeídos e ésteres.

As estruturas químicas de alguns desses compostos são apresentadas na Figura 10, a similaridade nas estruturas desses terpenos faz com que sejam comuns reações de isomerização entre eles, assim como reações com espécies de oxigênio que podem levar a formação de álcoois, como o α -terpineol, por exemplo (PEREZ-CACHO; ROUSEFF, 2008).

Figura 10 - Estruturas de alguns dos compostos voláteis presentes no suco de laranja.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já foi observado que as espécies reativas geradas pelo plasma possuem a capacidade de alterar o conteúdo de compostos voláteis do suco de laranja, o que poderia levar a alterações no aroma do suco. No trabalho realizado por Alves Filho et al. (2019) os pesquisadores avaliaram o efeito do plasma frio nos compostos voláteis do suco de laranja e observaram que alguns compostos como limoneno e p-cimeno poderiam ser convertidos a 4-terpineol e α -terpineol, porém os autores concluíram que o suco obtido após o tratamento era um produto aceitável do ponto de vista da baixa quantidade de *off-flavors* formada.

Os *off-flavors* são compostos presentes nos alimentos que conferem um odor ou sabor desagradável para o alimento. A estrutura química dos *off-flavors* pode variar, sendo que alguns álcoois, cetonas, furanos e aldeídos podem conferir essas características sensoriais pouco aceitas pelos consumidores. Sendo assim se torna necessário que para o processamento do suco de laranja com plasma frio certo cuidado seja tomado com condições de processo que possam favorecer a formação de *off-flavors*. No quadro 1 são apresentados alguns dos compostos presentes no suco de laranja e uma descrição do odor relacionados a esses compostos (ELSS; KLEINHENZ; SCHREIER, 2007; PEREZ-CACHO; ROUSEFF, 2008).

Analisando o Quadro 1 é possível perceber a complexidade na formação do aroma do suco de laranja, pois cada composto presente pode contribuir de uma forma diferente para o perfil de aroma. Entre esses compostos alguns já são conhecidos como *off-flavors* no suco de laranja, como o 4-terpineol, α -terpineol, além de alguns aldeídos e outros

compostos. A partir da identificação desses compostos e do entendimento de como o plasma pode favorecer a formação ou consumo deles no suco de laranja é possível então que se reduza o efeito adverso deles no aroma do suco (PEREZ-CACHO; ROUSEFF, 2008).

Quadro 1 - Compostos voláteis comuns em sucos de laranja e as características de aroma associados a eles.

Composto	Característica do aroma
Metil butanoato	Frutado, morango
nonanal	Cítrico, sabão, floral
α -pineno	Resina, pinheiro
β -pineno	Madeira, terpeno
β -mirceno	Musgo, gerânio, mofado
Limoneno	Menta, limão, cítrico
α -terpinoleno	Amadeirado, verde, químico
4-terpineol	Metálico

Fonte: Modificado de Perez-Cacho e Rouseff (2008).

Na pesquisa realizada por Dzimitrowicz et al. (2022) foi constatado que após o tratamento do suco de laranja com *glow plasma* não houve a detecção de compostos além dos que já estavam anteriormente presentes no suco antes do processamento. Dessa forma é importante ter em mente que alterações no aroma do suco de laranja podem ocorrer pela simples mudança no teor dos compostos já presentes no suco, não sendo necessariamente mudanças devido a formação de novos compostos.

Os mecanismos pelos quais o plasma frio interage com os compostos voláteis do suco de laranja ainda não estão bem esclarecidos, pois a complexidade da matriz alimentar, a influência da água e propriedades do plasma faz com que definir o mecanismo exato de ação do plasma no suco seja uma tarefa complicada (SAREMNEZHAD et al., 2021).

Independentemente da complexidade relacionada à química do plasma frio no processamento de sucos, é um ponto de muito interesse a possibilidade de poder modular o aroma desses alimentos tratados com plasma a partir da escolha correta de parâmetros como frequência de excitação, tempo de processamento e fluxo de plasma, visto que são parâmetros facilmente ajustáveis em muitos dos equipamentos de geração de plasma. Para que isso seja possível é necessário que estudos sejam feitos no sentido de determinar como os principais compostos voláteis do suco participam na formação do perfil de aroma, e em seguida desenvolver formas de modular reações químicas específicas desencadeadas pelo plasma de modo a favorecer a formação dos compostos que confirmam as características de aroma mais atrativas para o suco de laranja (Campelo et al., 2020a, 2020b; Sruthi et al., 2022).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

Para análise do óleo de milho foi utilizado óleo de milho Liza (Cargill Agrícola S.A., Mairinque, São Paulo, Brasil) com a composição mássica (% m/m) de ácidos graxos obtida por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (metodologia descrita no tópico 4.3).

Para análise do suco de laranja foi utilizado suco reconstituído de laranja Del Valle (Norsa Refrigerantes S.A., Maracanaú, Ceará, Brasil), visando avaliar o efeito do plasma na qualidade de um suco que já passou por um processo de pasteurização, sendo a composição mássica do suco obtida por cromatografia acoplada a espectrometria de massas (metodologia descrita no tópico 4.4).

4.2 Plasma

Para os experimentos foram utilizados dois tipos de geradores de plasma de bancada. O primeiro foi um gerador de plasma de barreira dielétrica (DBD), operando a pressão atmosférica, constituído de uma fonte de energia Pulse 0300 (Inergiae, Brasil) ligada a eletrodos de alumínio. Os eletrodos de alumínio possuíam 8 cm de diâmetro e o espaço entre eles para o posicionamento das amostras era de 1,2 cm. A tensão entre os eletrodos era de 20 kV e a frequência de excitação foi variada de acordo com cada ponto experimental.

O segundo gerador de plasma foi um PE-50 (Plasma Etch, USA) utilizando o método de descarga de brilho (GP), constituído por uma câmara (19 x 22 x 9 cm) onde o gás ionizado era alimentado após passar por eletrodos, sendo aplicada uma energia de 80 kV, com uma fonte de radiofrequência trabalhando a 50 kHz. O processo de geração do plasma era feito a baixa pressão utilizando uma bomba de vácuo (Krytox 5CFM-2-Stage, USA) para manter a pressão da câmara a 0,3 bar. O gás de trabalho foi ar sintético 4.0 FID com 20% oxigênio e 80% nitrogênio (pureza de 99,99%, White Martins, Brazil) e para cada ponto experimental eram ajustados o fluxo de gás e tempo de operação.

4.3 Processamento e análise do óleo de milho

O óleo de milho foi avaliado na forma pura (apenas óleo) e em mistura com água, para entender o efeito que as espécies reativas geradas na água teriam sobre o óleo. O óleo puro e em mistura foram processados nas frequências de excitação de 200, 400, 600, 800 e 1000 Hz para o DBD, utilizando 5 mL de amostra que eram transferidos para placas de Petri e em seguida a placa era posicionada entre os eletrodos e o plasma era aplicado diretamente sobre a amostra durante 15 min. Na análise do óleo puro a amostra era formada apenas por 5 mL de óleo, enquanto para a análise do óleo em mistura a amostra foi formada pela mistura de 2,5 mL de óleo + 2,5 mL de água destilada.

Os tratamentos do óleo puro e em mistura no GP foram feitos com o mesmo planejamento experimental, mudando apenas a amostra de acordo com o que foi feito para o DBD. Eram transferidos 5 mL de amostra para tubos Falcon e em seguida os tubos eram inseridos na câmara do equipamento, 3 fluxos de gás alimentado à câmara foram testados, 10, 20 e 30 mL/min sendo sempre o tempo de processamento igual a 15 min. Todos os testes foram realizados em duplicada e o óleo não tratado foi usado como controle.

Antes de passar pela cromatografia todas as amostras de óleo passaram por uma transesterificação, para que elas fossem identificadas pelo método cromatográfico aplicado. Neste processo as amostras eram transferidas para tubos de centrífuga, 2 mL de solução de hidróxido de sódio em metanol com concentração de 12,5 mg/mL eram então adicionados ao tubo. Esse sistema reagia por 1 hora em banho de ultrassom com frequência de excitação de 25 kHz e ao final da reação era feita lavagem do sistema com 5 mL de água destilada sob agitação vigorosa, toda reação foi feita a temperatura ambiente. Após a lavagem o tubo foi deixado em repouso até a separação das fases e a fração oleosa foi então transferida para um tubo de ensaio e aquecida até 105 °C por 10 min para reduzir a umidade.

Após obtenção do éster metílico na transesterificação as amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso com detector por ionização de chama GC-FID (Thermos Ultra) com uma coluna capilar de sílica de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno e empacotamento de polietilenoglicol (espessura do filme de 0,25 µm). O gás de arraste utilizado foi hélio numa vazão de 2 mL/min, injetor e detector tiveram suas temperaturas mantidas em 250 °C, o forno iniciou com temperatura de 50 °C

por 1 min e em seguida, a uma taxa de 5 °C/min, subiu até 250 °C onde foi mantida esta temperatura por 10 min.

As amostras foram também analisadas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas GC-MS (Varian/Agilent 450 GC-240M), para facilitar na identificação de componentes, com os parâmetros da coluna, temperatura do injetor e forno sendo iguais aos do GC-FID. As temperaturas do detector e canal de transferência foram de 220 C° e 250 °C, respectivamente, e a energia de ionização foi de 70 eV. Em ambas análises cromatográficas as amostras foram diluídas na proporção de 2:1 (metanol:amostra) para a injeção no equipamento.

4.4 Processamento do suco de laranja e análise dos compostos voláteis

Na Tabela 4 são apresentados os nove pontos testados para o GP, para cada ensaio foram utilizados 12 mL de suco de laranja que eram adicionados em tubos Falcon e então posicionados dentro da câmara do equipamento.

Tabela 4 - Planejamento experimental do suco de laranja no GP.

Ponto experimental	Fluxo de gás (mL/min)	Tempo (min)
1	10	10
2	10	20
3	10	30
4	20	10
5	20	20
6	20	30
7	30	10
8	30	20
9	30	30

Fonte: elaborado pelo autor.

No processamento do suco de laranja no DBD foi utilizado um tempo de processamento fixo de 15 min utilizando 20 mL de amostra, com a frequência de excitação variando de 50, 200, 400, 600 e 800 Hz. As análises no DBD e GP foram realizadas em duplicada e pós o fim do processamento as amostras eram congeladas para análise posterior.

Para a análise dos voláteis foram adicionados 8 mL de suco em frascos de 20 mL, mantendo a temperatura a 60 °C, sob agitação constante (500 rpm), por 10 min, após isso foram injetados 2,5 mL do *headspace* ao cromatógrafo para identificação dos voláteis.

A análise das amostras foi feita no GC-MS (Varian/Agilent 450 GC-240M) com detector de captura de íons (70 eV e 200 °C) trabalhando numa faixa de varredura de massa de 40-400 m/z , a taxa de amostragem foi de 3 μ scans. O fluxo do gás de arraste (hélio) foi de 1,0 mL/min, temperaturas do injetor e interface foram de 250 °C em modo *splitless*. A programação de temperatura começou com 40 °C por 2 min, elevação até 200 °C (5 °C/min) e então mantida nessa temperatura por 5 min. Em seguida foi elevada até 260 °C (30 °C/min) e mantida nessa temperatura por 5 min. Uma coluna 5% fenil-metil (comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μ m) foi usada para as separações.

4.5 Perfil de aroma do suco de laranja

Para a avaliação do perfil de aroma do suco de laranja os compostos identificados foram agrupados de acordo com suas descrições primárias de odor disponíveis na base de dados da “The Good Scents Company”. Foram calculados os valores de atividade de odor para cada composto como sendo a razão entre as suas frações mássicas e seus respectivos limiares de odor no ar (GROSCH, 2001). Os valores utilizados para as concentrações de limiar de odor dos compostos no ar foram obtidos na literatura disponível (BUTTERY; LING; LIGHT, 1987; LI et al., 2019; PADRAYUTTAWAT et al., 1997; USAMI et al., 2013; XIAO et al., 2017; YU, 2005).

Os compostos com a mesma descrição primária de odor tiveram os valores de suas atividades de odor somadas, em seguida os valores obtidos após as somas foram representados graficamente de acordo com as 6 notas de aroma identificadas para o suco de laranja: frutado, ervas, menta, apimentado, cítrico e amadeirado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Óleo de milho

A composição mássica obtida para o óleo não processado por plasma foi de $0,84\pm 0,35\%$ de ácido palmitoleico, $20,75\pm 0,45\%$ de ácido palmítico, $55,11\pm 0,34\%$ de ácido linoleico, $15,26\pm 0,73\%$ de ácido oleico e $8,03\pm 0,27\%$ de ácido esteárico.

A partir das áreas dos picos identificados nos cromatogramas foram calculadas as composições mássicas (m/m) para cada amostra, a porcentagem em massa para o óleo puro tratado no GP é apresentada na Tabela 5. A composição do óleo apresentou maior diferença em relação ao óleo não tratado conforme o fluxo de gás aumentou. Com o menor fluxo de gás (10 mL/min) não foi observada diferença entre a composição do óleo não tratado e do óleo processado, o baixo fluxo do plasma no meio diminui a densidade de espécies e suas velocidades na câmara do equipamento, isso pode ter levado a uma menor capacidade de interação entre o plasma e o óleo.

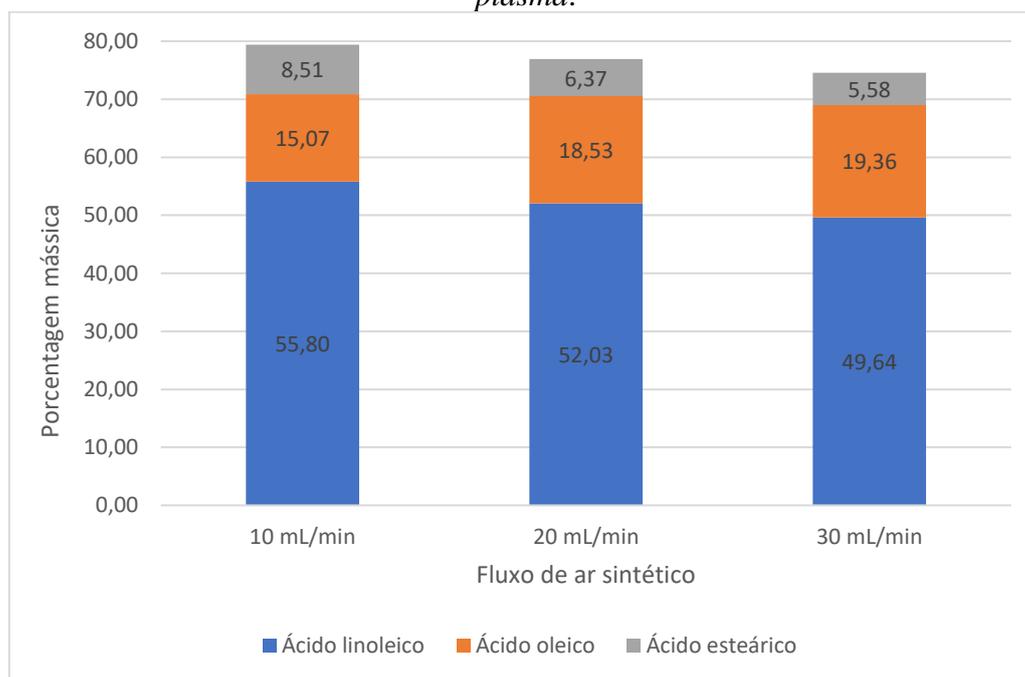
Tabela 5 – Composição mássica do óleo de milho (% m/m) tratado no *glow plasma* por 15 min para diferentes fluxos de gás.

Compostos	Controle	Fluxo (mL/min)		
		10	20	30
Palmitoleico	$0,84\pm 0,35$	$0,84\pm 0,02$	$0,74\pm 0,28$	$0,88\pm 0,01$
Palmítico	$20,75\pm 0,45$	$19,78\pm 0,30$	$22,34\pm 3,12$	$24,54\pm 0,01$
Linoleico	$55,11\pm 0,34$	$55,80\pm 1,38$	$52,03\pm 5,03$	$49,64\pm 0,3$
Oleico	$15,26\pm 0,73$	$15,07\pm 1,20$	$18,53\pm 2,60$	$19,36\pm 0,29$
Esteárico	$8,03\pm 0,27$	$8,51\pm 0,1$	$6,37\pm 0,98$	$5,58\pm 0,01$

Fonte: elaborado pelo autor.

Já no fluxo de 30 mL/min foi observada uma variação na composição para todos os ácidos graxos entre o óleo não processado e o óleo processado. Na Figura 11 são comparadas as variações na porcentagem mássica que ocorreram nos ácidos linoleico, oleico e esteárico. A tendência que se observa é uma redução dos ácidos linoleico (C18:2) e esteárico (C18:0) acompanhada de um aumento da porcentagem de ácido oleico. Nas análises dos cromatogramas obtidos tanto por GC-FID quanto GC-MS não foram identificados picos referentes a produtos de uma possível oxidação lipídica provocada pela exposição das amostras ao plasma.

Figura 11 - Variação da porcentagem mássica (m/m) do óleo puro processado no *glow plasma*.



Fonte: elaborado pelo autor.

A ausência desses produtos de oxidação pode indicar que as alterações observadas estejam ligadas a uma conversão mútua entre os ácidos graxos já presentes no óleo. No fluxo de 30 mL/min a redução bruta de ácido linoleico foi aproximada do aumento bruto observado no ácido oleico, o que pode ser um indicativo que o ácido linoleico nessa condição está sendo hidrogenado e convertido em ácido oleico. A redução vista para o ácido esteárico no fluxo de 30 mL/min poderia estar relacionada com formação de ácido palmítico através da cisão do ácido esteárico, o que explicaria o pequeno aumento de ácido palmítico visto no fluxo de 30 mL/min. O óleo analisado apresenta um baixo teor de ácido palmitoleico, o que dificulta a análise desse ácido graxo devido ao tamanho dos picos obtidos nos cromatogramas. Apesar disso é possível dizer que, devido a presença de uma insaturação, o ácido palmitoleico poderia passar por um processo semelhante ao do ácido linoleico e ser hidrogenado, formando ácido palmítico.

Os dados de porcentagem mássica do óleo processado no DBD são apresentados na Tabela 6. Nas frequências de excitação de 600 e 800 Hz foram constatadas as maiores mudanças nas frações de ácido oleico e linoleico, sendo observado, como no *glow plasma*, que a redução do ácido linoleico é acompanhada de um aumento da fração de oleico. Isso pode ser um indicativo que tanto o plasma no DBD quanto no GP desencadeia um processo de hidrogenação do ácido linoleico. Contudo esse mesmo processo de

hidrogenação não parece ocorrer com o ácido oleico, com formação de ácido esteárico, pois não foi observado nenhum aumento no teor de ácido esteárico.

Apesar de ocorrer a redução tanto do ácido esteárico quanto do linoleico nas frequências de excitação de 600 e 800 Hz, supõe-se que apenas o linoleico foi convertido em oleico, porque o aumento no teor de ácido oleico seria maior caso uma conversão do ácido esteárico para oleico estivesse ocorrendo. Sendo assim é possível afirmar então que os efeitos do DBD e GP no óleo de milho foram semelhantes para as condições testadas nos equipamentos.

Ao se observar a Tabela 6 é possível verificar que para a frequência de excitação de 400 Hz houve um aumento no teor de ácido palmitoleico que não ocorreu em outras condições. Esse aumento poderia estar relacionado a uma cisão do ácido oleico que estaria formando o ácido palmitoleico, entretando novos ensaios em trabalhos futuros com o óleo de milho e outros óleos são necessários para confirmar essa possibilidade.

Tabela 6 – Composição mássica (% m/m) do óleo de milho puro tratado no DBD por 15 min em diferentes frequências de excitação.

Compostos	Controle	Frequência (Hz)				
		200	400	600	800	1000
Palmitoleico	0,84±0,35	0,63±0,44	1,27±0,18	0,51±0,01	0,47±0,01	0,43±0,01
Palmítico	20,75±0,45	25,43±3,15	22,21±0,23	23,89±0,11	23,95±0,09	21,69±0,52
Linoleico	55,11±0,34	54,99±4,50	57,04±1,30	49,96±0,53	51,08±0,19	53,36±1,66
Oleico	15,26±0,73	13,63±0,28	13,95±1,33	19,69±0,13	18,90±0,07	18,11±1,97
Esteárico	8,03±0,27	5,31±1,51	5,54±0,02	5,95±0,29	5,60±0,18	6,41±0,20

Fonte: elaborado pelo autor.

Yepez e Keener (2016) estudaram um processo de hidrogenação de óleo de soja utilizando um sistema de DBD, e mostraram que os ácidos graxos poli-insaturados submetidos ao plasma são muito mais suscetíveis a sofrer a hidrogenação, levando a um aumento de ácidos graxos monoinsaturados e saturados. Os autores constataram que no óleo de soja a redução dos ácidos linoleico e linolênico (C18:3) resultou em um aumento nos teores de ácido esteárico, oleico e palmítico. As diferenças nos parâmetros de processo e dos equipamentos pode ser a explicação do porquê não foi observado um aumento do ácido esteárico no presente trabalho. Os gases utilizados pelos autores citados

continham grande quantidade de hidrogênio (um dos gases contendo 100% H₂ e outro gás contendo 5% H₂ em N₂), o que pode contribuir para que o ácido linoleico ou oleico sejam completamente hidrogenados, além dos maiores tempos de processo utilizados (2-12 horas).

As condições experimentais testadas neste trabalho (ar como gás de trabalho e tempos mais curtos) podem ter criado um meio no qual a hidrogenação total do ácido linoleico não fosse tão favorecida, visto que a própria umidade do óleo seria a principal fonte de átomos de hidrogênio para que a hidrogenação do ácido oleico ou linoleico ocorresse. Sendo assim, devido a maior susceptibilidade do ácido linoleico ser hidrogenado e a pouca disponibilidade de átomos de hidrogênio, o processo de hidrogenação pode não ter se estendido de maneira efetiva até o ácido oleico, diminuindo assim a formação dos ácidos saturados.

Dessa forma é possível notar como os parâmetros do DBD e GP podem mudar de forma significativa o resultado final do processamento. Utilizando diferentes condições que alterem o tipo/densidade das espécies reativas geradas no meio é possível então favorecer a formação de determinado compostos de óleos vegetais. Apesar das mudanças observadas, a razão de compostos insaturados (ácidos linoleico, oleico e palmitoleico) sobre saturados (ácidos palmítico e esteárico) não sofreu grande alteração em relação ao óleo não tratado em nenhum dos dois tipos de plasma, mostrando que os processamentos não levaram a uma queda geral na qualidade do óleo com a formação de saturados.

Um ponto importante a ser destacado é que os efeitos da aplicação do plasma em alimentos sofre a influência de diversos parâmetros que podem tornar bastante complexo a análise das causas dos efeitos observados. Na revisão realizada por Ganesan et al. (2020) sobre aplicação de plasma frio em alimentos é possível verificar que até o momento não foi possível definir uma resposta padrão do alimento ao processamento com plasma frio, pois mesmo que estejam presentes componentes semelhantes em diferentes alimentos processados, o efeito do plasma pode ser diferente devido a composição geral de cada alimento.

Logo se torna necessário um estudo direcionado para cada alimento de forma a entender se a aplicação do plasma traz benefícios e partir daí definir as melhores condições do processo. Para o óleo de milho foi visto que o processamento em ambos equipamentos pode ser utilizado então sem que ocorra um aumento no teor de ácidos graxos saturados ou que ocorra a oxidação do ácido linoleico ou oleico, o que reduziria a qualidade do óleo. Dessa forma surge a possibilidade que o processamento de outros

alimentos que contenham esses compostos possa ser feito sem que ocorram efeitos negativos no perfil de ácidos graxos, porém é recomendado que seja sempre avaliado a forma como os ácidos graxos podem ser afetados pelo plasma quando presentes em outra matriz alimentar.

5.2 Óleo de milho em mistura com a água

Para a o óleo em mistura tratado no GP (Tabela 7) e no DBD (Tabela 8) não foram detectados produtos de oxidação lipídica nas técnicas utilizadas. Embora a água possa favorecer a formação de radicais peroxil e alcoxil, devido à maior densidade de espécies reativas de oxigênio, a oxidação lipídica não foi favorecida nas condições experimentais testadas.

Uma maior alteração nos teores de ácido oleico em relação ao que foi observado para o óleo puro é verificada quando a água foi adicionada ao meio. No GP o ácido linoleico teve uma redução no fluxo de 30 mL/min próxima da observada no óleo puro, enquanto o ácido esteárico sofreu uma maior redução em todas as condições. Um fato importante a ser considerado é que mesmo tendo ocorrido uma maior redução do ácido esteárico, não se observou aumento dos ácidos graxos de cadeia mais curtas que foram possíveis identificar (palmítico e palmitoleico).

Tabela 7 - Composição do óleo de milho (% m/m) em mistura com água tratado no GP por 15 min.

Compostos	Controle	Fluxo (mL/min)		
		10	20	30
Palmitoleico	0,84±0,35	0,28±0,04	0,32±0,11	0,27±0,02
Palmítico	20,75±0,45	14,02±2,00	15,77±1,61	13,35±0,37
Linoleico	55,11±0,34	53,60±1,33	54,59±5,19	50,80±1,82
Oleico	15,26±0,73	29,76±3,67	26,46±7,11	33,38±1,14
Esteárico	8,03±0,27	2,33±0,30	2,85±0,21	2,20±0,33

Fonte: elaborado pelo autor.

Assim como ocorreu com o óleo puro, na mistura óleo+água as condições experimentais parecem ter favorecido reações que levassem a formação do ácido oleico. As variações observadas na Tabela 7 podem indicar que esteja ocorrendo uma possível convergência dos ácidos linoleico e esteárico para oleico, pois não foi verificado um

maior consumo de ácido linoleico em relação ao que foi visto para o óleo de milho sem a presença da água.

Para que essa convergência fosse possível seria necessário que ocorressem dois processos distintos durante a aplicação do plasma, a hidrogenação de parte do ácido linoleico e a desidrogenação do ácido esteárico. Com a presença da água em grande quantidade no sistema, o plasma poderia contribuir para a formação de espécies de H e OH, pela quebra da molécula da água, tornando essas reações possíveis.

Indícios de um processo semelhante de hidrogenação/desidrogenação durante a aplicação de plasma frio no processamento de leite foi reportado por Korachi et al. (2015). Os pesquisadores observaram que para tempos de processamento abaixo de 20 min ocorria um aumento do ácido oleico acompanhado de redução do ácido esteárico, porém após 20 min ocorria o processo inverso, com redução do ácido oleico e aumento do esteárico. Dessa forma o que se observa é que o ácido oleico tem demonstrado certa estabilidade durante o processamento com plasma em certas condições experimentais e a possibilidade de favorecer a formação desse ácido em vez do aumento de ácidos saturados pode ser uma forma de manter a qualidade do óleo.

Tabela 8 - Composição do óleo de milho (% m/m) em mistura com água tratado no DBD por 15 min.

Compostos	Controle	Frequência (Hz)				
		200	400	600	800	1000
Palmitoleico	0,84±0,35	0,34±0,07	0,26±0,01	0,32±0,03	0,38±0,07	0,33±0,09
Palmítico	20,75±0,45	14,98±0,70	13,55±0,44	15,54±0,13	16,16±0,40	15,43±0,77
Linoleico	55,11±0,34	56,86±3,36	49,75±0,07	53,38±0,51	58,56±4,07	52,11±7,74
Oleico	15,26±0,73	25,43±4,17	34,47±0,44	27,94±0,67	21,99±4,61	29,77±8,90
Esteárico	8,03±0,27	2,38±0,04	1,97±0,05	2,82±0,01	2,91±0,07	2,36±0,31

Fonte: elaborado pelo autor.

Assim como para o óleo em mistura tratado no GP, o óleo tratado no DBD apresentou um aumento no teor de ácido oleico e redução no ácido esteárico mais acentuados do que observado no óleo puro. Em mistura com água é possível observar pelos resultados reportados nas Tabelas 7 e 8 que após a aplicação do plasma nos dois equipamentos, o óleo sofreu alterações similares.

Além disso as condições de frequência de excitação (400 Hz) e fluxo de gás (30 mL/min) em que o óleo apresentou maior teor de ácido oleico foram as mesmas de menor

teor de ácido linoleico, mostrando uma aparente tendência no sistema em hidrogenar o ácido linoleico enquanto o oleico permanece estável. Diferente do que foi visto para o óleo puro em que não ocorreram grandes alterações na razão de compostos insaturados sobre saturados, para o óleo em mistura essas razões passaram de 2,47 no controle para 4,97 no GP e 4,65 no DBD.

De forma geral é possível dizer que o processamento com plasma nos dois tipos de equipamento parece ter favorecido a formação do ácido oleico, sem que houvesse a hidrogenação da ligação dupla desse ácido ou sua oxidação. Essa maior estabilidade do ácido oleico durante a aplicação do plasma e a aparente convergência dos ácidos esteárico e linoleico para o oleico precisam ainda ser melhores estudadas para melhor elucidar os efeitos do plasma no óleo de milho.

5.3 Suco de laranja

5.3.1 Efeito do plasma tipo DBD nos compostos voláteis do suco de laranja

A composição mássica do suco de laranja não processado por plasma está apresentada na tabela 9. Um dos compostos que apresentou teor próximo a de outros compostos voláteis do suco não foi possível de identificar, porém pela quantidade presente foi apresentado na Tabela 9 como “Não identificado” e foi considerado no cálculo das frações mássicas dos voláteis do suco de laranja.

Tabela 9 – Composição mássica (% m/m) de compostos voláteis do suco de laranja (continua).

Composto	Percentual mássico
Limoneno	93,52±0,47
β-mirceno	2,3±0,12
Terpinoleno	1,72±0,09
α-pineno	0,98±0,05
Butanoato de etila	0,5±0,01
Terpinen-4-ol	0,27±0,01

Tabela 10 – Composição mássica (% m/m) de compostos voláteis do suco de laranja (conclusão)

Composto	Percentual mássico
Valenceno	0,26±0,01
Δ -3-careno	0,11±0,01
Não identificado	0,09±0,01
Carvona	0,09±0,01
α -terpineno	0,06±0,01
β -pineno	0,05±0,01
Copaeno	0,02±0,01
Cariofileno	0,02±0,01

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 10 é apresentada a fração mássica dos compostos voláteis do suco de laranja obtidas após o processamento do suco no DBD. Os mecanismos de reações relacionados com as mudanças no perfil de voláteis do suco de laranja estão relacionados principalmente a processos de oxidação, isomerização, hidrólises, abertura e fechamento de anéis, assim como hidrogenação/desidrogenação (Campelo et al., 2020a).

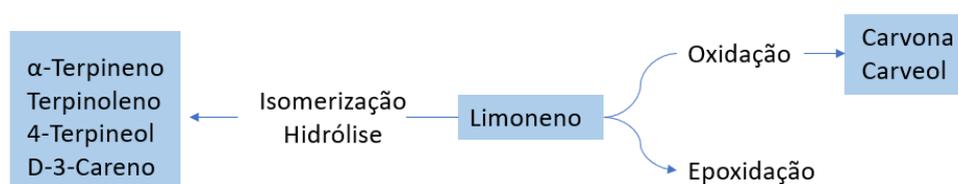
Tabela 11 - Porcentagem mássica (% m/m) dos compostos voláteis do suco de laranja processado no DBD em diferentes frequências de excitação.

Composto	Controle	Frequência de excitação (Hz)				
		50	200	400	600	800
Butanoato de etila	0,50±0,02	0,32±0,02	0,28±0,01	0,35±0,02	0,27±0,01	0,21±0,01
α -Pineno	0,98±0,05	1,25±0,06	1,53±0,08	1,10±0,05	1,52±0,08	1,80±0,09
β -Pineno	0,05±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01
β -Mirceno	2,30±0,12	2,11±0,11	2,28±0,11	1,96±0,10	2,33±0,12	2,85±0,14
Δ -3-careno	0,11±0,01	0,15±0,01	0,15±0,01	0,13±0,01	0,16±0,01	0,19±0,01
α -Terpineno	0,06±0,01	0,06±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01	0,07±0,01
Limoneno	93,52±0,19	93,34±0,19	93,30±0,19	93,80±0,19	93,57±0,19	92,14±0,18
Terpinoleno	1,72±0,09	1,78±0,09	1,31±0,07	1,73±0,09	1,06±0,05	1,75±0,09
não identificado	0,09±0,01	0,14±0,01	0,16±0,01	0,13±0,01	0,15±0,01	0,17±0,01
Carvona	0,09±0,01	0,16±0,01	0,16±0,01	0,12±0,01	0,19±0,01	0,22±0,01
4-Terpineol	0,27±0,01	0,26±0,01	0,31±0,02	0,25±0,01	0,27±0,01	0,23±0,01
Copaeno	0,02±0,01	0,04±0,01	0,07±0,01	0,03±0,01	0,06±0,01	0,06±0,01
β -Cariofileno	0,02±0,01	0,03±0,01	0,04±0,01	0,03±0,01	0,04±0,01	0,03±0,01
Valenceno	0,26±0,01	0,33±0,02	0,32±0,02	0,27±0,01	0,30±0,02	0,23±0,01

Fonte: elaborado pelo autor.

Essas reações costumam acontecer em meios ácidos e podem ser aceleradas pela utilização de catalisadores químicos, calor, luz ou enzimas. O efeito do plasma no suco se mostra efetivo o suficiente para desencadear essas reações sem que sejam necessários outros meios catalíticos. O composto volátil mais abundante encontrado no suco de laranja é o limoneno, com a exposição ao plasma e a presença de água em grande quantidade ocorre a formação de espécies que podem levar o limoneno a processos que formam diferentes produtos (Figura 12).

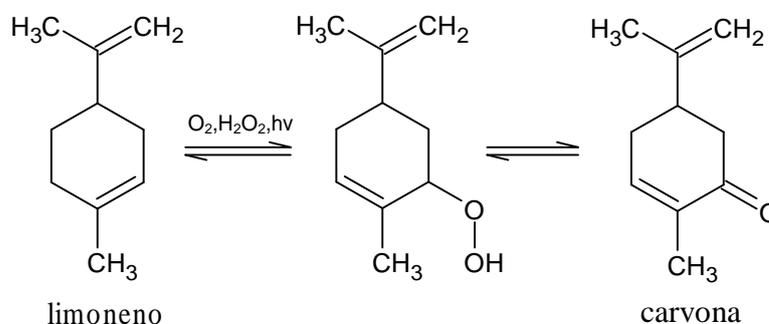
Figura 12 - Possíveis reações e produtos obtidos a partir do limoneno.



Fonte: elaborado pelo autor.

Entre as principais alterações observadas pelo processamento é possível citar o aumento no teor de α -pineno, Δ -3-careno e carvona em todas as frequências de excitação testadas em comparação com o suco não processado, com exceção da condição de 400 Hz na qual não houve alteração no Δ -3-careno. O aumento no teor de carvona está relacionado ao processo de oxidação do limoneno (Figura 13), a exposição do suco ao plasma possibilita que compostos com alto poder oxidante se formem e possibilitem essas reações.

Figura 13 - Formação de carvona a partir da oxidação do limoneno.

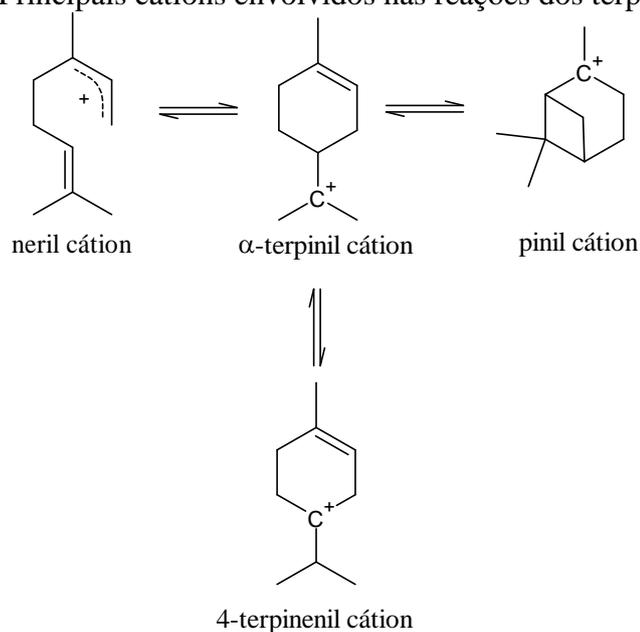


Fonte: elaborado pelo autor.

Na frequência de excitação de 800 Hz é vista uma redução no teor de limoneno, e nessa mesma frequência a carvona apresentou o maior aumento em seu teor, indicando que esse composto pode estar realmente sendo formado da oxidação do limoneno. Contudo é possível observar para as demais frequências de excitação que o limoneno se manteve estável e não foi observado redução em seu teor, logo o limoneno pode estar sendo formado por outras rotas ao mesmo tempo em que passa pela oxidação.

Muitas das reações de isomerização entre os monoterpenos e álcoois derivados do limoneno ou pinenos passam pela formação de alguns cátions, representados na Figura 14, que podem posteriormente formar diferentes terpenos ou álcoois, neste caso pela adição de uma molécula de água ao anel carbônico. Esses cátions possuem estruturas semelhantes e podem se converter um no outro, fazendo com que o composto que originou determinado produto possa ser difícil de identificar quando muitos terpenos estão sujeitos a reagir.

Figura 14 - Principais cátions envolvidos nas reações dos terpenos.

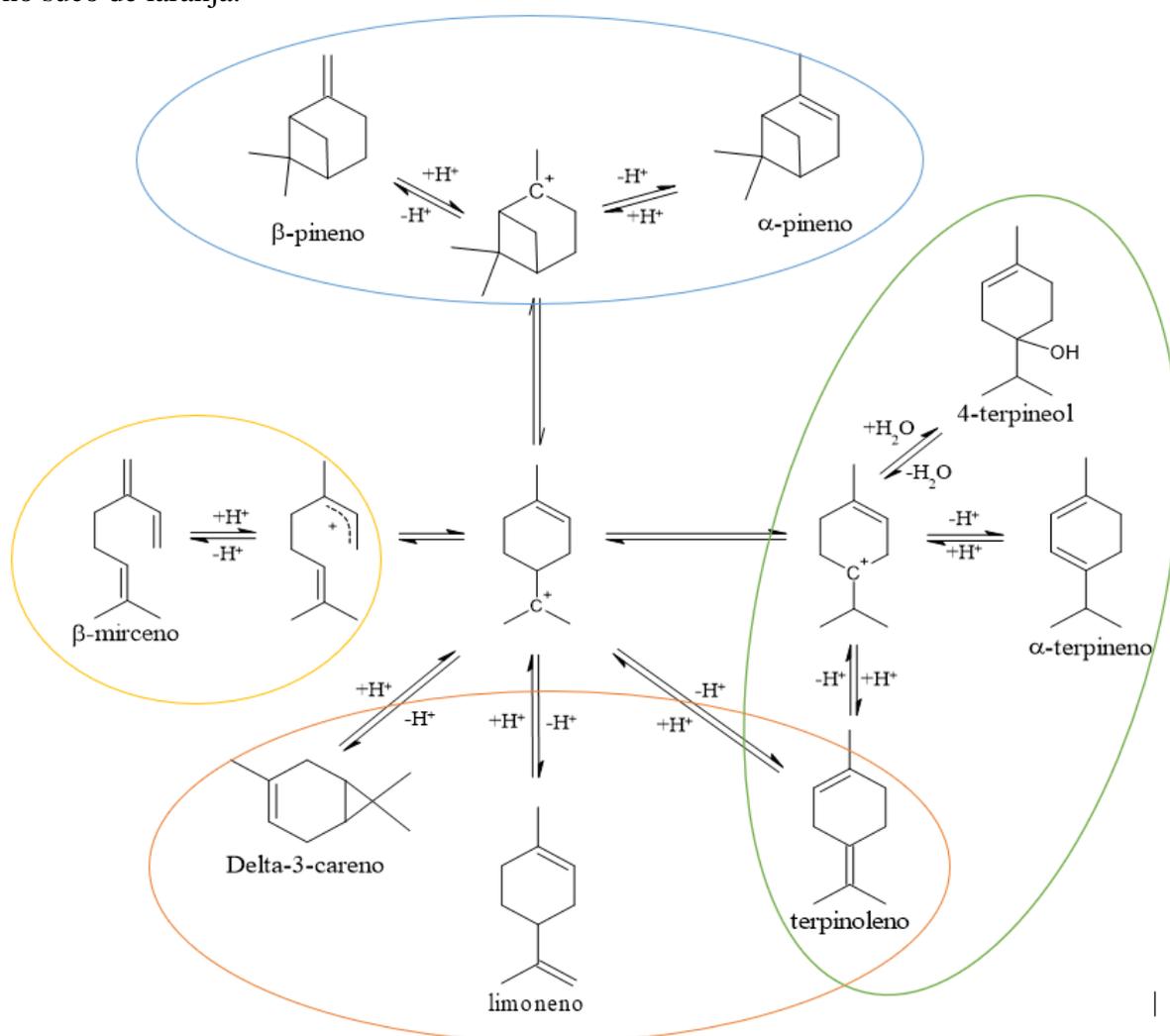


Fonte: elaborado pelo autor.

Ao se analisar a Tabela 10 vemos que entre os terpenos, limoneno, terpinoleno, 4-terpineol e β-mirceno são os compostos que apresentam alguma redução em seus teores para determinadas condições do plasma. Isso indica que esses compostos são as principais fontes para a formação dos cátions e conseqüente formação dos compostos que apresentaram elevação nos seus teores. Na Figura 15 são apresentadas as rotas possíveis para as reações envolvendo esses compostos.

Em todas as frequências de excitação se observou um aumento no teor de α -pineno, sendo essa elevação maior na frequência de excitação de 800 Hz chegando a +84% em relação ao controle, e na frequência de excitação de 400 Hz o α -pineno apresentou sua menor elevação (+12%). A conversão do β -pineno em α -pineno (região azul da Figura 15) é uma das rotas mais prováveis que contribuíram com a elevação no teor de α -pineno, visto ser uma rota mais direta de conversão passando apenas pela formação do pinil cátion.

Figura 15 - Principais reações dos compostos voláteis induzidas pela aplicação do plasma no suco de laranja.



Fonte: elaborado pelo autor.

Porém ao se analisar a Tabela 10 vemos que o β -pineno pode ter sofrido pequenas reduções em seu teor apenas em 600 e 800 Hz. Além disso, em termos de variação bruta

o consumo apenas de β -pineno não seria suficiente para todo α -pineno formado, indicando que outros compostos contribuem para a formação do α -pineno.

Da mesma forma que o α -pineno, o Δ -3-careno também apresentou uma tendência ser formado com o processamento do suco de laranja no DBD, com a maior elevação no teor (+68%) ocorrendo na frequência de excitação de 800 Hz. Na frequência de excitação de 800 Hz o limoneno foi a principal fonte para a formação desses compostos, visto que em termos de variação bruta o β -pineno e o 4-terpineol não foram consumidos em nível suficiente para formação dos outros terpenos, tendo então esses compostos contribuído em menor grau.

Nessa mesma frequência de excitação de 800 Hz o β -mirceno apresentou um aumento de 24% em relação ao controle, não tendo apresentado aumento em nenhuma outra frequência. Dessa forma as reações apresentadas na Figura 15 possivelmente tendem deslocar do limoneno para o Δ -3-careno, β -mirceno e α -pineno na frequência de excitação de 800 Hz, enquanto os compostos da área verde na Figura 15 provavelmente participam apenas em menor grau nas mudanças para essa frequência.

O fato de que boa parte das maiores variações ocorreram na frequência de excitação de 800 Hz mostra que o DBD operando nessa condição pode ter tido a maior capacidade de modificação no perfil de voláteis do suco, levando a formação dos íons, radicais e fornecendo a energia necessária para a formação e quebra das ligações.

Com o DBD operando a 400 Hz o limoneno não apresentou alteração em seu teor, sendo assim nessa frequência o limoneno não foi tão consumido para a formação de carvona quanto em 800 Hz. Além disso o α -pineno teve sua menor elevação com a frequência de 400 Hz e o Δ -3-careno não variou em relação ao suco não tratado, mostrando que o consumo de limoneno está intimamente ligado ao aumento desses compostos. Sendo assim é possível que para essa frequência o β -mirceno, que teve seu teor reduzido em 400 Hz, tenha contribuído de maneira mais acentuada na formação do α -terpinil cátion que posteriormente pode ter seguido para as regiões laranja, azul e verde na Figura 15.

Como o limoneno não apresentou mudança em seu teor na frequência de excitação de 400 Hz, o equilíbrio com o α -terpinil cátion nesta frequência pode ter mudado da rota dos pinenos, β -mirceno ou 4-terpineol para a formação do limoneno, que posteriormente foi consumido na formação da carvona, mantendo assim próximo o consumo e formação do limoneno, visto que não se descarta a oxidação do limoneno como principal rota de formação da carvona.

Além disso é possível observar que o 4-terpineol, na frequência de excitação de 800 Hz, pode ter contribuído para um ligeiro aumento no teor do terpinoleno. Na frequência de excitação de 800 Hz as variações brutas desses dois compostos foram próximas e é possível notar pela Figura 15 (região verde) que a conversão do 4-terpineol a terpinoleno pode acontecer de forma mais direta através da formação do 4-terpinenil cátion, sem que seja necessário o rearranjo para o α -terpinil cátion.

A utilização do plasma tipo DBD na condição de 800 Hz para a redução do 4-terpineol no suco de laranja poderia ser uma opção para a melhora na qualidade do aroma do suco, visto esse composto ter sido o principal *off-flavor* detectado. A alteração do tempo de exposição do suco ao plasma, voltagem aplicada ou gás de trabalho nessa frequência poderiam então ser estudados visando aumentar o consumo de 4-terpineol, porém mantendo atenção ao teor de limoneno e Δ -3-careno, que são compostos que conferem característica cítrica ao suco e suas reduções exageradas poderiam não ser atrativas.

5.3.2 Efeito do glow plasma nos compostos voláteis do suco de laranja

Na Tabela 11 são apresentadas as variações na composição do suco de laranja processado no GP para diferentes condições de fluxo de gás e tempo de exposição do suco. Os mecanismos de reação desencadeados pelo GP são os mesmos representados na Figura 15, porém com a mudança do tipo de plasma e as alterações nos parâmetros do GP pode ocorrer uma mudança nos equilíbrios das reações, favorecendo a formação de determinados compostos.

De imediato é possível constatar que o processamento do suco de laranja no GP teve uma maior capacidade de redução do limoneno em comparação ao que foi visto para o DBD. Foram observadas ligeiras reduções para o limoneno no fluxo de 10 mL/min com 30 min de processamento, e no fluxo de 30 mL/min com os tempos de processamento de 10 e 20 min. Por ser o composto mais abundante é esperado que o limoneno possa interagir mais com as espécies geradas pelo plasma e assim acabe sendo consumido para geração de outros compostos.

Assim como no DBD, o α -pineno, Δ -3-careno e carvona apresentaram uma tendência a serem formados em várias das condições testadas, porém no GP apenas a carvona subiu em todas as condições testada, enquanto que no DBD o α -pineno também apresentou essa elevação em todas condições. Por ser um produto direto da oxidação do

limoneno, imagina-se que a carvona tenha sido formada pelo mesmo processo mostrado na Figura 13. Em relação à média de carvona formada pelos dois tipos de plasma não se observou grande diferença entre o suco tratado no GP e no DBD, o que indica que não existiu uma tendência de um dos tipos de plasma oxidar em maior grau o limoneno.

Algumas diferenças que se observaram em relação ao suco processado no DBD foi que o β -mirceno para o suco processado no GP parece ter mostrado uma pequena tendência a ser formado. Ademais, o α -pineno não apresentou alteração na condição mais branda de processamento (10 mL/min – 10 min), o Δ -3-careno não apresentou alterações quando o suco foi processado por 10 min no fluxo de 10 mL/min e nos processamentos de 10 e 30 min com fluxo de 20 mL/min. Além disso, o β -pineno não sofreu alterações quando comparado ao suco não processado nas condições avaliadas no GP, dessa forma o β -pineno em ambos equipamentos poderia ter contribuído apenas de forma muito pequena na formação de α -pineno.

Valenceno e β -cariofileno não sofreram alterações no suco processado no GP, enquanto no DBD o valenceno apresentou um pequeno aumento nas frequências de 50 e 200 Hz. O copaeno apresentou ligeiros aumentos tanto no GP quanto no DBD, sendo que o aumento bruto não foi discrepante entre os dois tipos de plasma. As rotas que levaram a formação desses compostos não foram possíveis de serem analisadas devido a não identificação dos precursores desses compostos pelo método de análise empregado na identificação dos voláteis do suco de laranja.

Nas condições em que sofreu redução, o limoneno foi a principal fonte para a formação dos compostos que apresentaram elevação em seus teores. Por ser o composto mais abundante, uma redução no teor de limoneno mesmo que pequena pode ser suficiente para a formação dos outros compostos de baixo teor no suco de laranja. O aumento na concentração do α -pineno, Δ -3-careno e β -mirceno foi então menos dependente do consumo de outros compostos e mais dependente do consumo de limoneno no GP. Dessa forma o equilíbrio representado na Figura 16 foi deslocado para a formação do α -terpinil cátion que posteriormente se dividiu principalmente entre esses 3 compostos.

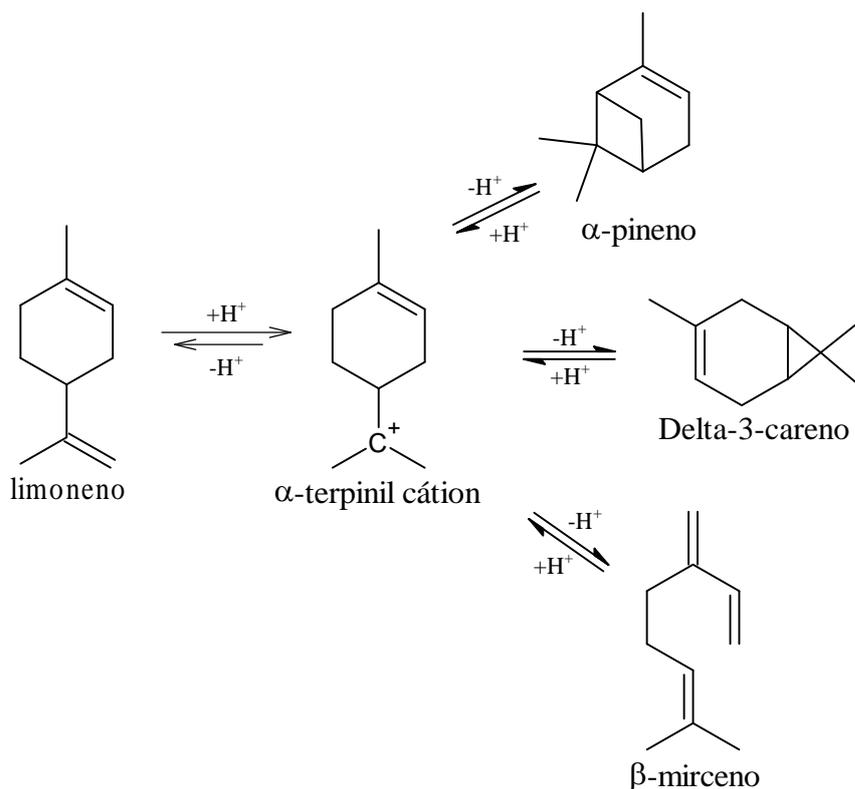
Como o limoneno não apresentou redução em todas condições testadas, é provável que o β -mirceno ou 4-terpineol tenham contribuído mais na formação de outros compostos, como no fluxo de 20 mL/min com tempo de 10 min, condição na qual o β -mirceno e 4-terpineol apresentaram pequenas reduções em seus teores.

Tabela 12 - Porcentagem mássica (% m/m) dos compostos voláteis do suco de laranja processado no GP em diferentes fluxos de gás e tempos de exposição.

Composto	Controle	10 mL/min			20 mL/min			30 mL/min		
		10 min	20 min	30 min	10 min	20 min	30 min	10 min	20 min	30 min
Butanoato de etila	0,50±0,02	0,44±0,02	0,40±0,02	0,36±0,02	0,60±0,03	0,41±0,02	0,59±0,03	0,45±0,02	0,41±0,02	0,62±0,03
α-Pineno	0,98±0,05	0,96±0,05	1,61±0,08	1,60±0,08	1,08±0,05	1,56±0,08	1,34±0,07	1,53±0,08	1,61±0,08	1,36±0,07
β-Pineno	0,05±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01
β-Mirceno	2,30±0,12	2,10±0,11	2,56±0,13	2,70±0,13	2,05±0,10	2,65±0,13	2,35±0,12	2,62±0,13	2,60±0,13	2,20±0,11
Δ-3-careno	0,11±0,01	0,11±0,01	0,14±0,01	0,14±0,01	0,11±0,01	0,14±0,01	0,12±0,01	0,16±0,01	0,14±0,01	0,13±0,01
α-Terpineno	0,06±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01	0,05±0,01	0,04±0,01	0,04±0,01
Limoneno	93,52±0,19	93,75±0,19	92,68±0,19	92,36±0,18	93,58±0,19	92,70±0,19	93,12±0,19	92,36±0,18	92,44±0,18	93,14±0,19
Terpinoleno	1,72±0,09	1,78±0,09	1,60±0,08	1,82±0,09	1,67±0,08	1,59±0,08	1,61±0,08	1,74±0,09	1,69±0,08	1,68±0,08
não identificado	0,09±0,01	0,11±0,01	0,13±0,01	0,15±0,01	0,13±0,01	0,12±0,01	0,12±0,01	0,15±0,01	0,16±0,01	0,10±0,01
Carvona	0,09±0,01	0,11±0,01	0,16±0,01	0,17±0,01	0,14±0,01	0,15±0,01	0,12±0,01	0,20±0,01	0,24±0,01	0,13±0,01
4-Terpineol	0,27±0,01	0,24±0,01	0,27±0,01	0,26±0,01	0,23±0,01	0,24±0,01	0,23±0,01	0,29±0,01	0,28±0,01	0,22±0,01
Copaeno	0,02±0,01	0,02±0,01	0,06±0,01	0,06±0,01	0,03±0,01	0,05±0,01	0,03±0,01	0,06±0,01	0,06±0,01	0,03±0,01
β-Cariofileno	0,02±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01	0,03±0,01
Valenceno	0,26±0,01	0,26±0,01	0,28±0,01	0,26±0,01	0,26±0,01	0,26±0,01	0,26±0,01	0,30±0,02	0,26±0,01	0,27±0,01

Fonte: elaborado pelo auto

Figura 16 - Formação de α -pineno, β -mirceno e Δ -3-careno pelo maior consumo de limoneno.



Fonte: elaborado pelo autor.

O 4-terpineol foi consumido em algumas das condições testadas no GP, tendo apresentado sua maior redução no fluxo de 30 mL/min com tempo de processamento de 30 min. Muitas das reduções observadas para o 4-terpineol não foram acompanhadas de alterações na fração do terpinoleno ou α -terpineno, que seriam os compostos formados diretamente pela conversão do 4-terpineol em 4-terpinenil cátion. Dessa forma é provável que o 4-terpineol tenha contribuído mais com a formação do α -terpinil cátion no suco processado no GP e assim uma parte desse álcool pode ter se tornado α -pineno, β -mirceno ou Δ -3-careno.

No processamento do suco de laranja no GP foi visto que pode ocorrer uma ligeira redução no teor de limoneno, porém a qualidade do suco não é tão afetada por essa redução não ser tão acentuada. Além disso o Δ -3-careno foi formado em algumas condições, o que ajuda a manter a característica cítrica do suco. Assim como no DBD, foi visto no GP que é possível reduzir a presença de 4-terpienol no suco de laranja, ajudando a diminuir a influência desse *off-flavor* no aroma do suco.

5.3.3 Efeito do glow plasma e do plasma tipo DBD no perfil de aroma do suco de laranja

Na Tabela 12 são apresentadas as descrições de odor para os compostos que foram identificados no suco de laranja. Entre os compostos que conferem a característica cítrica do suco de laranja estão o limoneno, valenceno e Δ -3-Careno. Apesar de o valenceno possuir uma descrição primária de odor cítrico, a concentração limiar de odor no ar, aquela na qual o composto passa a ser detectado em determinado meio, é grande em comparação ao limoneno e ao Δ -3-Careno. Dessa forma a contribuição do valenceno para o aroma do suco é baixa, fazendo com que dados relativos ao limiar de odor no ar para o valenceno não sejam comumente medidos, dificultando que esse dado seja localizado na literatura.

Tabela 13 - Descrição de odor dos compostos voláteis do suco de laranja e seus respectivos limiares de odor no ar.

Compostos	Descrição primária de odor	Força do odor	Limiar de odor no ar ($\mu\text{g/g ar}$)
Butanoato de etila	Frutado	alto	1,000
α -Pinenos	Ervas	alto	1,620
β -Pinenos	Ervas	alto	2,500
β -Mirceno	Apimentado	alto	0,100
Δ -3-Careno	Cítrico	médio	7,600
α -Terpineno	Amadeirado	médio	0,085
Limoneno	Cítrico	médio	1,200
Terpinoleno	Ervas	médio	0,040
Carvone	Menta	ND	0,500
Terpinen-4-ol	Apimentado	médio	1,200
Copaeno	Amadeirado	ND	0,006
β -Cariofileno	Apimentado	médio	0,150
Valenceno	Cítrico	médio	ND

Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 17 são apresentados os perfis de aroma do suco de laranja processado nas diferentes frequências de excitação no DBD. Foi visto que no processamento do suco de laranja no DBD o teor de limoneno sofreu apenas uma pequena variação na condição de 800 Hz, dessa forma é possível notar na Figura 17 que não ocorre alteração na nota cítrica do suco de laranja em nenhuma das condições do DBD avaliadas.

Mesmo com o aumento do Δ -3-careno observado em algumas frequências de excitação, o impacto dessas alterações na nota cítrica do suco foi baixo devido ao teor do Δ -3-Careno ser muito menor em relação ao do limoneno no suco de laranja, além disso o Δ -3-Careno apresenta um limiar de odor no ar aproximadamente 6 vezes maior que o do limoneno.

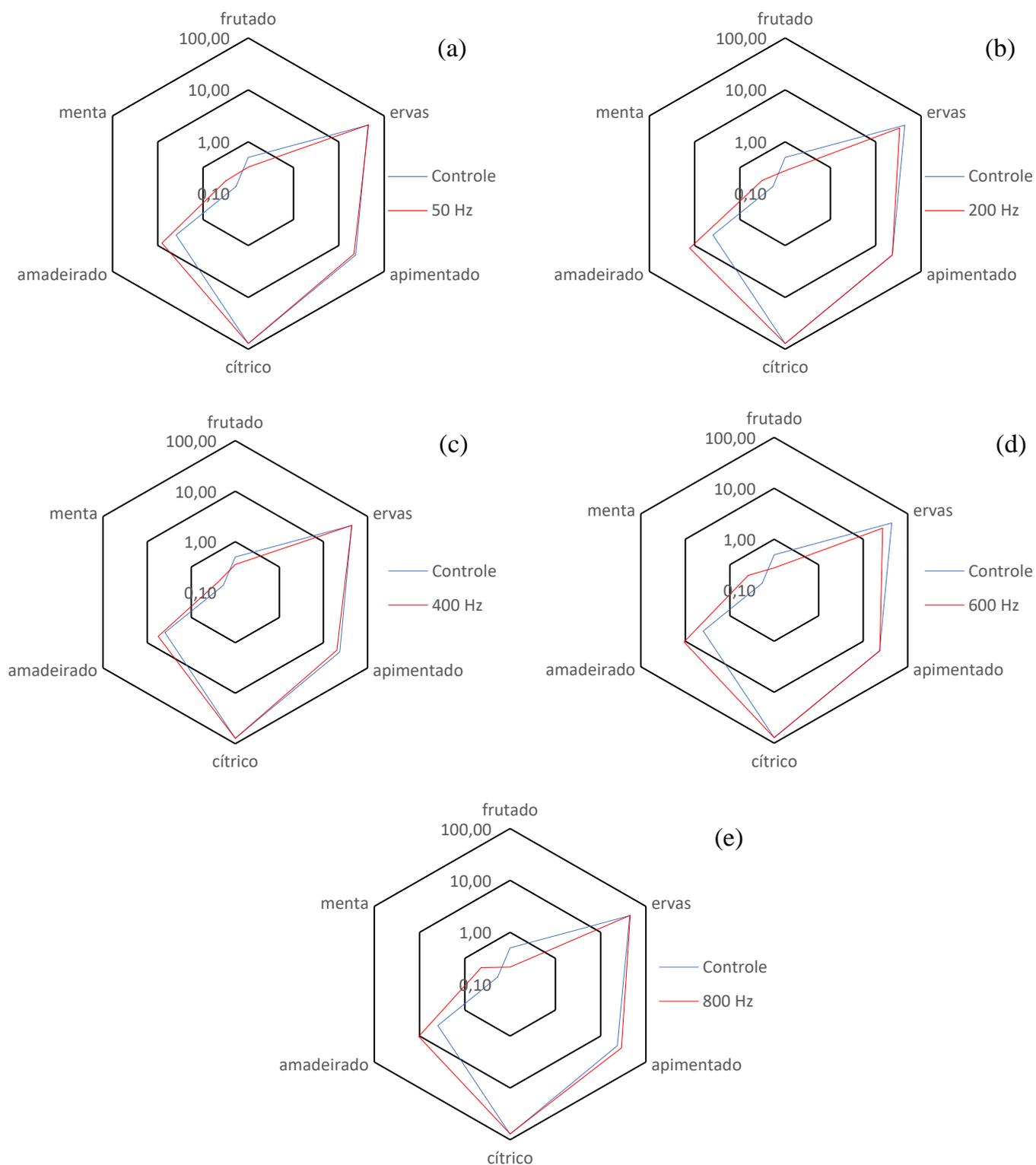
A nota amadeirada no aroma do suco de laranja sofreu alterações em relação ao suco não processado, sendo verificado que no suco processado houve uma tendência a realçar essa característica, como pode ser visto nos perfis de aroma da Figura 17. Na Tabela 12 vemos que dois compostos estão relacionados com a nota amadeirada no suco de laranja, o copaeno e α -terpineno. Mesmo que esses dois compostos possuam baixo teor no suco de laranja, os seus limiares de odor no ar são pequenos comparados aos dos outros compostos voláteis do suco, sendo o do copaeno o menor entre os compostos identificados no suco. Esse baixo limiar de odor no ar faz com que alterações, mesmo que muito baixas, nas concentrações desses compostos possam ser percebidas com mais facilidade.

Em relação a característica de aroma associada a descrição “menta” é visto nos perfis da Figura 17 que ocorreram apenas alterações pequenas nessa nota de aroma, sendo a carvona o único composto a apresentar essa descrição de odor no suco avaliado. A baixa percepção dessa nota no suco se deve ao baixo teor da carvona e não haver outros compostos contribuindo com essa característica de aroma. Dessa forma, mesmo tendo ocorrido um aumento da carvona durante o processamento do suco de laranja no DBD, se observou pouca influência no perfil de aroma do suco de laranja após o processamento.

Para todas as condições de plasma avaliadas é possível notar uma redução na nota de aroma “frutado”, associada ao butanoato de etila. A presença desse composto é comum no suco de laranja de frutas maduras, porém é um composto que normalmente tem seu teor reduzido se o suco passou por processos térmicos.

As características de aroma associadas a “ervas” e “apimentado” apresentaram pequenas mudanças em algumas das condições do plasma DBD, essas alterações ocorreram devido a mudanças no teor de α -pineno, β -mirceno, 4-terpienol e terpinoleno. Na frequência de excitação de 600 Hz é observado que o suco processado teve uma queda na nota “erva” do aroma, isso se deve principalmente à redução que o terpinoleno sofreu nessa frequência e também aos seu baixo limiar de odor no ar, que é mais baixo que o do α -pineno, fazendo com que essa característica de aroma tenha diminuído mesmo com o α -pineno apresentando um leve aumento também em 600 Hz.

Figura 17 - Perfis de aroma do suco de laranja processado no DBD em diferentes frequências de excitação.



Fonte: elaborado pelo autor.

Já na frequência de excitação de 800 Hz ocorreu uma alteração na nota “apimentado” do perfil de aroma do suco de laranja decorrente de um aumento no teor de

β -mirceno nessa frequência. Esse aumento do β -mirceno se sobrepôs a leve redução vista para o 4-terpineol na mesma frequência, visto o limiar de odor no 4-terpineol no ar ser 12 vezes maior do que o do β -mirceno, fazendo assim com que essa nota no aroma fosse levemente reduzida.

Nas Figuras 18 e 19 são apresentados os perfis de aroma para o suco processado no GP. As alterações no perfil de aroma para o suco processado no GP e DBD foram semelhantes, visto que ambos plasmas tiveram influência nos mesmos compostos voláteis do suco de laranja. Assim como no DBD, no GP se observou que a nota “amadeirada” teve um aumento em determinadas condições de fluxo de gás e tempo de processamento. Comparando os dois tipos de plasma, o aumento na característica amadeirada do aroma do suco foi bem próximo para os dois equipamentos, as maiores elevações ocorreram nas condições de 200 Hz no DBD (Figura 17b) e 30 mL/min – 10 min no GP (Figura 19a).

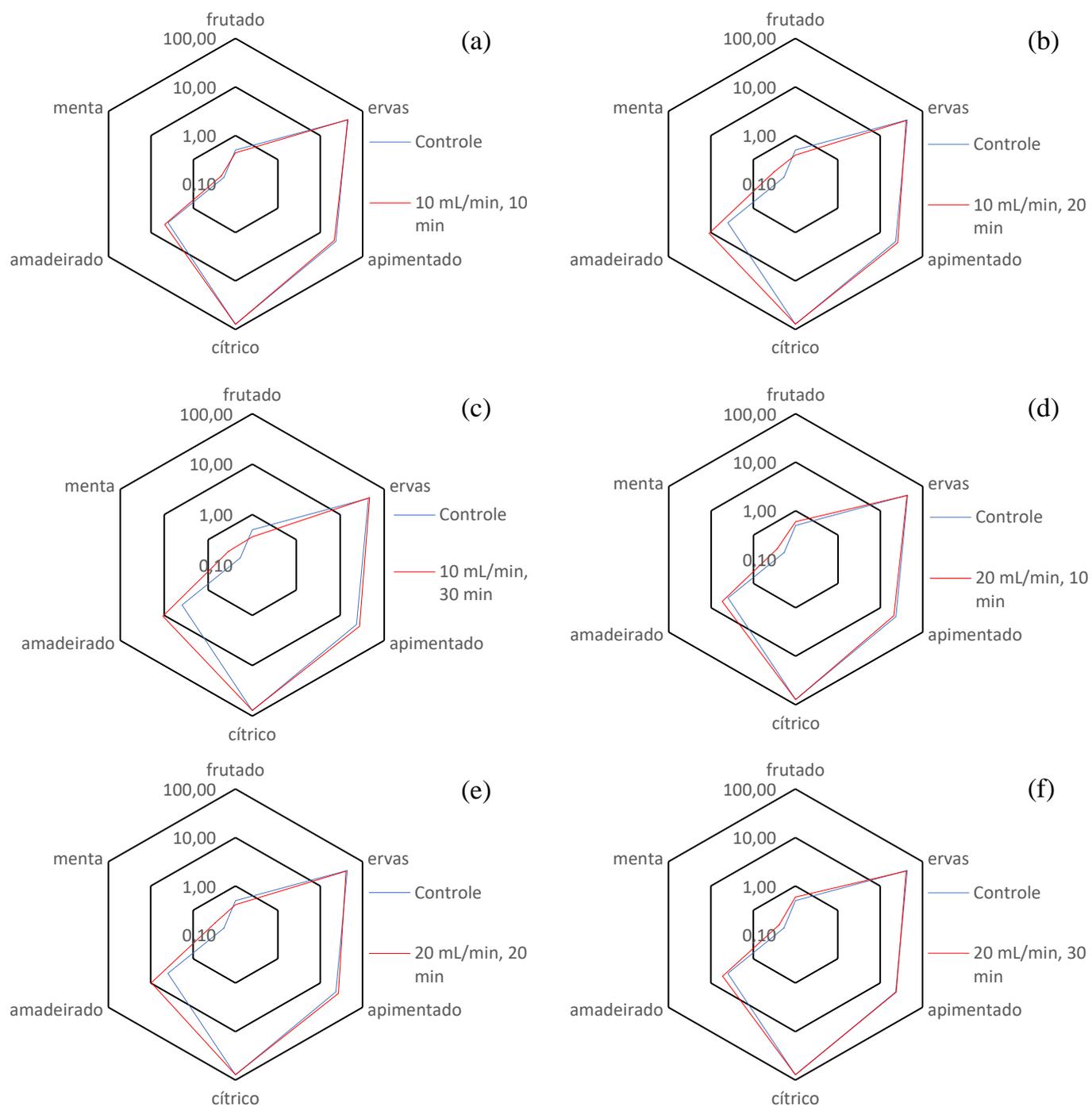
Em relação as características de aroma de “ervas”, “apimentado” e “cítrico” não foram observadas muitas alterações no suco de laranja processado no GP. Apesar das reduções do limoneno, assim como ocorreu no DBD na condição de 800 Hz, essas alterações não foram pronunciadas a ponto de alterar a característica cítrica do suco de laranja, visto o limoneno estar presente em uma quantidade muito maior que os outros componentes voláteis no suco.

Na nota de aroma “frutado” é observado que o GP apresentou menos diferença em relação ao suco não processado do que as amostras de suco processadas no DBD, o que era esperado visto o GP ter afetado menos a concentração do butanoato de etila comparado ao DBD. De maneira semelhante ao visto no DBD, o aroma associado a característica “menta” também não apresentou muitas alterações em relação ao suco não processado.

A análise dos perfis de aroma do suco de laranja mostrou que para determinadas condições no plasma é possível que sejam induzidas alterações no perfil de aroma do suco com a aplicação do plasma DBD e do GP. A nota de aroma amadeirada foi a que mostrou mais diferença entre o suco processado e o não processado para os dois tipos de plasma.

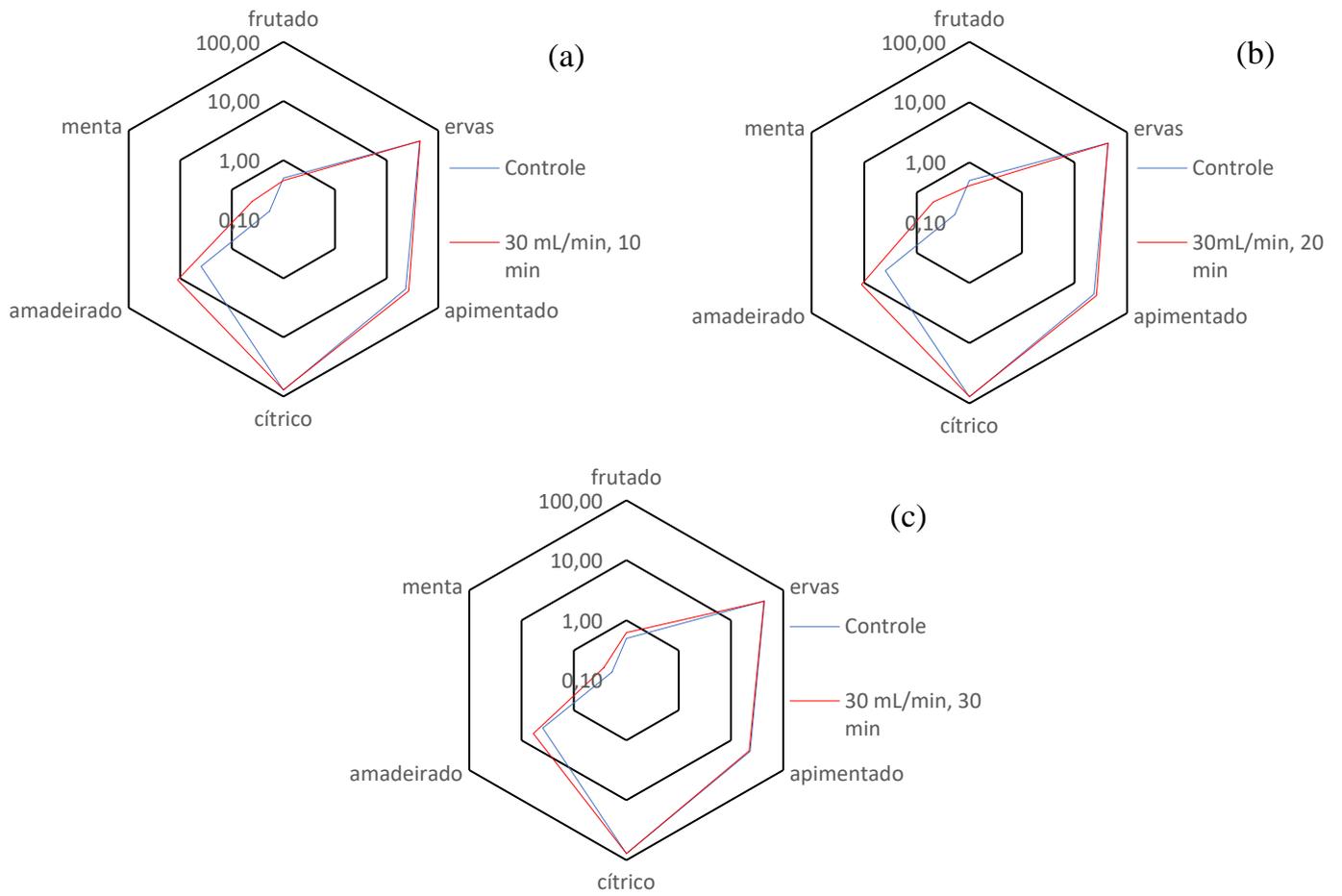
Além disso foi visto que o processamento não foi capaz de trazer grandes alterações na nota de cítrica do aroma do suco de laranja, mesmo com os dois tipos de plasma levando ao aumento do Δ -3-careno. A conservação dessa característica se deve principalmente ao elevado teor do limoneno no suco, que sofreu apenas pequenas reduções, e também ao maior limiar de odor do Δ -3-careno em comparação ao do limoneno.

Figura 18 - Perfis de aroma do suco de laranja processado no GP para diferentes fluxos de gás e tempos de processamento.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 19 - Perfis de aroma do suco de laranja processado no GP no fluxo de 30 mL/min para diferentes tempos de processamento.



Fonte: elaborado pelo autor.

6 CONCLUSÃO

No processamento do óleo de milho realizado neste trabalho não foi constatada a formação de produtos de oxidação lipídica após a exposição do óleo a nenhum dos tipos de plasma utilizados. Apesar disso, os parâmetros trabalhados para cada equipamento (frequência de excitação e fluxo de gás) demonstraram influenciar na composição do óleo de milho processado.

Em muitas pesquisas encontradas na literatura disponível acerca deste tema são descritos processos oxidativos ocorrendo em diferentes graus em alimentos ricos em lipídios. A não identificação desses produtos de oxidação no óleo demonstra que o tipo da matriz alimentar pode influenciar de forma decisiva no resultado final dos processos envolvendo plasma, sendo necessário então entender como o plasma afeta o alimento como um todo, e não apenas seus componentes isolados.

Foi constatado como a presença de água em grande quantidade no meio pode mudar o efeito do plasma. Muitos alimentos possuem água em sua constituição ou pelo menos algum grau de umidade presente, dessa forma a utilização de plasma para o processamento de alimentos não pode desconsiderar o efeito da presença de água.

Com o processamento do óleo de milho nos dois tipos de plasma não foi verificado um aumento no teor de ácidos graxos saturados em relação aos saturados, mostrando que o processamento não levou a uma redução na qualidade do óleo. Além disso foi visto que o ácido oleico demonstrou mais estabilidade durante o processamento, sendo notada uma tendência a formação do ácido oleico em relação aos outros ácidos graxos presentes no óleo de milho, porém mais estudos são necessários para melhor entender esse efeito do plasma sobre a composição de ácidos graxos do óleo de milho.

O uso do plasma como forma de modular e favorecer reações químicas nos alimentos para alterar o aroma tem sido pouco investigado atualmente. Apesar disso o plasma frio demonstra capacidade de desencadear reações nos compostos responsáveis por essa característica, e foi verificado que os dois tipos de plasma utilizados no presente trabalho, DBD e GP, levaram a alterações nos compostos voláteis do suco de laranja. Parâmetros como tempo, frequência de excitação e fluxo de gás podem ser facilmente alterados nos equipamentos de geração de plasma e podem ser utilizados para modular as reações desencadeadas no suco de laranja durante a exposição ao plasma.

Devido à semelhança química dos compostos voláteis do suco de laranja, as rotas das reações se cruzam por cátions que podem formar vários desses compostos. Isso faz

com que a determinação exata de qual composto gera outro possa ser uma tarefa complicada. Apesar disso foi possível observar que alguns compostos demonstram maior tendência a serem consumidos nessas reações, como o limoneno, 4-terpineol e em menor grau o terpinoleno, enquanto outros compostos na maioria das condições experimentais estudadas demonstram uma tendência a serem formados, como α -pineno, Δ -3-careno, carvona e, em algumas condições, o β -mirceno.

Devido às variações de perfil observadas, o limoneno foi a provável fonte principal para a formação de outros terpenos em determinadas condições, principalmente no GP. Todavia o β -mirceno também foi consumido para a formação de outros compostos nas condições de 400 Hz no DBD e no tempo de 10 min com fluxo de 20 mL/min no GP, por exemplo, mostrando que o composto de origem dos produtos formados não permanece o mesmo para todas condições do plasma.

A utilização de um tipo específico de plasma com o intuito de modular os compostos voláteis do suco de laranja pode gerar resultados diferentes, foi observado como o GP e o DBD podem deslocar o equilíbrio das reações para diferentes produtos e assim levar a diferentes perfis de aroma e sabor no suco de laranja. A escolha do sistema pode então contribuir de forma significativa para que se atinja o resultado desejado.

Dessa forma a escolha entre os dois tipos de plasma deve se basear no objetivo, nos casos em que se deseja reduzir o *off-flavor* (4-terpineol) o glow plasma pode ser mais efetivo na condição de 30 min com fluxo de 30mL/min, já que nessa condição se teve a maior redução do 4-terpineol entre os dois equipamentos.

Já para manter características mais associadas ao suco de laranja em termos de aroma, maior teor de limoneno e Δ -3-careno, a utilização do DBD seria mais indicada, principalmente na condição de 600 Hz, onde se manteve o nível de limoneno e ocorreu um leve aumento no teor de Δ -3-careno ao mesmo passo em que o 4-terpineol manteve o mesmo nível do suco antes do processamento.

Os dois tipos de plasma demonstraram capacidade de alterar o perfil de aroma do suco de laranja, principalmente nas notas “amadeirada” e “frutada”, e em menor grau levar a alterações nas notas “erva” e “apimentado”. A característica cítrica do suco se mostrou estável nos processamentos nos dois equipamentos, visto que o limoneno não teve reduções acentuadas no seu teor.

A utilização do plasma como tecnologia para o processamento de sucos pode então ser uma forma de acentuar determinadas características de aroma não apenas no suco de laranja, mas também em outros sucos. A modificação de outros parâmetros do

plasma além dos estudados no presente trabalho, como tipo de gás de trabalho, voltagem aplicada no sistema ou tipo de eletrodo, por exemplo, poderiam também contribuir para que mais alterações no perfil de aroma de sucos pudessem ser estudadas e avaliadas com o intuito de melhorar a qualidade sensorial de sucos.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M.; PICKOVA, J.; AHMAD, T.; LIAQUAT, M.; FARID, A.; JAHANGIR, M. Oxidation of Lipids in Foods. **Sarhad Journal of Agriculture**, [Peshawar], v. 32, n. 3, p. 230–238, 30 ago. 2016. Disponível em: <http://researcherslinks.com/current-issues/Oxidation-of-Lipids-in-Foods/14/8/230/html>. Acesso em: 10 maio 2022.
- ALMEIDA, F. D. L.; GOMES, W. F.; CAVALCANTE, R. S.; TIWARI, B. B.; CULLEN, P. J.; FRIAS, J. M.; BOURKE, P.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, S.; Fructooligosaccharides integrity after atmospheric cold plasma and high-pressure processing of a functional orange juice. **Food Research International**, [s. l.], v. 102, p. 282–290, 1 dez. 2017.
- ALVES FILHO, E. G.; RODRIGUES, T. H. S.; FERNANDES, F. A. N.; BRITO, E. S.; CULLEN, P. J.; FRIAS, J. M.; BOURKE, P.; CAVALCANTE, R. S.; ALMEIDA, F. D. L.; RODRIGUES, S. An untargeted chemometric evaluation of plasma and ozone processing effect on volatile compounds in orange juice. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [s. l.], v. 53, p. 63–69, 1 maio 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466856417307130>. Acesso em: 5 abr. 2022.
- BRISSET, J. L.; MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; HNATIUE, E.; HNATIUE, B.; YOUBI, G. K.; HERRY, J. M.; NAITALI, M.; BELLON-FONTAINE, M. N. Chemical Reactivity of Discharges and Temporal Post-Discharges in Plasma Treatment of Aqueous Media: Examples of Gliding Discharge Treated Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [Washington], v. 47, p. 5761-5781, 20 ago. 2008. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie701759y>. Acesso em: 13 jun. 2022.
- BUTSCHER, D.; WASKOW, A.; VON ROHR, P. R. Disinfection of granular food products using cold plasma. *In*: BERMUDEZ-AGUIRRE, D. **Advances in Cold Plasma Applications for Food Safety and Preservation**. 1. ed. Massachusetts: Academic Press, 2019. p. 185–228.
- BUTTERY, R. G.; LING, L. C.; LIGHT, D. M. Tomato Leaf Volatile Aroma Components. **J. Agric. Food Chem**, Albany, v. 35, p. 1039-1042, 1987. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf00078a043>. Acesso em: 2 jun. 2022.
- CAMPELO, P. H. FILHO, E. G. A.; SILVA, L. M. A.; BRITO, E. S.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Modulation of aroma and flavor using glow discharge plasma technology. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [s. l.], v. 62, 1 jun. 2020a.
- CAMPELO, P. H.; FILHO, E. G. A.; SILVA, L. M. A.; BRITO, E. S.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N. Modulation of aroma and flavor using dielectric barrier discharge plasma technology in a juice rich in terpenes and sesquiterpenes. **LWT**, [s. l.], v. 130, 1 ago. 2020b.
- CHEN, F.; HUANG, X.; CHENG, D.; ZHAN, X. Hydrogen production from alcohols and ethers via cold plasma: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.

l.], v. 39, p. 9036-9046, 5 jun. 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319914008866>. Acesso em: 7 set. 2022.

CONRADS, H.; SCHMIDT, M. Plasma generation and plasma sources. **Plasma Sources Science and Technology**, [Bristol], v. 9, p. 441-454, 2000.

DASAN, B. G.; BOYACI, I. H. Effect of Cold Atmospheric Plasma on Inactivation of *Escherichia coli* and Physicochemical Properties of Apple, Orange, Tomato Juices, and Sour Cherry Nectar. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 334–343, 1 fev. 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11947-017-2014-0>. Acesso em: 23 out. 2022.

DENG, Y.; WANG, W.; ZHAO, S.; YANG, X.; XU, W.; GUO, M.; XU, E.; DING, T.; YE, X.; LIU, D. Ultrasound-assisted extraction of lipids as food components: Mechanism, solvent, feedstock, quality evaluation and coupled technologies – A review. **Trends in Food Science and Technology**, [Cambridge], v. 122, p. 83-96, 1 abr. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224422000486>. Acesso em: 25 jul. 2022.

DZIMITROWICZ, A.; POHL, P.; CABAN, M.; JAMROZ, P.; CYGANOWSKI, P.; BYKOWSKI, M.; KLIMCZACK, A.; POHL-BIELAWSKA, A. How does direct current atmospheric pressure glow discharge application influence on physicochemical, nutritional, microbiological, and cytotoxic properties of orange juice?. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 377, 30 maio 2022.

EKEZIE, F.-G. C.; SUN, D. W.; CHENG, J. H. A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends. **Trends in Food Science and Technology**, [Cambridge], v. 69, p. 46-58, 1 nov. 2017.

ELSS, S.; KLEINHENZ, S.; SCHREIER, P. Odor and taste thresholds of potential carry-over/off-flavor compounds in orange and apple juice. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 40, n. 10, p. 1826–1831, dez. 2007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643807000229>. Acesso em: 10 nov. 2021.

FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, S. Cold plasma processing on fruits and fruit juices: A review on the effects of plasma on nutritional quality. **Processes**, Basileia, v. 9, 1 dez. 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2227-9717/9/12/2098>. Acesso em: 27 fev. 2022.

GANESAN, A. R.; TIWARI, U.; EZHILARASI, P. N.; RAJAURIA, G. Application of cold plasma on food matrices: A review on current and future prospects. **Journal of Food Processing and Preservation**, [s. l.], v. 45, 1 jan. 2021.

GAVAHIAN, M.; CHU, Y.; KHANEGHAH, A. M.; BARBA, F. J.; MISRA, N. N. A critical analysis of the cold plasma induced lipid oxidation in foods. **Trends in Food Science & Technology**, [Cambridge], v. 77, p. 32–41, 1 jul. 2018.

GROSCH, W. Evaluation of the Key Odorants of Foods by Dilution Experiments, Aroma Models and Omission. **Chemical Senses**, Oxford, v. 26, n. 5, p. 533–545, 1 jun. 2001.

HO, C.-T.; CHEN, Q. **Lipids in Food Flavors**. American Chemical Society, 1994. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 12 jun. 2022.

ILLERA, A. E.; CHAPLE, S.; SANZ, M. T.; NG, S.; LU, P.; JONES, J.; CAREY, E.; BOURKE, P. Effect of cold plasma on polyphenol oxidase inactivation in cloudy apple juice and on the quality parameters of the juice during storage. **Food Chemistry: X**, [s. l.], v. 3, p. 100049, set. 2019.

JADHAV, H. B.; ANNAPURE, U. Consequences of non-thermal cold plasma treatment on meat and dairy lipids – A review. **Future Foods**, [Amsterdam], v. 4, 1 dez. 2021.

KEENER, K. M.; MISRA, N. N. Future of Cold Plasma in Food Processing. *In*: MISRA, N. N.; SCHLUTER, O.; CULLEN, P. J. **Cold Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Massachusetts: Academic Press, 2016. p. 343–360.

KIM, H. W.; RHEE, M. S. Combined treatment of β -resorcylic acid and capric acid enhances mild heat pasteurization for inactivating *Salmonella Typhimurium* in orange juice. **International Journal of Food Microbiology**, [Amsterdam], v. 324, p. 108613, jul. 2020.

KOPUK, B.; GUNES, R.; PALABIYIK, I. Cold plasma modification of food macromolecules and effects on related products. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 382, 15 jul. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814622003181>. Acesso em: 12 out. 2022.

KORACHI, M.; OZEN, FATMA.; ASLAN, N.; VANNINI, L.; GUERZONI, M. E.; GOTTARDI, D.; EKINCI, F. E. Biochemical changes to milk following treatment by a novel, cold atmospheric plasma system. **International Dairy Journal**, [Barking], v. 42, p. 64–69, 1 mar. 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958694614002209>. Acesso em: 22 abr. 2021.

LAROQUE, D. A.; SEÓ, S. T.; VALENCIA, G. A.; LAURINDO, J. B.; CARCIOFI, B. A. M. Cold plasma in food processing: Design, mechanisms, and application. **Journal of Food Engineering**, [Londres], v. 312, 1 jan. 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877421002740>. Acesso em: 13 out. 2022.

LEI, D.; QIU, Z.; QIAO, J.; ZHAO, G-R. Plasticity engineering of plant monoterpene synthases and application for microbial production of monoterpenoids. **Biotechnology for Biofuels**, [s. l.], v. 14, n. 1, p. 147, 30 dez. 2021.

LI, Z.; DONG, L.; JEON, J.; KWON, S. Y.; ZHAO, C.; BAEK, H-H. Characterization and evaluation of aroma quality in Doubanjiang, a Chinese traditional fermented red

pepper paste, using aroma extract dilution analysis and a sensory profile. **Molecules**, [Basiléia], v. 24, 27 ago. 2019.

MAGRI, A.; PETRICCIONE, M.; CERQUEIRA, M. A.; GUTIÉRREZ, T. J. Self-assembled lipids for food applications: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, [Amsterdam], v. 285, 1 nov. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868620305480>. Acesso em: 12 dez. 2021.

MANDAL, R.; SINGH, A.; PRATAP SINGH, A. Recent developments in cold plasma decontamination technology in the food industry. **Trends in Food Science and Technology**, [Cambridge], v. 80, p. 93-103, 1 out. 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224417307173>. Acesso em: 30 abr. 2021.

MEHMOOD, F.; KAMAL, T.; ASHRAF, U. Generation and Applications of Plasma (An Academic Review). **Preprints**, [s. l.], 2018.

MISRA, N. N. Quality of Cold Plasma Treated Plant Foods. *In*: MISRA, N. N.; SCHLUTER, O.; CULLEN, P. J. **Cold Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Massachusetts: Academic Press, 2016. p. 253–271.

NIEMIRA, B. A. Decontamination of Foods by Cold Plasma. *In*: SUN, D. **Emerging Technologies for Food Processing**. 2. ed. Massachusetts: Academic Press, 2014. p. 327–333.

OZEN, E.; SINGH, R. K. Atmospheric cold plasma treatment of fruit juices: A review. **Trends in Food Science and Technology**, [Cambridge], v. 103, p. 144-151, 1 set. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224420305483>. Acesso em: 13 mar. 2022.

PADRAYUTTAWAT, A.; YOSHIZAWA, T.; TAMURA, H.; TOKUNAGA, T. Optical Isomers and Odor Thresholds of Volatile Constituents in Citrus sudachi. **Food Sci. Technol. Int. Tokyo**, [Ibaraki], v. 3, p. 402-408, 1997.

PAIXÃO, L. M. N.; FONTELES, T. V.; OLIVEIRA, V. S.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, S. Cold Plasma Effects on Functional Compounds of Siriguela Juice. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 110–121, 1 jan. 2019.

PANKAJ, S. K.; WAN, Z.; KEENER, K. M. Effects of cold plasma on food quality: A review. **Foods**, [s. l.], v. 7, 1 jan. 2018.

PÉREZ-ANDRÉS, J. M. et al. Effects of cold atmospheric plasma on mackerel lipid and protein oxidation during storage. **LWT**, [s. l.], v. 118, 1 jan. 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643819310394>. Acesso em: 12 dez. 2021.

PEREZ-CACHO, P. R.; ROUSEFF, R. L. Fresh squeezed orange juice odor: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [Boca Raton], ago. 2008.

RAGNI, L.; BERARDINELLI, A.; IACCHERI, E.; GIORGIA, GOZZI.; VANNINI, L. Influence of the electrode material on the decontamination efficacy of dielectric barrier discharge gas plasma treatments towards *Listeria monocytogenes* and *Escherichia coli*. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [s. l.], v. 37, p. 170–176, 1 out. 2016.

RAMANA, K. V.; SRIVASTAVA, S.; SINGHAL, S. S. Lipid peroxidation products in human health and disease. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, [Londres], 2013.

SARANGAPANI, C.; KOGHD. R.; DUNNE, J.; BOURKE, P.; CULLEN, P. J. Characterisation of cold plasma treated beef and dairy lipids using spectroscopic and chromatographic methods. **Food Chemistry**, [Barking], v. 235, p. 324–333, 15 nov. 2017.

SAREMNEZHAD, S.; SOLTANI, M.; FARAJI, A.; HAYALOGLU, A. A. Chemical changes of food constituents during cold plasma processing: A review. **Food Research International**, [s. l.], v. 147, 1 set. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996921004518>. Acesso em: 1 fev. 2022.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. **Chemical Society Reviews**, [Londres], v. 39, n. 11, p. 4067–4079, 19 out. 2010.

SILVA, R. M.; FILHO, E. G. A.; CAMPELO, P. H.; SILVA, F. E. F.; ZAMPIERI, D. S.; GRAMOSA, N. V.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, S. NMR Spectroscopy and Chemometrics to Evaluate the Effect of Different Non-Thermal Plasma Processing on Sapota-do-Solimões (*Quararibea cordata* Vischer) Juice Quality and Composition. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 15, n. 4, p. 875–890, 1 abr. 2022.

SRUTHI, N. U.; JOSNA, K.; PANDISELVAM, R.; KOTHAKOTA, A.; GAVAHIAN, M.; KHANEGHAH, A. M. Impacts of cold plasma treatment on physicochemical, functional, bioactive, textural, and sensory attributes of food: A comprehensive review. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 368, 30 jan. 2022. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/353759004_Impacts_of_cold_plasma_treatment_on_physicochemical_functional_bioactive_textural_and_sensory_attributes_of_food_A_comprehensive_review. Acesso em: 17 mar. 2022.

SUN, Y. E.; WANG, W. D.; CHEN, H. W.; LI, C. Autoxidation of unsaturated lipids in food emulsion. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, [Boca Raton], v. 51, p. 453–466, maio 2011.

SUROWSKY, B.; BUSSLER, S.; SCHLÜTER, O. K. Cold Plasma Interactions With Food Constituents in Liquid and Solid Food Matrices. *In*: MISRA, N. N.; SCHLUTER, O.; CULLEN, P. J. **Cold Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Massachusetts: Academic Press, 2016. p. 179–203.

TURNER, M. Physics of Cold Plasma. *In*: MISRA, N. N.; SCHLUTER, O.; CULLEN, P. J. **Cold Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Massachusetts: Academic Press, 2016. p. 17–51.

UCAR, Y.; CEYLAN, Z.; DURMUS, M.; TOMAR, O.; CETINKAYA, T. Application of cold plasma technology in the food industry and its combination with other emerging technologies. **Trends in Food Science and Technology**, [Cambridge], v. 114, p. 355–371, 1 ago. 2021.

USAMI, A.; ONO, T.; MARUMOTO, S.; MIYAZAWA, M. Comparison of Volatile Compounds with Characteristic Odor in Flowers and Leaves of Nojigiku (*Chrysanthemum japonense*). **J. Oleo Sci.**, [s. l.], v. 62, p. 631–636, 2013.

VERCELLOTTI, J. R.; ST ANGELO, A. J.; SPANIER, A. M. **Lipid Oxidation in Foods**. UTC, 1992. Disponível em: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>. Acesso em: 09 jun. 2022.

WHITEHEAD, J. C. The Chemistry of Cold Plasma. *In*: MISRA, N. N.; SCHLUTER, O.; CULLEN, P. J. **Cold Plasma in Food and Agriculture: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Massachusetts: Academic Press, 2016. p. 53–81.

XIAO, Z.; CHEN, J.; NIU, Y.; CHEN, F. Characterization of the key odorants of fennel essential oils of different regions using GC–MS and GC–O combined with partial least squares regression. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, [s. l.], v. 1063, p. 226–234, 15 set. 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570023217300909>. Acesso em: 5 jan. 2021

XU, L.; GARNER, A. L.; TAO, B.; KEENER, K. M. Microbial Inactivation and Quality Changes in Orange Juice Treated by High Voltage Atmospheric Cold Plasma. **Food and Bioprocess Technology**, [s. l.], v. 10, n. 10, p. 1778–1791, 1 out. 2017.

YEPEZ, X. V.; KEENER, K. M. High-voltage Atmospheric Cold Plasma (HVACP) hydrogenation of soybean oil without trans-fatty acids. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [s. l.], v. 38, p. 169–174, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S146685641630248X>. Acesso em: 20 abr. 2022.

YONG, H. I.; LEE, S. H.; KIM, S. Y.; PARK, S.; PARK, J.; CHOE, W.; JO, C. Color development, physiochemical properties, and microbiological safety of pork jerky processed with atmospheric pressure plasma. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, [s. l.], v. 53, p. 78–84, maio 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S146685641730841X>. Acesso em: 2 out. 2022.

QIAN, M. C.; WANG, Y. Seasonal Variation of Volatile Composition and Odor Activity Value of “Marion” (*Rubus* spp. hyb) and “Thornless Evergreen” (*R. laciniatus* L.) Blackberries. **Journal of Food Science**, [Chicago], v. 70, p. 13–20, n. 1, 2005.