

Helena Meurer Heidemann

**TRATAMENTO COM PLASMA FRIO PARA MELHORAR A  
ADESÃO DE FILMES DE AMIDO A FILMES DE  
POLICAPROLACTONA E POLI(ÁCIDO LÁCTICO)**

Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-graduação em Engenharia Química  
da Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
mestre em Engenharia Química

Orientador: Profa. Dra. Cristiane da  
Costa.

Coorientadores: Prof. Dr. João Borges  
Laurindo e Prof. Dr. Bruno Augusto  
Mattar Carciofi.

Florianópolis  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Heidemann, Helena Meurer

TRATAMENTO COM PLASMA FRIO PARA MELHORAR A  
ADESÃO DE FILMES DE AMIDO A FILMES DE  
POLICAPROLACTONA E POLI(ÁCIDO LÁCTICO) / Helena  
Meurer Heidemann ; orientadora, Cristiane da Costa,  
coorientador, João Borges Laurindo, coorientador,  
Bruno Augusto Mattar Carciofi. , 2018.

133 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. filmes multicamadas. 3.  
plasma frio. 4. filmes biodegradáveis. 5. amido  
de mandioca. I. da Costa, Cristiane. II. Borges  
Laurindo, João . III. Augusto Mattar Carciofi. ,  
Bruno IV. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V.  
Título.

Helena Meurer Heidemann

**TRATAMENTO COM PLASMA FRIO PARA MELHORAR A  
ADESÃO DE FILMES DE AMIDO A FILMES DE  
POLICAPROLACTONA E POLI(ÁCIDO LÁCTICO)**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane da Costa Bresolin  
Orientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. João Borges Laurindo  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof.<sup>a</sup>, Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coordenadora

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Cristiano José de Andrade  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof., Dr. Germán Ayala Valencia  
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 28 de novembro de 2018.



Este trabalho é dedicado aos meus pais,  
irmã e namorado.



## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristiane da Costa e aos coorientadores Dr. João Borges Laurindo e Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi por terem acreditado na minha habilidade de desenvolver este trabalho e por todo suporte, orientação e paciência que foram essenciais para a conclusão desta pesquisa.

Aos participantes da banca que se disponibilizaram e contribuíram para o aprimoramento do trabalho.

Aos meus pais, Oldair e Janete, razão de toda minha dedicação, e a quem sou eternamente grata por me proporcionar uma educação de qualidade. A minha irmã, Helise, pela amizade e amor. Ao meu namorado, Michel, pela motivação dada nos momentos em que desistir pareceu ser a melhor opção, por todo carinho, compreensão, companheirismo e amor.

À Universidade Federal de Santa Catarina pela oportunidade de estudar numa instituição de ensino pública de qualidade.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro.

Aos laboratórios, LCME, LINDEN, LOOSA e Central de Análises do EQA, que disponibilizaram sua estrutura, técnicos e equipamentos para que todas as análises realizadas fossem possíveis

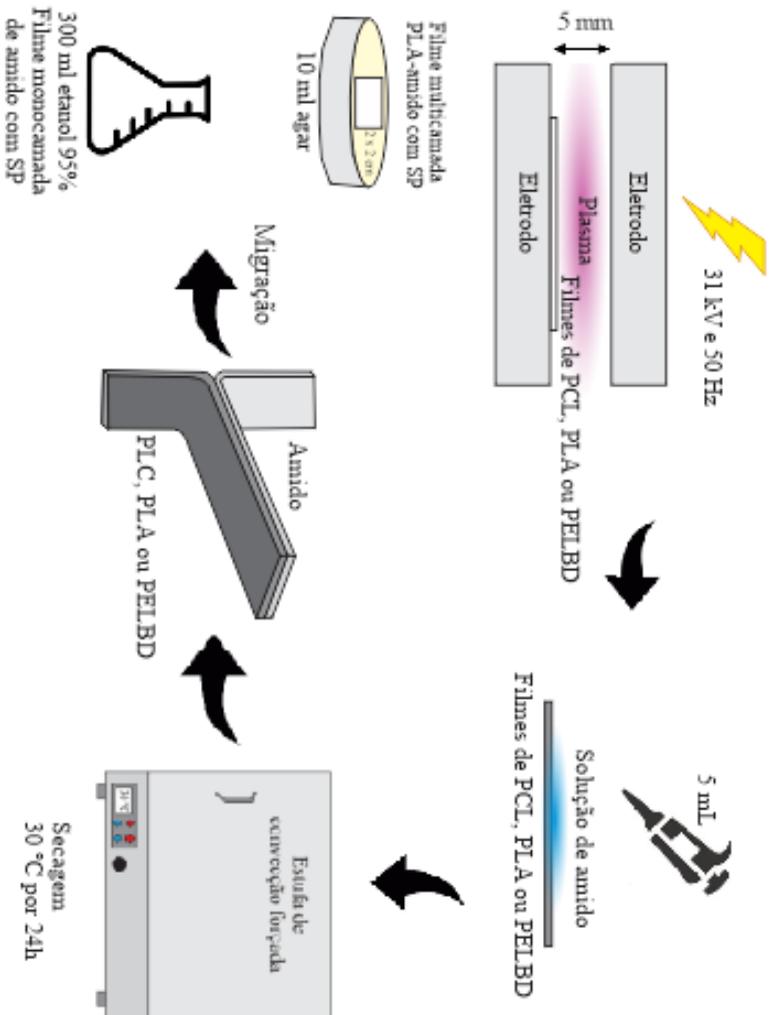
Aos meus colegas do laboratório LCP e PROFÍ, professores, familiares, amigos e a todos que contribuíram, e que de alguma forma, tornaram a realização desse trabalho possível, meu muito obrigada!



Todos os nossos sonhos podem se tornar realidade  
se tivermos coragem de persegui-los.  
(Walt Disney)



## RESUMO GRÁFICO





## RESUMO

Os polímeros compõem a maioria dos materiais de embalagem comuns porque apresentam várias características desejadas, como flexibilidade, leveza e transparência. No entanto, o recente aumento indiscriminado do uso de embalagens de polímeros de origem fóssil levou a sérios problemas ecológicos visto que a maioria destes materiais apresenta baixa biodegradabilidade. Atualmente há um grande interesse em desenvolver embalagens para a indústria de alimentos utilizando polímeros de fontes naturais e/ou biodegradáveis em substituição aos polímeros convencionais de fontes fósseis. O amido é uma alternativa interessante, visto que é um material natural, inerentemente biodegradável e produzido em larga escala. Entretanto, possui baixas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. A combinação do amido com outros polímeros biodegradáveis, mesclando suas propriedades, pode ser uma forma de contornar estas desvantagens, porém a hidrofobicidade do amido dificulta a sua mistura com polímeros hidrofóbicos. Neste trabalho, as superfícies de filmes de policaprolactona (PCL), poli (ácido láctico) (PLA) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) foram tratadas com plasma atmosférico não térmico para melhorar a adesão destes a filmes de amido. O tratamento resultou em aumento da rugosidade superficial dos filmes e diminuição do ângulo de contato com a água. Filmes multicamadas (amido-PCL/PLA/PELBD) foram produzidos após o tratamento com plasma. A adesão dos filmes de amido ao PCL, PLA e ao PELBD foi melhorada com o tratamento com plasma, e a resistência à delaminação aumentou com o tempo de tratamento. A melhor adesão foi obtida para o filme de amido-PLA com 10 min de tratamento com plasma. A barreira ao vapor de água dos filmes de multicamadas foi significativamente maior do que para os filmes de amido e as propriedades mecânicas foram semelhantes às encontradas para PCL/PLA/PELBD. Sorbato de potássio, um conservante amplamente utilizado na indústria de alimentos, foi incorporado nos filmes multicamadas obtidos (PLA-amido). Os testes de migração do sorbato de potássio (SP) dos filmes multicamadas (PLA-amido com SP) para simulantes de alimentos demonstraram que, para alimentos semissólidos a migração é praticamente instantânea enquanto que para alimentos gordurosos a migração foi lenta e influenciada pela temperatura. A aplicação dos filmes com SP para embalagens de queijo indicou eficácia quanto ao caráter conservante, mostrando que os filmes multicamadas desenvolvidos são muito promissores para aplicações de embalagem.

**Palavras-chave:** filmes multicamadas, amido, policaprolactona, poli(ácido láctico), plasma frio, filmes biodegradáveis.

## ABSTRACT

Polymers are commonly used as packaging materials because they have several desired characteristics, such as flexibility, lightness and transparency. However, the recent indiscriminate increase in the use of packaging made of polymers from fossil origin has led to serious ecological problems since most of these materials have low biodegradability. There is currently a great deal of interest in developing packaging for the food industry using natural and / or biodegradable polymers instead of conventional fossil source polymers. Starch is an interesting alternative material since it is a natural polymer, inherently biodegradable and produced on a large scale. However, it has low mechanical properties and water vapor barrier. The combination of the starch with other biodegradable polymers, blending their properties, can overcome these limitations. However, the mixture of starch with hydrophobic polymers is quite challenging due to their different water affinity. In this work, the surfaces of polycaprolactone (PCL), poly (lactic acid) (PLA) and linear low density polyethylene (LLDPE) films were treated with non-thermal atmospheric plasma to improve their adhesion to starch films. The treatment resulted in increased of the surface roughness of the films and decrease of the water angle of contact. Multilayer films (PCL/PLA/LLDPE - starch) were produced after plasma treatment. Adhesion of the starch films to PCL, PLA and LLDPE was improved with plasma treatment, and the delamination resistance increased with the treatment time. The best adhesion was obtained for the PLA-starch film with 10 min of plasma treatment. The water vapor barrier of the multilayer films was significantly higher than that found for the starch films and the mechanical properties were similar to those found for PCL/PLA/LLDPE. Potassium sorbate, a preservative widely used in the food industry, was incorporated into the obtained multilayer films. Potassium sorbate (SP) migration from multilayer films (PLA-10-starch with SP) to food simulants showed that, for semisolid foods, the migration is practically instantaneous, whereas for fat foods the migration was slow and influenced by temperature. The application of the SP films to cheese packaging has demonstrated its effectiveness as a preservative, showing that the developed multilayer films are very promising for packaging applications.

**Keywords:** multilayer films, starch, polycaprolactone, poly (lactic acid), cold plasma, biodegradable films.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química das unidades de repetição da policaprolactona. ....	39
Figura 2. Estrutura química das unidades de repetição do poli (ácido láctico).....	42
Figura 3. Reator de plasma DBD. A e G são entrada e saída de gases; B e F são os parafusos onde são ligados o cabo de alta tensão e o fio terra, respectivamente; C e D são os eletrodos superior e inferior; E é o espaço onde é colocada a barreira dielétrica (placas de Petri) e onde é gerado o plasma; e H é o suporte do reator. ....	60
Figura 4. Representação esquemática do corpo-de-prova do ensaio de resistência à delaminação. ....	63
Figura 5. Ângulo de contato com a água para filmes de PCL, PLA e PELBD com diferentes tempos de tratamento com plasma frio.....	70
Figura 6. Gotas de água aplicadas nas superfícies de PCL, PLA e PELBD para medida do ângulo de contato (0, 1, 5, 10, 15 e 20 min de tratamento, da esquerda para a direita).....	70
Figura 7. Topografia de superfície do PCL sem tratamento, com 1, 5, 10 e 15 min de tratamento plasma (50 Hz e 31 kV); tamanho de imagem de 45 µm.....	72
Figura 8. Topografia de superfície do PLA sem tratamento, com 1, 5 e 10 min de tratamento plasma (50 Hz e 31 kV); tamanho de imagem de 45 µm.....	73
Figura 9. Rugosidade (nm) da superfície dos filmes de PCL e PLA em função do tempo (min) de exposição ao plasma.....	74
Figura 10. Histogramas de distribuição de alturas (obtidos via AFM) da superfície dos filmes de PCL e PLA, com diferentes tempos de tratamento plasma. ....	76
Figura 11. Imagens obtidas via MEV (2000X) dos filmes de PCL e PLA com e sem tratamento plasma. ....	77
Figura 12. Composição química por dispersão de raios X (EDS) acoplado ao MEV, dos polímeros com diferentes tempos de tratamento. ....	78
Figura 13. Espectro de FTIR-ATR dos filmes de PCL, sem tratamento plasma e com 1 e 15 minutos de tratamento. ....	80
Figura 14. Espectro de FTIR-ATR dos filmes de PLA, sem tratamento plasma e com 1 e 10 minutos de tratamento. ....	81
Figura 15. Espectro de FTIR-ATR dos filmes de PELBD, sem tratamento plasma e com 1 e 10 minutos de tratamento. ....	82

Figura 16. Potencial zeta da superfície dos filmes de PCL (A), PLA (B) e PELBD (C) com diferentes tempos de tratamento plasma. ....	83
Figura 17. Imagens obtidas via estereoscópio óptico de filmes monocamada (esquerda) e multicamada (direita) para diferentes tempos de tratamento plasma. ....	85
Figura 18. Filmes de PCL (ST, 1 e 15 min da esquerda para a direita) com amido antes (superior) e depois da secagem (inferior). ....	88
Figura 19. Filmes de PLA (ST, 1 e 10 min da esquerda para a direita) com amido antes (superior) e depois da secagem (inferior). ....	89
Figura 20. Filmes de PELBD (ST, 1 e 10 min da esquerda para a direita) com amido antes (superior) e depois da secagem (inferior). ....	90
Figura 21. Resultados do teste da fita para os filmes multicamadas com PCL- e amido. Esquerda: fita adesiva com a camada de amido removida; direita: filme multicamada com a camada de amido remanescente (para facilitar a visualização o amido foi colorido de vermelho).....	93
Figura 22. Resultados do teste da fita para os filmes multicamadas com PLA e amido. Esquerda: fita adesiva com a camada de amido removida; direita: filme multicamada com a camada de amido remanescente (para facilitar a visualização o amido foi colorido de vermelho). ....	94
Figura 23. Resultados do teste da fita para os filmes multicamadas com PELBD e amido. Esquerda: fita adesiva com a camada de amido removida; direita: filme multicamada com a camada de amido remanescente (para facilitar a visualização o amido foi colorido de vermelho). ....	95
Figura 24. Cápsula para ensaio de permeabilidade ao vapor de água com filme multicamadas de PLA-amido, com a camada de amido voltada para o interior da cápsula – lado de menor umidade (filme ressecado e quebrado). ....	97
Figura 25. Resultados do teste da fita para os filmes multicamadas com PLA e amido adicionado de sorbato de potássio. Esquerda: fita adesiva com a camada de amido removida; direita: filme multicamada com a camada de amido remanescente (para facilitar a visualização o amido foi colorido de verde). ....	99
Figura 26. Variação da concentração e % de liberação de SP em ágar de filmes multicamadas –PLA-10-amido, ao longo do tempo. ....	100
Figura 27. Variação da concentração e % de liberação de SP em etanol (simulador de alimento gorduroso) de filmes monocamada de amido. ....	101

Figura 28. Avaliação visual da conservação proporcionada pelo SP em queijo Mussarela mantidos a 25 e 8 °C com embalagem extra. .... 103



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns trabalhos relatados na literatura que investigaram a produção de filmes produzidos a partir de blendas de PCL e amido..	41
Tabela 2. Filmes produzidos a partir de blendas de PLA e amido. .....	43
Tabela 3. Trabalhos que avaliaram o tratamento com plasma frio da superfície dos polímeros biodegradáveis policaprolactona e poli (ácido láctico).....	54
Tabela 4. Classificação dos resultados dos testes de adesão para o método de teste B. ....	64
Tabela 5. Espessura dos filmes sem e com tratamento e com filme de amido sobreposto.....	87
Tabela 6. Resistência a delaminação dos filmes multicamadas..	91
Tabela 7. Tensão na ruptura, força máxima e Módulo de Yang obtidos nos ensaios de tração para os filmes monocamadas e multicamadas.....	96
Tabela 8. Taxa de permeabilidade ao vapor d'água para os filmes monocamadas e multicamadas .....	98



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Amido termoplástico
AFM	Microscopia de força atômica
ATR	Refletância total atenuada
BHA	2,3-terc-butil-4-hidroxianisol
BHT	2,6-diterc-butil-p-creso
DBD	Descarga de Barreira Dielétrica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FTIR	Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier
gPCL	Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) modificada
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NTP	Plasma não-térmico
PCL	Policaprolactona
PCL – i	Filme de policaprolactona com “i” min de tratamento
PCL -ST	Filme de policaprolactona sem tratamento
PDLLA	Poli (DL-ácido láctico)
PE	Polietileno
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade.
PELBD-i	Filme de polietileno linear de baixa densidade com “i” min de tratamento
PELBD-ST	Filme de polietileno linear de baixa densidade sem tratamento
PET	Tereftalato de polietileno
PGA	Poli(ácido glicólico)
pH <sub>PI</sub>	pH do potencial isoeletrico
PLA	Poli (ácido láctico)
PLA – i	Filme de poli (ácido láctico) com “i” min de tratamento
PLA – ST	Filme de poli (ácido láctico) sem tratamento
PLLA	Poli (L-ácido láctico)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
XRD	Difração de Raios-X
SP	Sorbato de Potássio

IDA	Ingestão diária aceitável
FAO	Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura
OMS	Organização Mundial da Saúde.

## LISTA DE SÍMBOLOS

a	Área de permeação do corpo-de-prova	$m^2$
$A_2$	2º coeficiente virial	-
C	Concentração	$g \cdot 100 g^{-1}$ ou $g \cdot 100 mL^{-1}$
e	Espessura do filme	mm
$F_{max}$	Força máxima	N
H	Altura	nm
K	Constante óptica	-
$M_w$	Peso molecular médio ponderal	$g \cdot mol^{-1}$
$n_0$	Índice de refração do solvente	-
$N_A$	Constante de Avogadro	-
$pH_{PI}$	pH do ponto de carga zero	-
$p_s$	Pressão de saturação do vapor de água a 25 °C	Pa
$R_\theta$	Relação de Rayleigh- a razão entre a luz difusa e a luz incidente da amostra	-
$T_g$	Temperatura de transição vítrea	°C
$T_m$	Temperatura média de fusão	°C
TPVA	Taxa de permeabilidade ao vapor d'água	$g \text{ água} \cdot (m^2 \cdot dia)^{-1}$
$T_r$	Tensão na ruptura	Mpa
$UR_1$	Umidade relativa no exterior cápsula	%
$UR_2$	Umidade relativa no interior da cápsula	%
$\gamma_{lv}$	Tensão interfacial líquido/vapor	$dyn \cdot cm^{-1}$
$\gamma_{sl}$	Tensão interfacial sólido/líquido	$dyn \cdot cm^{-1}$
$\gamma_{sv}$	Tensão interfacial sólido/vapor	$dyn \cdot cm^{-1}$
$\zeta$	Potencial Zeta	mV
$\theta$	Ângulo de contato	°
$\theta_{app}$	Ângulo de contato de equilíbrio levando em consideração a rugosidade	°
$\lambda_0$	Comprimento de onda do laser	nm
$\Phi_r$	Fator de rugosidade	-



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
1.1	OBJETIVOS .....	33
1.1.1	<b>Objetivo geral .....</b>	<b>33</b>
1.1.2	<b>Objetivos específicos .....</b>	<b>33</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>35</b>
2.1	EMBALAGENS POLIMÉRICAS PARA ALIMENTOS ....	35
2.2	POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS .....	36
2.2.1	<b>Amido .....</b>	<b>36</b>
2.2.2	<b>Policaprolactona.....</b>	<b>38</b>
2.2.3	<b>Poli (ácido láctico) .....</b>	<b>41</b>
2.3	FILMES MULTICAMADAS .....	44
2.3.1	<b>Delaminação de filmes multicamadas .....</b>	<b>45</b>
2.3.2	<b>Propriedades de barreira dos filmes.....</b>	<b>46</b>
2.3.3	<b>Propriedades mecânicas dos filmes .....</b>	<b>47</b>
2.4	EMBALAGENS ATIVAS .....	47
2.4.1	<b>Sorbato de potássio .....</b>	<b>49</b>
2.5	TECNOLOGIA DE PLASMA .....	51
2.5.1	<b>Descarga de Barreira Dielétrica (DBD) .....</b>	<b>51</b>
2.5.2	<b>Utilização de plasma melhorar a adesão de polímeros ....</b>	<b>52</b>
2.5.3	<b>Utilização de plasma para tratamento de polímeros biodegradáveis PCL e PLA .....</b>	<b>54</b>
2.6	CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE .....	57
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTAL .....</b>	<b>59</b>
3.1	MATERIAL .....	59
3.2	OBTENÇÃO DOS FILMES .....	59
3.3	TRATAMENTO COM PLASMA FRIO .....	60
3.4	CARACTERIZAÇÃO .....	61
3.4.1	<b>Caracterização dos filmes monocamada .....</b>	<b>61</b>
3.4.2	<b>Caracterização dos filmes multicamadas .....</b>	<b>62</b>

3.5	AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DO SORBATO DE POTÁSSIO AOS FILMES MULTICAMADAS .....	66
3.5.1	Migração de SP para alimento semissólido (ágar).....	66
3.5.2	Alimento gorduroso .....	67
3.5.3	Análise qualitativa da capacidade antimicrobiana dos filmes multicamadas com SP.....	67
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	69
4.1	TRATAMENTO COM PLASMA FRIO.....	69
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES MULTICAMADAS	84
4.3	AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DO SORBATO DE POTÁSSIO AOS FILMES MULTICAMADAS .....	98
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	111
6	<b>SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	113
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	115

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição dos mares e rios por plástico se torna cada vez mais preocupante, cerca de 4,8-12,7 milhões de toneladas métricas de plástico são despejadas por ano nos oceanos (BORRELLE et al., 2017). A poluição marinha por plástico foi destacada na recente Assembleia do Meio Ambiente das Nações Unidas realizada em dezembro de 2017. As fontes dos plásticos são diversas, desde navios e embarcações comerciais, operações de pesca e aquicultura (cordas, resíduos, redes) até fontes terrestres, lixo de rua, embalagens (incluindo sacos de plástico), folhas de plástico e resíduos de produção (HAWARD, 2018). Os plásticos acabam sendo consumidos pela vida marinha que os confunde com fontes de alimento.

Visando reduzir os impactos da poluição ambiental causados pelos plásticos derivados de petróleo os mesmos vêm sendo substituídos por materiais poliméricos derivados de produtos agrícolas. Esses materiais, também conhecidos como biopolímeros, compreendem uma diversidade de polissacarídeos, proteínas e poliésteres, entre outros. Os benefícios da aplicação de polímeros de ocorrência natural como novos materiais incluem biodegradabilidade, uso de recursos renováveis (MOORE, 2008; LAMBERT; WAGNER, 2017).

Os polímeros naturais podem ser polissacarídeos, sendo os de maior interesse comercial a celulose e o amido, ácidos algínicos, polipeptídios naturais, como as gelatinas que consistem em proteínas do tipo animal e poliésteres bacterianos (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006). Apesar de sua biodegradabilidade inerente, que é muito interessante para diversas aplicações, muitos polímeros naturais, como o amido, geralmente têm baixa resistência à água e propriedades mecânicas. Na última década, muitos esforços têm sido feitos para melhorar as propriedades do filme de amido, tais como adição de nanopartículas, fibras, plastificantes ou aprimoramento dos métodos de produção (OLIVEIRA DE MORAES et al., 2015; SCHEIBE; DE MORAES; LAURINDO, 2014; DE MORAES et al., 2013; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2012; DE OLIVEIRA et al., 2012; MÜLLER; BORGES; YAMASHITA, 2009)

Uma estratégia para aumentar a barreira à água e as propriedades mecânicas dos polímeros naturais é misturá-los com polímeros sintéticos biodegradáveis, por meio de blendas, copolímeros, filmes multicamadas, entre outros. Vários autores já estudaram a interação entre polímeros biodegradáveis naturais e sintéticos (ORTEGA-TORO et al., 2015; ORTEGA-TORO et al., 2016). Porém o grande impasse acaba sendo a

interação entre esses polímeros. Por exemplo, uma mistura entre amido (baixo custo, hidrofílico) e policaprolactona (elevado custo, boas propriedades mecânicas, hidrofóbico) é bastante desafiadora devido à sua diferente afinidade com a água, portanto algum tratamento prévio deve ser feito.

Ortega-Toro et al. (2015) avaliaram as propriedades físicas, estruturais e térmicas da mistura dos filmes de amido de milho e policaprolactona contendo glicerol como plastificante. Eles observaram a separação de fases dos polímeros em uma matriz heterogênea com regiões ricas em amido e regiões ricas em PCL. A falta de adesão interfacial das fases PCL e amido promoveu a fragilidade dos filmes e a redução da capacidade de estiramento. Sun et al. (2016) também observaram a separação da interface e a formação de fases entre o PCL e o amido esterificado, indicando imiscibilidade. Superando este problema, Ortega-Toro et al. (2016) obtiveram melhora na adesão interfacial entre o amido e a policaprolactona (PCL) utilizando o PCL enxertado com anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicídio (GMA) ou ambos MA e GMA (PCLMG).

Diversos estudos modificando as quantidades de polímeros e plastificantes para melhorar a compatibilidade entre fases já foram publicados, como a extrusão de uma mistura ternária entre PCL, PLA e amido termoplástico (CARMONA et al., 2015). Dímeros de ácidos graxos e dímeros de poliamida de ácidos graxos podem ser usados como agentes modificadores da compatibilidade de compostos de amido-PLA, modificando a hidrofobicidade, fluidez e reduzindo  $T_g$  (LI et al., 2016), entre outros.

Uma ferramenta alternativa que tem sido usada para melhorar a adesão entre diferentes materiais é o tratamento com plasma frio. O plasma não térmico (NTP) é uma das muitas técnicas utilizadas para a modificação da superfície de polímeros (MISRA et al., 2011). A descarga de barreira dielétrica (DBD) realizada perto da pressão atmosférica é capaz de produzir um plasma não térmico em grande volume, que pode ser utilizado em diversas aplicações tecnológicas, como o desenvolvimento de novas fontes de luz (PRAKASH et al., 2017), a geração de ozônio para aplicação na esterilização de material hospitalar, tratamento de efluentes de indústrias ou desinfecção de material biológico (FRANCKE; RUDOLPH; MIESSNER, 2003), reatores de plasma para controle de poluição (PENETRANTE et al., 1996), remoção de antibiótico (SMITH; ADAMS; JI, 2017) e tratamento superficial de materiais poliméricos (DE GEYTER et al., 2010).

As superfícies dos filmes de PCL ou PCL-amido já foram tratadas por plasma atmosférico frio, resultando em filmes com menor ângulo de contato com a água. Além disso, foi demonstrado que o plasma atmosférico a frio aumenta as propriedades de adesão dos filmes de amido PCL a tintas, com melhora da força de decapagem e da capacidade de impressão dos filmes (AROLKAR et al., 2015). No que diz respeito ao tratamento com plasma atmosférico para diversos materiais poliméricos, o uso deste mostrou-se eficiente para aumentar a hidrofiliidade e melhorar a adesão a revestimentos poliméricos (REZAEI et al., 2017; YÁÑEZ-PACIOS; MARTÍN-MARTÍNEZ, 2017). Em relação ao impacto ambiental da tecnologia de plasma, já foi demonstrado por Benetto et al. (2015) a baixa contribuição do tratamento com plasma sobre o impacto ambiental global do filme multicamadas de PCL-amido.

O uso de plasma frio deve modificar a superfície de polímeros sintéticos biodegradáveis, proporcionando um caráter mais hidrofílico e, conseqüentemente, melhorando a compatibilidade com filmes de amido, com a possibilidade de produzir filmes ativos, nos quais a substância ativa é incorporada ao amido por ser termossensível ou hidrofílico. Este trabalho teve como objetivo obter filmes multicamadas biodegradáveis de amido PLA e PCL. O uso do plasma frio pode modificar a superfície de polímeros biodegradáveis proporcionando um caráter mais hidrofílico e, conseqüentemente, melhorando a adesão a filmes de amido e também devido à modificação na rugosidade. O objetivo deste trabalho foi obter um filme multicamadas biodegradável de amido e PLA ou PCL, com posterior adição de aditivos no filme. Para melhorar as propriedades de adesão entre os filmes multicamadas de amido-PLA e amido-PCL, foi utilizada a tecnologia de plasma frio. Os filmes multicamadas obtidos foram comparados com filme de PELBD-amido, e as modificações foram avaliadas por medidas de ângulo de contato, SEM, AFM e propriedades mecânicas e de barreira dos filmes multicamadas, além da migração do aditivo incorporado ao filme para simuladores de alimentos.



## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

O objetivo dessa dissertação foi produzir filmes multicamadas ativos de policaprolactona-amido e de poli (ácido láctico)-amido, utilizando tratamento com plasma frio para melhorar a adesão entre as camadas, visando posterior uso em embalagens para alimentos.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Obter de filmes multicamadas PCL-amido e PLA-amido;
- Modificar da superfície de filmes de PCL e PLA utilizando tratamento com plasma frio;
- Avaliar o aumento da adesão entre as camadas dos filmes em função do tratamento com plasma;
- Avaliar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes multicamadas.
- Produzir filmes multicamadas de PELBD-amido e comparação com os filmes biodegradáveis de PCL-amido e PLA-amido.
- Incorporar sorbato de potássio (SP) no melhor filme multicamada obtido e avaliação de sua migração para simulantes alimentícios.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 EMBALAGENS POLIMÉRICAS PARA ALIMENTOS

Os alimentos, tanto na sua forma processada como *in natura*, dependendo da atividade da água e da temperatura de armazenamento, são altamente perecíveis e, portanto, precisam de uma intervenção tecnológica para preservá-los por mais tempo. As perdas pós-colheita de frutas e vegetais, por exemplo, são significativas, variando de 15 a 20 % (SUNTORNOND; AN; CHUA, 2016).

As embalagens são utilizadas para aumentar a vida útil dos alimentos e também proteger contra danos e prevenir a deterioração oxidativa e microbiana. A escolha de um determinado tipo de embalagem é fundamentada em requisitos essenciais de proteção ao alimento acondicionado. Por outro lado, os aspectos econômico e mercadológico devem ser levados em consideração, sem descumprir os pré-requisitos essenciais de um bom filme para embalagem de alimento, como permitir uma barreira seletiva aos gases e ao vapor de água; criação de uma atmosfera modificada regulando o processo de amadurecimento e levando à extensão da vida útil; diminuição da migração de lipídios (indústria de confeitaria); manter a integridade estrutural e facilitar o manuseio mecânico; servir como veículo para incorporar aditivos alimentares (sabor, cores, antioxidantes, agentes antimicrobianos) e evitar ou reduzir a deterioração microbiana durante o armazenamento prolongado (ZAGORY; KADER, 1988).

Nos últimos 50 anos, polímeros sintéticos como o polietileno (PE), polipropileno (PP), tereftalato de polietileno (PET) ou o poliestireno (PS) foram os mais utilizados na produção das embalagens, devido às suas vantagens de baixa densidade, baixo custo, transparência, boas propriedades mecânicas e resistência ao crescimento microbiano (SHI et al., 2016).

No entanto, as embalagens desses polímeros convencionais, fabricadas a partir de combustíveis fósseis, como o petróleo ou o gás natural, não só consomem recursos não renováveis e finitos, como também contribuem para a geração de resíduos sólidos (THARANATHAN, 2003). Tem-se buscado, portanto, o desenvolvimento de materiais de fontes renováveis e ou naturalmente degradáveis para substituir as embalagens tradicionais de polímeros. Os polímeros biodegradáveis são materiais degradáveis promissores, porque sua decomposição produz somente água, dióxido de carbono e compostos inorgânicos sem deixar resíduos tóxicos (ÁLVAREZ-CHÁVEZ et al.,

2012). Os polímeros chamados verdes são aqueles que durante sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais. Exemplos de polímeros verdes são o polietileno verde e o policloreto de vinila verde, os quais mantêm as mesmas características dos polímeros obtidos de fontes fósseis. Nem o PE nem o PVC verde são biodegradáveis, entretanto, pelo fato de serem provenientes de fontes renováveis, são classificados como biopolímeros. A produção dos polímeros verdes, além de absorver CO<sub>2</sub> da atmosfera, também reduz a dependência de matérias-primas de origem fóssil para fabricação de produtos plásticos (BRITO et al., 2011).

## 2.2 POLÍMEROS BIODEGRADÁVEIS

Em particular, o tipo de ligação química, que comumente são éster, amida ou éter, define o tempo que os microrganismos irão levar para degradar o material. A velocidade de biodegradação depende da temperatura, umidade, número e tipo de microrganismos. A degradação é rápida somente se todos os três requisitos estiverem presentes. Na compostagem industrial, os bioplásticos são convertidos em biomassa, água e CO<sub>2</sub> em cerca de 6 a 12 semanas, enquanto sacos plásticos não biodegradáveis levam de 30 a 40 anos para se decompor na natureza (SCOTT; WILES, 2001).

Compostos naturais, como celulose, amido e outros, são polímeros hidrofílicos, molháveis e, conseqüentemente, biodegradáveis. Eles não são tecnologicamente úteis para embalagens de alimentos onde a resistência à água é necessária (SCOTT; WILES, 2001). Vários polímeros sintéticos são biodegradáveis e compostáveis, como PCL e PLA (SIRACUSA; DALLA, 2008, EMADIAN; ONAY; DEMIREL, 2017).

### 2.2.1 Amido

O amido é um recurso promissor para as aplicações como biopolímero devido à sua abundância, renovabilidade, baixo custo e a propriedades termoplásticas (KIM; JANE; LAMSAL, 2017). O amido tem forma granular e estrutura semicristalina, que é diferente para cada tipo de amido. A estrutura cristalina precisa ser fundida para que o amido possa ser aplicado como um filme; isso pode ser feito na presença de água e calor, resultando em um fundido homogêneo com propriedades termoplásticas (SOUTH, 1997). Técnicas de processamento convencionais, por exemplo, uso de solventes, moldagem por extrusão,

injeção ou compressão, são utilizadas para obter amido termoplástico (VAN SOEST; BENES; DE WIT, 1995).

Pesquisas sobre plásticos biodegradáveis à base de amido começaram na década de 1970 e continuam até hoje. As tecnologias foram desenvolvidas para produção contínua de filmes moldados por extrusão e por injeção contendo 50% ou mais de amido (THARANATHAN, 2003, ORTEGA-TORO et al., 2015).

O amido termoplástico pode ser obtido de várias fontes, como por exemplo arroz, mandioca, milho e batata, que podem ser utilizados na produção de embalagens para alimentos. No entanto, eles apresentam vários pontos negativos, como fragilidade, propriedades mecânicas ruins e grande sensibilidade à água (KIM; JANE; LAMSAL, 2017). Vários estudos têm sido realizados com o objetivo de melhorar estas propriedades dos filmes de amido (Tabela 1).

Müller et al. (2009) e De Moraes et al. (2011) avaliaram a incorporação de fibras de celulose nas propriedades mecânicas de filmes de amido de mandioca e concluíram que foram muito influenciados pela adição de fibras, resultando em um enorme reforço mecânico e aumento da barreira ao vapor d'água. Porém, quando mantidos em umidades relativas maiores (90%), os filmes se tornavam pegajosos ao ponto de não ser possível realizar os testes de tração (DE MORAES et al., 2013).

Outra alternativa estudada foi a mistura de nanoargila com amido termoplástico que modificou as propriedades mecânicas e a barreira ao vapor de água. Essas alterações foram fortemente associadas à dispersão da nanoargila na matriz polimérica. A nanoargila hidrofílica incorporada em filmes de amido de mandioca diminuiu a permeabilidade ao vapor d'água devido à formação de um compósito intercalado, aumentando a rigidez dos filmes, mas sem alterar a resistência à tração (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2012).

Recentemente, o uso de nanopartículas de amido acetilado como reforço em filmes de amido termoplástico foi relatado por Kim et al. (2017). A inclusão de reforço causou aumento no módulo de Young e na estabilidade térmica do filme e a permeabilidade foi reduzida comparado aos filmes de amido sem nanopartículas. Estes resultados sugerem que o uso de material derivado da mesma fonte, amido de mandioca, para produção de reforço e filmes foi efetivo para a superação de algumas deficiências desses materiais, como a baixa barreira ao vapor de água e as propriedades mecânicas. Além disso, esta é uma boa alternativa para a manutenção da biodegradabilidade do material.

Oleyaei et al. (2016) desenvolveram filmes de amido de batata com nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Os resultados revelaram que as nanopartículas de

TiO<sub>2</sub> diminuíram drasticamente os valores das propriedades relacionadas à água (permeabilidade ao vapor de água; solubilidade em água; absorção de umidade), além de um pequeno incremento do ângulo de contato e resistência à tração, e uma diminuição no alongamento na ruptura dos filmes.

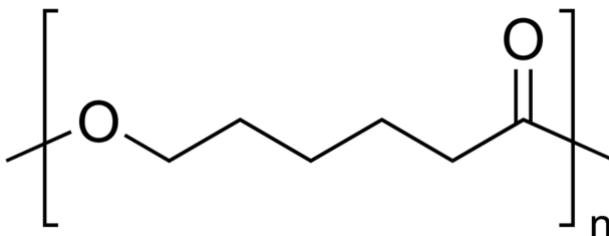
Filmes de amido contendo nanopartículas de prata foram desenvolvidos por Ortega et al. (2017). A inclusão de nanopartículas de prata permitiu o reforço da matriz, desenvolvendo um material mais resistente, além da capacidade antimicrobiana que permitiu o aumento da vida útil de amostras de queijo fresco por 21 dias.

Estes estudos mostram que a resistência mecânica e a barreira ao vapor da água dos filmes de amido podem ser melhoradas, porém não o necessário para se obter propriedades equivalente as das embalagens comerciais de polímeros sintéticos. Portanto, a combinação dos filmes de amido com outros polímeros biodegradáveis, como PCL e PLA, seria interessante para obter propriedades melhoradas e mais próximas das propriedades dos polímeros sintéticos convencionais, sem perda da biodegradabilidade.

### **2.2.2 Policaprolactona**

A policaprolactona (PCL) é um polímero hidrofóbico e semicristalino, sendo que sua cristalinidade tende a diminuir com o aumento de sua massa molar. É um poliéster alifático e linear cuja massa molar pode variar de 3 a 90 kDa, apresenta uma temperatura de transição vítrea de -60 °C e temperatura de fusão de 60 °C. A síntese da PCL pode ser feita pela polimerização da ε-caprolactona, com a abertura do anel em uma reação de polimerização que envolve a presença de calor e de um catalisador cujo caráter pode ser tanto aniônico como catiônico (WOODRUFF; HUTMACHER, 2010). Sua fórmula molecular é (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (Figura 1).

Figura 1. Estrutura química das unidades de repetição da policaprolactona.



Fonte: O autor.

A PCL pode ter sua síntese manipulada de modo a tornar-se um polímero com características adequadas às necessidades do uso desejado. Sua massa molar, taxa de degradação e propriedades mecânicas e estruturais podem ser ajustadas e controladas. Grupos funcionais também podem ser adicionados, de modo a tornar a matriz mais hidrofílica, adesiva, ou com capacidade de interações específicas, por exemplo (PEÑA et al., 2006).

Os solventes mais utilizados para dissolver a PCL são clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclohexanona e 2-nitropropano a temperatura ambiente. Possui solubilidade baixa em acetona, 2-butanona, etil acetato dimetilformamida e acetonitrila e é insolúvel em água, álcool, éter de petróleo e éter dietílico (SOUZA, F. C. B., 2014).

Vários trabalhos têm mostrado a aplicação de PCL em embalagens para alimentos, adicionando aditivos com propriedades antimicrobianas ao filme (XIE; HUNG, 2018), ou modificando as propriedades de barreira do PCL puro através da mistura com outros polímeros (FEIJOO; VILLANUEVA; GIME, 2006). Os filmes PCL oferecem uma matriz biodegradável ideal para agentes antimicrobianos naturais, pois pode ser processada em baixas temperaturas e ter potencial para uso em aplicações comerciais. Além disso, a tenacidade do PCL é superior à maioria dos polímeros biodegradáveis. Entretanto, apesar das diversas vantagens de se utilizar PCL para produzir embalagens este possui elevado custo de produção e conseqüentemente é mais caro do que os polímeros não biodegradáveis comerciais.

Ortega-Toro et al. (2016) avaliaram o aumento da adesão interfacial entre amido e policaprolactona, utilizando policaprolactona (PCL) enxertada com anidrido maleico (MA) e metacrilato de glicídio (GMA) ou ambos MA e GMA (PCLMG). Os autores obtiveram uma

melhoria na adesão interfacial entre amido e policaprolactona utilizando policaprolactona enxertada - os enxertos modificaram o grau de cristalinidade dos filmes deixando-os mais amorfos. As propriedades morfológicas e mecânicas da mistura amido – PCL foram aprimoradas ao usar apenas 2,5% ou 5% em peso de PCL enxertada com compatibilizadores. A propriedade de barreira ao vapor d'água aumentou com a adição de PCL em relação ao filme de amido puro. Entretanto, a barreira ao oxigênio do filme obtido com a blenda diminuiu em relação ao filme de amido puro, mostrando que filmes multicamadas são mais interessantes, pois mantém as propriedades de barreira dos dois compostos.

As propriedades físicas, estruturais e o comportamento térmico dos filmes de amido de milho e policaprolactona contendo glicerol como plastificante foram estudadas por Ortega-Toro et al. (2015). Os autores observaram separação de fases dos polímeros em uma matriz heterogênea com regiões ricas em amido e regiões ricas em PCL. No entanto, uma pequena miscibilidade de PCL na fase de amido foi detectada através da mudança na temperatura de transição vítrea da fase de amido. A falta de adesão interfacial entre as fases de PCL e amido promoveu a fragilidade dos filmes e a capacidade de estiramento reduzida, embora o módulo de elasticidade dos filmes com pequenas proporções de PCL tenha aumentado. A propriedade de barreira ao vapor de água nos filmes de amido foi melhorada à medida que a PCL foi adicionada, mas a permeabilidade ao oxigênio aumentou. A diminuição do brilho das misturas foi atribuída a mudanças na rugosidade da superfície, causada pela imiscibilidade dos polímeros.

No entanto, quando combinados PCL com amido esterificado, as propriedades de tração dos compósitos foram melhoradas, a resistência à tração e o alongamento aumentaram comparadas aos filmes PCL-amido não esterificado. Ao esterificar o amido, muitos grupos hidroxila foram substituídos por grupos esteéricos, o que aumentou a sua hidrofobicidade. Assim, o aumento das propriedades mecânicas foi devido à compatibilidade melhorada entre PCL e amido esterificado. Foi possível identificar a interface entre as fases PCL e amido, indicando que eles são imiscíveis (SUN et al., 2016).

Diversos outros trabalhos relatados na literatura investigaram a produção de filmes de PCL e amido variando a composição e o agente plastificante, conforme apresentado na

Tabela 1. A maioria destes trabalhos relata a separação de fases entre amido e PCL e a dificuldade de compatibilização entre estes materiais.

Tabela 1. Alguns trabalhos relatados na literatura que investigaram a produção de filmes produzidos a partir de blendas de PCL e amido.

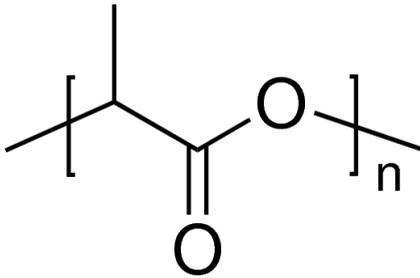
Referências	Materiais	Destaques
Koenig; Huang (1995)	PCL + grânulos de amido de milho com alto teor de amilose	Mecanicamente compatível, mas separado por fases
Averous et al. (2000)	PCL + amido de trigo termoplástico + glicerol	Compatibilidade bastante baixa entre os dois sistemas poliméricos
Ortega-Toro et al. (2015)	PCL + amido de milho + glicerol	Observaram a separação de fases dos polímeros em uma matriz heterogênea
Ninago et al. (2015)	PCL + amido de milho termoplástico + glicerol e alginato de sódio	Obtiveram filmes homogêneos devido a pequena quantidade de PCL (2,5, 5 e 10% p / p)
Sun et al. (2016)	PCL (20% em peso) + amido de milho esterificado (sem plastificante)	Foi possível identificar a interface entre as fases.
Ortega-Toro et al. (2016)	PCL+ amido de milho + PCL enxertado (MA) ou e (GMA).	Obtiveram melhora na adesão interfacial entre o amido e a policaprolactona
Correa et al. (2017)	PCL+ amido de milho termoplástico + uréia	Resultou em uma mistura imiscível

Fonte: O autor.

### 2.2.3 Poli (ácido láctico)

O PLA é geralmente obtido a partir da policondensação do ácido láctico ou da polimerização da abertura do anel do lactideo, um dímero cíclico do ácido láctico. Existem duas formas ópticas: ácido D-láctico e L-láctico. O isômero natural é L- láctico e a mistura sintética é DL-láctico (JORDÁ-VILAPLANA et al., 2014). A fórmula molecular do PLA é  $(C_3H_4O_2)_n$  (Figura 2).

Figura 2. Estrutura química das unidades de repetição do poli (ácido láctico).



Fonte: O autor.

O PLA é um polímero hidrofóbico, devido à presença de grupos laterais  $-CH_3$ . A temperatura típica de transição vítrea para PLA comercial é de  $63,8\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura de fusão de  $185\text{ }^\circ\text{C}$ , o alongamento à ruptura é de  $30,7\%$  e a resistência à tração é de  $32,22\text{ MPa}$  (TERAOKA; NAKAGAWA; HARA, 2006). O PLLA é um polímero semicristalino enquanto que o PDLA é um polímero amorfo.

Em geral, os materiais baseados em PLA são rígidos e quebradiços; assim, suas propriedades devem ser modificadas para produzir filmes flexíveis (COLTELLI, M. B. et al., 2007). Para este propósito, tanto a adição de plastificantes como a mistura com outros polímeros biodegradáveis seriam alternativas interessantes.

É considerado como um substituto ambientalmente correto do polietileno de baixa e alta densidade, PET e PS, devido à sua biocompatibilidade, biodegradabilidade, alta resistência mecânica, transparência, facilidade de processamento, etc. Infelizmente, embora a maioria das propriedades físicas sejam equivalentes aos plásticos de engenharia, a incorporação atual de PLA em aplicações comerciais em larga escala é bastante restrita por várias desvantagens, como baixa resistência térmica e elevado custo, quando comparado aos polímeros *commodities*. Recomenda-se o uso de fibras naturais como enchimentos ou agentes de reforço e outros polímeros biodegradáveis (por exemplo, amido e proteína) em misturas com PLA, o que reduz consideravelmente o preço dos produtos, sem comprometer a biodegradabilidade (SHI et al., 2016).

Dímeros de ácidos graxos e dímeros de poliamidas de ácido graxos podem ser utilizados como agentes modificadores alterando a hidrofobicidade e a fluidez da massa fundida PLA-amido, reduzindo a Tg e melhorando a compatibilidade amido-PLA (LI et al., 2016).

As propriedades de uma mistura ternária biodegradável de amido termoplástico, PCL e PLA foram estudadas por Carmona et al. (2015). As misturas foram preparadas por extrusão usando fração de massa igual de cada componente e apresentaram incompatibilidade entre os materiais. Dímeros de ácidos graxos e dímeros de poliamida de ácidos graxos podem ser usados como agentes modificadores da compatibilidade de compostos de amido-PLA, modificando a hidrofobicidade, fluidez e reduzindo  $T_g$  (LI et al., 2016), entre outros.

Diversos outros trabalhos relatados na literatura investigaram a produção de blendas ou compósitos de PLA e amido, conforme apresentado na

Tabela 2. A separação de fases entre amido e PLA e a dificuldade de compatibilização entre estes materiais também é amplamente relatada nestes trabalhos.

Tabela 2. Filmes produzidos a partir de blendas de PLA e amido.

<b>Referências</b>	<b>Materiais</b>	<b>Destques</b>
Martin; Avérous (2001)	PLA + amido de trigo + diversos plastificantes testados	Encontrado baixo nível de compatibilidade entre PLA e amido para os diferentes plastificantes utilizados.
Wu et al. (2007)	PLA + amido de milho termoplástico + microfibras de celulose	As microfibras mostraram-se capazes de fornecer reforço e apresentaram boa dispersão.
Li; Huneault (2011)	PLA + amido de trigo termoplástico + sorbitol e ou glicerol	Formação de fase contínua de PLA e fase dispersa de amido
Teixeira et al. (2012)	PLA + amido de mandioca termoplástico + glicerol	Baixo nível de interação entre o PLA e o amido.

Continua na página seguinte.

Zuo et al. (2014)	PLA + amido de milho esterificado com anidrido maleico + glicerol	Aumentou a compatibilidade de interface bifásica dos compósitos
Müller et al. (2016)	PLA + amido de milho termoplástico contendo 36 e 47 % (em peso) de glicerol	Os resultados mostraram que a interação dos dois componentes é fraca
Ferri et al. (2016)	PLA + amido de milho termoplástico (30% em peso) + óleo de linhaça maleinizado	A separação de fases foi observada devido à falta de interações fortes entre os dois polímeros

Fonte: O autor.

### 2.3 FILMES MULTICAMADAS

As razões para combinação de polímeros na fabricação de uma embalagem são (SARANTÓPOULOS et al, 2002):

- a obtenção de boas características de barreira a gases e aromas;
- bom desempenho mecânico;
- custo compatível com o preço de comercialização do produto embalado;
- menor permeabilidade ao vapor d'água;
- maior barreira à permeação de óleos;
- menor absorção de componentes de aroma do produto acondicionado;
- maior resistência química;
- melhores características de selagem.

A combinação dos polímeros em uma embalagem multicamadas pode representar uma dificuldade na produção e mesmo durante a estocagem e comercialização de um produto, dada a possibilidade de delaminação das camadas. Os materiais são tipicamente unidos usando um sistema adesivo, por coesão dos materiais durante o processo de laminação (WIRIA et al., 2016), por deposição de camadas por diferença de cargas utilizando soluções (CAROSIO et al., 2014; HEO; HONG, 2016), ou por moldagem por compressão (ORTEGA-TORO et al., 2015), entre outros.

Inúmeros sistemas adesivos foram desenvolvidos para a laminação, de forma a conferir adesão entre polímeros não compatíveis

quimicamente, devendo ser adequados ao processo de fabricação em termos de temperatura e viscosidade e em capacidade de adesão entre camadas. Além disso, estes sistemas adesivos e as resinas adesivas devem apresentar propriedades compatíveis com o manuseio, com o uso da embalagem e com sua utilização, resistindo ao produto, que, muitas vezes, permeia a camada interna da estrutura e interage com o adesivo (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

Além disso, pode-se utilizar a tecnologia de plasma como forma de tratamento das superfícies antes da laminação. Wiria et al. (2016) discutiram o uso do plasma ( pressão de argônio de 1 bar e uma pressão de oxigênio de 1 bar, fluxo de gás utilizado foi de 7,3 e 30 sccm para argônio e oxigênio) como um método de tratamento de superfície para modificar o PET e a interface de laminação de filmes para melhorar a qualidade da colagem e da laminação. Resultados experimentais revelaram que o processo de plasma atmosférico reduziu o ângulo de contato tanto do PET quanto dos filmes de laminação. Grupos funcionais favorecendo a hidrofiliabilidade foram encontrados na interface dos filmes após o tratamento com plasma atmosférico. Estes efeitos consequentemente aumentaram as energias superficiais de ambos os filmes e favoreceram a ligação entre os filmes. Os filmes tratados, portanto, aumentaram a força de laminação em aproximadamente seis vezes sem comprometer a qualidade da transparência.

Outros estudos utilizaram o tratamento com plasma como um pré-tratamento para favorecer e modificar a superfície antes de produzir os filmes multicamadas e assegurar que as suas superfícies se tornem carregadas (LIN et al., 2016; HEO; HONG, 2016).

O desempenho esperado dos filmes utilizados na aplicação de embalagens de alimentos é conter os alimentos, protegê-los do meio ambiente e manter a qualidade dos alimentos. É evidente que para desempenhar estas funções é importante controlar e modificar as suas propriedades mecânicas e de barreira, que dependem da estrutura dos materiais poliméricos utilizados. Além disso, a estabilidade e resistência do laminado produzido é de grande importância.

### **2.3.1 Delaminação de filmes multicamadas**

A resistência à delaminação é uma medida que indica a facilidade de separação de componentes de uma estrutura multicamadas. Os problemas de delaminação têm efeito negativo sobre a aparência do material, podendo também comprometer a integridade, as propriedades de barreira e a resistência mecânica de embalagens flexíveis. As origens

da delaminação podem estar no adesivo impróprio, na falta de pressão na laminação ou ainda em paradas eventuais nas máquinas (JORGE, 2013).

No âmbito das embalagens flexíveis, a resistência a delaminação é definida por fatores como (SARANTÓPOULOS et al, 2002):

- Tipo e quantidade de tratamentos superficiais aplicados ao substrato;
- Migração em excesso de aditivos, tipo deslizantes, para a superfície do substrato;
- Presença de metalização, impressão, tipo e cores de tintas;
- Tipo, gramatura e grau de cura do adesivo;
- Condições de aplicação do adesivo;
- Propriedades superficiais do substrato.

### **2.3.2 Propriedades de barreira dos filmes**

A determinação das propriedades de barreira de um polímero é importante para estimar e prever o prazo de validade das embalagens que contém os produtos. Os requisitos de barreira das embalagens estão diretamente relacionados às características do produto e à aplicação final pretendida. Geralmente, os plásticos são relativamente permeáveis a pequenas moléculas, como gases, vapor de água, vapores orgânicos e líquidos, e fornecem uma ampla gama de características de transferência de massa, variando de excelente a baixo valor de barreira. O vapor de água e o oxigênio são dois dos principais permeantes estudados em aplicações de embalagens de produtos alimentícios, pois podem se transferir do ambiente interno ou externo através da embalagem polimérica, resultando em uma mudança contínua na qualidade do produto e prazo de validade (SIRACUSA; DALLA, 2008).

A barreira ao oxigênio é quantificada pelos coeficientes de permeabilidade ao oxigênio, que indicam a quantidade de oxigênio que permeia por unidade de área e tempo em um material de embalagem. Assim, quando uma embalagem de polímero tem um baixo coeficiente de permeabilidade ao oxigênio, a pressão de oxigênio no interior da embalagem cai até ao ponto em que a oxidação é retardada, prolongando o prazo de validade do produto (AURAS; HARTE; SELKE, 2003).

A barreira ao vapor de água é quantificada pelos coeficientes de permeabilidade ao vapor de água que indicam a quantidade de vapor de água que permeia por unidade de área e tempo em um material para embalagem. O aumento do teor de umidade de alguns alimentos pode

acarretar efeitos indesejáveis como crescimento de microrganismos, alterações na cor e odor, perdas nutricionais, entre outros. Em outros alimentos como carne fresca, queijos, produtos congelados, frutas e hortaliças, a perda de umidade deve ser evitada, pois provoca perda de peso, ressecamento, alterações de cor e textura, entre outros (SARANTÓPOULOS et al, 2002).

### **2.3.3 Propriedades mecânicas dos filmes**

Testes de tração são feitos para determinar a tensão de ruptura (MPa), carga máxima aplicada (N), tensão de escoamento (MPa) e o módulo de Young fornecendo informações sobre as propriedades mecânicas do filme polimérico utilizando para embalagem. Estes ensaios determinam a resistência do material à deformação por alongamento quando submetido à tração, sendo as informações obtidas necessárias às características do acondicionamento, dos processos de conversão e do manuseio das embalagens. O ensaio compreende a separação constante de duas garras que prendem as extremidades dos corpos de prova do filme polimérico, registrando-se ao longo do ensaio a força ou a resistência que o material oferece à deformação ou alongamento (JORGE, 2013).

## **2.4 EMBALAGENS ATIVAS**

Uma embalagem ativa é aquela que, além de proteger, interage com o produto (GONTARD, 1997). Nas últimas décadas, diversos sistemas de embalagem têm sido desenvolvidos com o objetivo de interagir de forma desejável com o alimento, chamadas de embalagens ativas, geralmente planejadas para corrigir deficiências das embalagens passivas (AZEVEDO et al., 2000).

Algumas aplicações de embalagens ativas são:

- a) Absorção de O<sub>2</sub>: uma das formas de controlar os níveis de O<sub>2</sub> em um sistema é por meio do uso de absorvedores de O<sub>2</sub>. Estes são geralmente incorporados ao sistema na forma de sachês, mas, em alguns casos, podem ser incorporados diretamente à face interna de embalagens (TEUMAC, 1995).
- b) Absorção de radiação: a incorporação de absorvedores de radiação, especialmente ultravioleta (UV), a embalagens, pode ser benéfica para retardar processos de oxidação. Os absorvedores de UV são compostos orgânicos que absorvem energia incidente e inativam cromóforos foto excitados,

- protegendo assim produtos fotossensíveis da ação oxidante da luz solar e outras fontes de luz UV (PASCALL et al., 1995).
- c) Absorção de odores e sabores desagradáveis: alguns sabores estranhos (*off-flavors*) podem se desenvolver no alimento durante sua estocagem, levando o produto à rejeição pelo consumidor, antes mesmo que sua segurança seja comprometida. Como exemplo, podem-se mencionar aldeídos resultantes da degradação de peróxidos formados durante a auto oxidação de óleos e gorduras. Uma embalagem ativa pode incorporar compostos que interagem com um grupo funcional presente em componentes de sabores estranhos; um exemplo seria a incorporação de certos ácidos orgânicos, como ácido cítrico, ao material de embalagem, para interagir com aminas resultantes de degradação proteica em pescados, neutralizando seu efeito (ROONEY, 1995).
  - d) Preservação de cor: alguns sistemas são compostos por filmes que liberam metais que auxiliam na preservação da cor. LABUZA & BREENE (1989) mencionaram a utilização de filmes que liberam zinco ou magnésio, que promovem a manutenção da cor verde conferida pela clorofila, no caso de hortaliças enlatadas.
  - e) Incorporação de enzimas: enzimas específicas podem ser incorporadas ao material de embalagem, com objetivos específicos. Alguns exemplos de aplicações foram mencionados por BRODY & BUDNY (1995) como a adição de glicose oxidase mais catalase, para remoção de O<sub>2</sub> e de produtos de degradação microbiológica; incorporação de lactase, para remoção de lactose do leite; uso de enzimas modificadoras de colesterol, para remoção de colesterol de produtos ricos nesse composto; indicadores tempo-temperatura à base de enzimas.
  - f) Liberação de aditivos: vários aditivos químicos podem ser liberados a partir de uma embalagem, a fim de aumentar a vida útil do produto. A maior parte dos compostos assim liberados são os conservantes (especialmente ácidos orgânicos ou peróxidos). Tais compostos, capazes de prevenir o crescimento de microrganismos deterioradores e patogênicos, podem ser liberados controladamente sobre a superfície de um alimento, através de difusão e evaporação a partir do filme ou através de reação química ou enzimática (LABUZA & BREENE, 1989).

- g) Controle dos níveis de etileno: o etileno é um composto liberado durante o metabolismo das frutas climatéricas, que estimula o amadurecimento e senescência. O seu controle pode ser feito por meio de remoção do etileno por algum agente oxidante (ex: permanganato de potássio), geralmente incorporado ao sistema na forma de sachês com alta permeabilidade ao etileno, ou adicionado diretamente ao material de embalagem. O permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) é um sal iônico solúvel em água, portanto solúvel na solução de amido, podendo ser veiculado na embalagem através do filme de amido (ZAGORY, 1995).
- h) Redução dos níveis de umidade: uma das formas de reduzir os níveis de umidade de um sistema é por meio da incorporação de umectantes (ex: poli álcoois, carboidratos) entre duas camadas de um filme plástico de alta permeabilidade a umidade, como filmes de amido (ROONEY, 1995).

Dentre as aplicações citadas, o uso mais frequente das embalagens ativas é para liberação dos mais variados aditivos, tais como conservantes e antioxidantes. Os conservantes são comumente utilizados na indústria de alimentos para prevenir ou inibir o crescimento microbiano e evitar alterações químicas indesejáveis, mantendo a qualidade dos produtos e aumentando seu tempo de vida útil, como o ácido sórbico (RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ et al., 2016), sorbato de potássio (BARZEGAR et al., 2014), ácido benzoico, benzoato de sódio (SASAKI et al., 2002), entre outros. Os antioxidantes são utilizados na indústria de alimentos para retardar o aparecimento de alteração oxidativa nos alimentos, comumente relacionada a oxidação de óleos e gorduras presentes em produtos cárneos ou lácteos; como exemplo pode-se citar o ácido gálico (ZHAO et al., 2018), éster de ácido gálico, 2,3-terc-butil-4-hidroxianisol (BHA), 2,6-diterc-butil-p-creso (BHT) (SASAKI et al., 2002), entre outros. Estes aditivos podem ser incorporados diretamente no material do filme polimérico, seja na forma encapsulada ou livre. Entretanto, alguns deles são de difícil dispersão em polímeros convencionais hidrofóbicos, sendo mais facilmente veiculados em polímeros hidrofílicos, por exemplo amido e celulose.

#### **2.4.1 Sorbato de potássio**

A incorporação de agentes antimicrobianos em filmes poliméricos permite que a indústria combine as funções preservativas dos antimicrobianos com as funções de proteção da embalagem, atuando

através de inibição ou retardo do crescimento de microrganismos que podem estar presentes no alimento embalado ou no próprio material de embalagem (APPENDINI; HOTCHKISS, 2002).

A embalagem antimicrobiana pode assumir várias formas, incluindo a adição de saquinhos contendo agentes antimicrobianos voláteis em embalagens, incorporação de agentes antimicrobianos diretamente no polímeros, revestimento ou adsorção de antimicrobianos em superfícies poliméricas, imobilização de antimicrobianos em polímeros por ligações iônicas ou covalentes e o uso de polímeros que são antimicrobianos (APPENDINI; HOTCHKISS, 2002).

O sorbato de potássio (SP) é o sal de potássio do ácido sórbico, o qual é usado como agente bacteriostático e fungicida numa variedade de alimentos, tais como de padaria, queijos e peixes (MANJU et al., 2007). Os níveis de ingestão diária aceitáveis (IDA) recomendados pelo comitê conjunto de especialistas da FAO/OMS sobre aditivos alimentares para SP é de 0 a 25 mg·kg<sup>-1</sup> (GÖREN et al., 2015).

De acordo com a RDC nº 64 de setembro de 2008, que aprova regulamento técnico sobre Atribuição de aditivos e seus limites máximos para alimentos, o limite máximo permitido em alimentos é de 0,1 g de SP por 100 g ou 100 ml de alimento determinado como ácido sórbico (ANVISA, 2008).

A adição de SP em filmes de nanocompósitos ativos de amido-argila foi avaliada por Barzegar et al. (2014) e os resultados mostraram que o sorbato de potássio aumentou a permeabilidade à água e o alongamento na ruptura dos filmes, mas diminuiu a resistência à tração. A taxa de migração de SP para o meio semissólido em nanocompósitos de amido foi menor do que para os filmes de amido, mostrando que os filmes nanocompósitos podem manter sua propriedade antimicrobiana por mais tempo. As quantidades de sorbato de potássio de 7,5% e 10%, em relação a quantidade de amido, inibiram o crescimento de *A. niger in vitro*.

Flores et al. (2007) estudou o efeito de diferentes técnicas de gelatinização e secagem nas propriedades físicas de filmes comestíveis de amido de tapioca contendo 0,3 % (em peso) de SP. A presença de SP nos filmes afetou sua solubilidade, cor e propriedades mecânicas.

Em outro trabalho, filmes de amido de milho com glicerol e sorbato de potássio foram capazes de inibir a *Cândida spp.*, *Penicillium spp.*, *S. aureus* e *Salmonella spp.*, sendo que a concentração inibitória mínima do sorbato foi de 6% em relação a quantidade de amido, independentemente do tipo de amido e do pH da formulação. A cinética de liberação do SP não foi afetada pelo tipo de amido nem pelo pH da

formulação e a sua adição aumentou em 21% a vida útil do queijo refrigerado, independentemente do pH da formulação (LÓPEZ et al., 2013).

Portanto o SP possui caráter inibitório de bactérias, bolores e leveduras, tendo ação mesmo quando adicionado aos filmes de amido. Este aditivo pode, então, ser adicionado ao filme da embalagem ao invés de ser adicionado diretamente no alimento.

## 2.5 TECNOLOGIA DE PLASMA

O tratamento com plasma é uma das muitas técnicas que são utilizadas para a modificação superficial de polímeros. O termo "plasma" refere-se a um gás parcialmente ou totalmente ionizado composto essencialmente de fótons, íons e elétrons livres, bem como átomos em seus estados fundamentais ou excitados, possuindo uma carga neutra líquida (MISRA et al., 2012).

Com base nos níveis relativos de energia de elétrons e espécies pesadas e na função de distribuição de partículas, o plasma pode ser classificado em plasma térmico ou não-térmico (NTP).

O NTP (temperaturas entre 30-60 °C), também chamado de plasma frio, é obtido a pressões atmosféricas ou reduzidas (vácuo) e requer menos energia. Pode ser gerado por uma descarga elétrica em um gás ou usando micro-ondas. As abordagens típicas para a geração de plasma à pressão atmosférica incluem a descarga corona, descargas de barreira dielétrica (DBD), plasma de rádio frequência e a descarga do arco deslizante. Em contraste, o plasma térmico é gerado a pressões mais altas e requer alta potência e existe um equilíbrio quase térmico entre os elétrons e as espécies pesadas. A geração de plasma à pressão atmosférica é de interesse para as indústrias de embalagens para alimentos, já que não necessita de aumento de temperatura e pressão, diminuindo custos (MISRA et al., 2011).

### 2.5.1 Descarga de Barreira Dielétrica (DBD)

As descargas de corona têm baixo volume de plasma e para aumentar a área de tratamento, o eletrodo de raio pequeno pode ser substituído por um eletrodo plano, mas resulta em tratamento não homogêneo. Para solucionar esse problema, desenvolveu-se a descarga de barreira dielétrica (DBD). A DBD é método que oferece versatilidade em seu modo de operação e configuração do sistema. Em DBD, o plasma é gerado entre dois eletrodos, separados por uma ou mais barreiras

dielétricas (PANKAJ; MISRA; CULLEN, 2013). A camada dielétrica desempenha um papel importante, limitando a corrente de descarga e evitando a formação de arcos elétricos, garantindo assim um tratamento homogêneo (PANKAJ et al., 2014).

Uma tensão de corrente alternada com uma amplitude de 1-100 kV e uma frequência de alguns Hz a MHz é aplicada e uma camada dielétrica (feita de vidro, quartzo, material cerâmico ou polímeros) é colocada entre os eletrodos. A distância entre eletrodos varia de 0,1 mm (em monitores de plasma) a vários cm (em laser de CO<sub>2</sub>) (KOGELSCHATZ; ELIASSON; EGLI, 1999).

A descarga DBD realizada próxima à pressão atmosférica é capaz de produzir um plasma não-térmico em grande volume, o que pode ser usado em diversas aplicações tecnológicas como:

- Desenvolvimento de novas fontes de luz como, por exemplo, *excimer lasers*, novas lâmpadas fluorescentes e display de plasma (PRAKASH et al., 2017);
- Geração de ozônio para aplicação em esterilização de material hospitalar, tratamento de águas residuais provenientes das indústrias, desinfecção de material biológico, etc. (FRANCKE; RUDOLPH; MIESSNER, 2003);
- Reatores de plasma para tratamento de poluição (PENETRANTE et al., 1996);
- Degradação de antibióticos (SMITH; ADAMS; JI, 2017);
- Tratamento de superfície de materiais poliméricos (DE GEYTER et al., 2010).

O plasma de ar de descarga de barreira dielétrica (DBD) é uma técnica inovadora para a descontaminação de alimentos embalados. Os radicais ativos do plasma gerado pelo processo DBD podem reagir quimicamente com a superfície do material tratado, modificando suas propriedades de adesão. Além disso, o plasma pode romper ligações moleculares e/ou promover o desgaste da superfície do material.

### **2.5.2 Utilização de plasma melhorar a adesão de polímeros**

O tratamento com plasma frio pode ser aplicado para modificar a superfície de um material polimérico de forma a melhorar sua adesão a diversos materiais.

A modificação das propriedades de superfície de um filme de polipropileno (PP) usando uma descarga de barreira dielétrica de ar foi estudada por Cui e Brown (2002) e Leroux et al. (2008), que concluíram

que a descarga de ar sob pressão atmosférica modificou a superfície do PP tanto na morfologia como na composição, com aumento da rugosidade da superfície e a redução do ângulo de contato.

Yáñez-pacios & Martín-Martínez (2017) modificaram a superfície e melhoraram a aderência de compósitos de madeira-plástico feitos com diferentes polímeros por tratamento com jato de plasma rotativo a pressão atmosférica (300 V, ar sintético). Devido à baixa polaridade dos polímeros (polietileno e polipropileno) usados na fabricação de compósitos plásticos de madeira, eles têm baixa energia superficial e suas propriedades de adesão são limitadas. O tratamento dos compósitos de madeira-plástico removeu a maior parte do componente de madeira e expôs o polímero à superfície, além de alterar sua composição química, energia superficial e topografia. Foi obtida uma melhoria na adesão dos compósitos de madeira-plástico a diferentes revestimentos, atribuída à criação de novas porções polares de carbono-oxigênio e à remoção do componente de madeira nas superfícies.

Em outro trabalho, o tratamento com jato de plasma (480 V, N<sub>2</sub>) a pressão atmosfera foi aplicado com sucesso para aumentar a adesividade de cinco polímeros: PET, poliamida 6, poli (vinil fluoreto), polietileno e polipropileno. A melhoria da adesão foi relacionada à formação de diferentes grupos funcionais (contendo oxigênio) e mudanças na topologia da superfície (NOESKE et al., 2004).

Mehmood et al. (2014) utilizou o tratamento de plasma (13,5 MHz, 100 W,  $8 \times 10^{-2}$  mbar, 15, 120 e 500 s, utilizando O<sub>2</sub>) em tecidos de PET e observou melhora na adesão entre polipirrol e PET devido a formação de grupos C-O e O-CO promovida pelo plasma de oxigênio, e ao aumento na energia superficial e na rugosidade.

A modificação da superfície do filme de PET utilizando um jato de plasma a pressão atmosférica (13,56 MHz, velocidade variando de 15 a 200 cm·min<sup>-1</sup>, 300 W, hélio como gás de arraste com oxigênio ou nitrogênio) foi avaliada por Rezaei et al. (2017). O tratamento com plasma aumentou significativamente a adesão de um revestimento a base de acrilato aos filmes de PET; diminuição do ângulo de contato com a água e aumento na rugosidade da superfície do filme de PET também foram observados. Os resultados mostraram que o gás hélio/nitrogênio é a combinação de gás mais eficaz para tratar o filme de PET, resultando em alta adesão interfacial entre o revestimento de acrilato e o substrato de PET.

### 2.5.3 Utilização de plasma para tratamento de polímeros biodegradáveis PCL e PLA

Dentre os diversos trabalhos reportados na literatura acerca da utilização do plasma frio para tratamento da superfície de materiais poliméricos, os principais trabalhos que avaliaram o tratamento da superfície dos polímeros biodegradáveis policaprolactona e poli (ácido láctico) são apresentados abaixo e comparados na Tabela 3. Na maioria dos trabalhos relatados observou-se diminuição do ângulo de contato com água, e aumento na rugosidade, após tratamento com plasma.

Tabela 3. Trabalhos que avaliaram o tratamento com plasma frio da superfície dos polímeros biodegradáveis policaprolactona e poli (ácido láctico).

Referência	Filme	gás	Tratamento	Plasma
De Geyter et al. (2010)	PLA	Ar, nitrogênio, hélio e argônio	5,0 kPa, 50 kHz, potências de descarga varia de acordo com o gás, 0 a 85 s	DBD
Vergne et al. (2011)	PLA	Nitrogênio	Pressão atmosférica, 25 kHz, 500 W, de 112,5 a 450 s	DBD
Jacobs et al. (2011)	PCL	Hélio, argônio e ar seco	5 kPa, 5 kHz, potência de descarga diferente para cada gás, 0 a 90 s	DBD

Continua na página seguinte.

Geyter et al. (2013)	PCL	Argônio e argônio/vapor da água	6 a 12 kV, pressão atmosférica, velocidades de varredura de 0,1 a 5,0 m·min <sup>-1</sup> , 50 kHz	Jato
Pankaj et al. (2014)	PLA	Ar	Pressão atmosférica, 70 e 80 kV, 50 Hz, 0,5, 1,5, 2,5 e 3,5 min	DBD
Jordá-Vilaplana et al. (2014)	PLA	Ar	Pressão atmosférica, 17 kHz, 20 kV, velocidade de 100 e 1000 mm·s <sup>-1</sup>	Jato
Benetto et al. (2015)	Filme multicamada PLA – amido - PLA	Nitrogênio	Pressão atmosférica, 25 kHz, 500 W, 0,09375 h	DBD
Arolkar et al. (2015)	Blenda amido + PCL	Ar	0,15 mbar, 0,5 a 5 min, 13,56 MHz	DBD
Song et al. (2016)	PLA	Oxigênio	667 Pa, 2,45 GHz, 900 W, 40 min,	Plasma frio alimentado por micro-ondas
Merçer et al. (2016)	PLA+ celulose microfibrilada	Ar	Pressão atmosférica, 2,7 kV, 100 Hz, 5 min	DBD

Fonte: O autor.

Materiais totalmente biodegradáveis e de base biológica, como o PLA, PCL e amido, são interessantes para produzir embalagens. Camadas finas de celulose microfibrilada foram depositadas em diferentes substratos de PLA, ativando a superfície do filme com um tratamento de plasma DBD atmosférico (2,7 kV, 100 Hz por 5 min), levando à

fabricação de filmes compostos multicamadas robustos e transparentes, com melhoras nas propriedades mecânicas e de barreira ao oxigênio dos filmes de multicamadas em comparação com o filme de PLA. Os resultados mostraram que o filme multicamadas tem possível uso em aplicações de embalagens biodegradáveis, acoplando as propriedades dos dois filmes em um filme multicamadas, produzido sem necessidade de qualquer solvente ou produto químico (MERIÇER et al., 2016).

A modificação da superfície de filmes de amido e PCL (30% amido, 65% PCL E 5% aditivos) utilizando ar atmosférico, 0,15 mbar de pressão, tempo de tratamento variando de 0,5 a 5 min e frequência de 13,56 MHz, foi avaliada por Arolkar et al. (2015). Os autores observaram a diminuição do ângulo de contato com a água com aumento do tempo de tratamento plasma (aumento da hidroflicidade). Também observaram que curtos tempos de tratamento não alteram significativamente as propriedades de barreira dos filmes, mas tempos acima de 2 min diminuem as propriedades de barreira ao O<sub>2</sub> e ao vapor d'água. Além disso, constataram que o aumento no tempo de tratamento aumenta a biodegradabilidade do filme.

Geyter et al. (2013) estudaram a modificação da superfície da poli ( $\epsilon$ -caprolactona) utilizando jato de plasma (não térmico) a pressão atmosférica usando misturas de argônio e argônio/vapor da água. As amostras de polímero modificadas com o jato de plasma mostraram uma diminuição significativa no ângulo de contato com a água, devido à incorporação de grupos contendo oxigênio, como C-O, C=O e O-C=O. No entanto, a inclusão de oxigênio mais eficiente foi encontrada quando 0,05% de vapor de água foi adicionado ao gás de alimentação (argônio), o que se explica com a maior intensidade de radicais OH gerados.

Pankaj et al. (2014) e Jordá-Vilaplana et al. (2014) trataram filmes de PLA utilizando ar e pressão atmosféricos, com tempos de tratamento variando de 0,5 a 3,5 min. Como resultado obtiveram aumento na rugosidade, melhora na molhabilidade e consequentemente aumento da hidroflicidade.

Song et al. (2016) avaliou plasma frio gerado por microondas com atmosfera de oxigênio em filmes de PLA e observou que as propriedades de tração e propriedades ópticas dos filmes de PLA não foram significativamente afetadas pelo tratamento. A rugosidade superficial aumentou e o ângulo de contato com a água dos filmes de PLA diminuiu em plasma frio e aumentaram ainda mais durante o armazenamento por 56 dias. A capacidade de impressão dos filmes de PLA aumentou após o tratamento com plasma frio e permaneceu estável durante todo o período de armazenamento.

A utilização de descarga de barreira dielétrica (DBD) em diferentes atmosferas (ar, nitrogênio, hélio e argônio) para modificar as propriedades da superfície do poli(ácido láctico) (PLA) mostrou que o gás de descarga pode ter uma influência significativa na composição química das superfícies de PLA: os plasmas de ar e argônio introduzem grupos contendo oxigênio, enquanto que as descargas de nitrogênio adicionam grupos de nitrogênio à superfície do PLA. Surpreendentemente, também os plasmas de hélio incorporam uma pequena quantidade de funcionalidades contendo nitrogênio. Os plasmas de ar, argônio e nitrogênio são capazes de aumentar a molhabilidade da superfície do PLA, além de resultar na formação de superfícies bastante rugosas (DE GEYTER et al., 2010).

No que diz respeito ao impacto ambiental da tecnologia de plasma, Benetto et al. (2015) mostraram a baixa contribuição do tratamento de plasma ao impacto ambiental global da produção do filme multicamada PLA-amido. Estes autores avaliaram o ciclo de vida de filmes multicamadas PLA-amido obtidos utilizando a tecnologia de descarga de barreira dielétrica (DBD) à pressão atmosférica (nitrogênio como gás, 500 W, 0,09375 h de tratamento) para o tratamento da superfície do PLA, a fim de melhorar a compatibilidade entre os polímeros. O estudo indica que o plasma é uma opção econômica viável quando usado para melhorar a compatibilidade entre polímeros na elaboração de filmes multicamadas.

## 2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE O ESTADO DA ARTE

Como apresentado na revisão bibliográfica, são encontrados na literatura alguns trabalhos relacionados ao tratamento dos filmes de PLA e PCL com plasma frio usando diferentes gases, sendo o ar o gás mais utilizado, devido ao baixo custo e disponibilidade. Esses trabalhos mostraram que o plasma modifica a superfície dos polímeros química e fisicamente, com aumento de rugosidade, inserção de grupos funcionais e moléculas na superfície, diminuição do ângulo de contato com água e, conseqüentemente, aumento da molhabilidade. Esses fatores mostraram que a superfície adquire caráter mais hidrofílico.

O amido, por possuir caráter hidrofílico, não tem boa afinidade com PCL e PLA (hidrofóbico). Nos estudos apresentados, vários autores observaram a separação de fases na formação de blendas de PLA-amido e PCL-amido, mesmo com diversos tipos de plastificantes testados. Não foram encontrados relatos na literatura avaliando a formação de um filme multicamadas entre esses polímeros biodegradáveis.

Portanto, a produção de filmes multicamadas de PLA ou PCL com amido, seria uma alternativa na obtenção de filmes biodegradáveis com melhores propriedades de barreira e propriedades mecânicas, já que une as propriedades dos dois materiais em um único laminado. Além disso, a utilização do plasma frio para tratar a superfície do PLA ou PCL pode ser uma forma de contornar o problema da baixa compatibilidade destes com o amido e aumentar a adesão entre as superfícies dos materiais, permitindo produzir um filme multicamadas sem utilização de solventes, temperatura, pressão ou adesivos. Por fim, o uso do amido no filme multicamadas possibilita a incorporação de aditivos com alta solubilidade em água e/ou termossensíveis.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAL

O amido de mandioca foi obtido da Yoki Alimentos SA (Brasil), contendo 18% de amilose (MEIRA, 2012). Glicerina (99,5%) foi adquirida da Synth Company. Pellets de policaprolactona (PCL, massa molar  $80.000 \text{ g mol}^{-1}$ ) e poli (ácido láctico) comercial (PLA), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) foram adquiridos da Sigma Aldrich, 3D LAB (Brasil) e Dow Brasil, respectivamente. Filmes de poliéster (Mylar) foram comprados de representantes da DuPont (Campinas, SP, Brasil). Sorbato de potássio (99% de pureza) da marca Dinâmica - Química Contemporânea (solubilidade em água 58,2% (p/v) e 6,5 % (p/v) em etanol, ambos a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) foi utilizado com aditivo.

#### 3.2 OBTENÇÃO DOS FILMES

Os filmes de PCL, PLA e PELBD foram obtidos utilizando uma termoprensa hidráulica (Somar, Brasil). A compressão foi realizada a  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente, para PCL, PLA e PELBD com  $1,573 \text{ MPa}$  por 4 min (adaptado de MULLER; GONZÁLEZ; CHIRALT, 2017). Filmes de Mylar foram utilizados entre as chapas da termoprensa e os pellets para impedir que os filmes aderissem as chapas. Após termoprensagem os filmes foram retirados da chapa e colocados sobre a bancada para resfriamento, sendo posteriormente cortados em círculos com 6 cm de diâmetro.

As soluções de amido foram preparadas com 3% de amido de mandioca, 0,8% de glicerol e 96,2% de água destilada. A mistura foi aquecida até aproximadamente  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  sob agitação magnética até o ponto de gelatinização do amido (BELIBI et al., 2014; OLIVEIRA DE MORAES et al., 2015).

Para preparo dos filmes de amido antimicrobianos com sorbato de potássio (SP), foi adicionado  $0,1 \text{ g SP}\cdot\text{g}$  de amido<sup>-1</sup> na solução de amido (adaptado de BARZEGAR et al., 2014), utilizando as mesmas concentrações e condições de agitação descritas acima.

Os filmes multicamadas foram preparados adicionando-se 5 mL da solução de amido previamente preparada sobre os filmes de PLA, PCL e PELBD (com ou sem tratamento plasma). Os filmes foram secos em estufa de convecção forçada a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h.

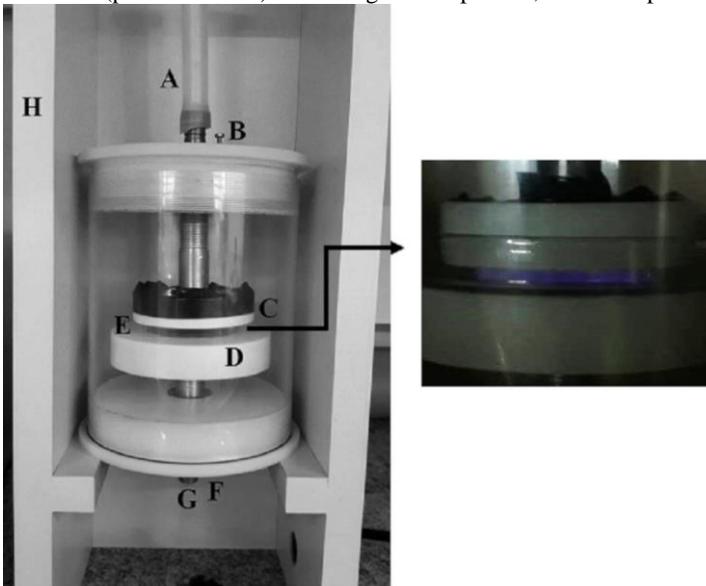
### 3.3 TRATAMENTO COM PLASMA FRIO

Os filmes base (PLA, PCL e PELBD) foram cortados em formato circular com 6 cm de diâmetro e colados com fita dupla face no centro de uma placa de Petri de 8,5 cm de diâmetro, a qual atua como barreira dielétrica durante a aplicação do plasma, evitando assim a quebra de arco.

Para o tratamento com plasma utilizou-se um reator de DBD com dois eletrodos de aço inoxidável, conforme observado na

Figura 3, acoplado a uma fonte de alta tensão (modelo Pulse 0130, Inergiae). O gás ionizante empregado foi o ar a pressão e temperatura ambiente, por seu baixo custo e alta disponibilidade. As placas de Petri contendo filmes de PELBD, PLA ou PCL foram posicionadas no eletrodo inferior do reator a uma distância de 5 mm do eletrodo superior e submetidas a uma descarga de plasma a 50 Hz e 31 kV por 1, 5, 10, 15 e 20 min (adaptado de PANKAJ et al., 2014).

Figura 3. Reator de plasma DBD. A e G são entrada e saída de gases; B e F são os parafusos onde são ligados o cabo de alta tensão e o fio terra, respectivamente; C e D são os eletrodos superior e inferior; E é o espaço onde é colocada a barreira dielétrica (placas de Petri) e onde é gerado o plasma; e H é o suporte do reator.



Fonte: O autor.

## 3.4 CARACTERIZAÇÃO

### 3.4.1 Caracterização dos filmes monocamada

As espessuras dos filmes foram medidas com micrômetro digital (Mitutoyo Co., Japão) em 3 regiões diferentes de cada amostra com precisão de  $\pm 0,001$  mm.

A medida do ângulo de contato com a água foi realizada em goniômetro *Ramé-Hart* (modelo 250, Succasunna, EUA), a temperatura ambiente, utilizando o método estático de gota sésil. Para isso, gotas de água Milli-Q foram colocadas sobre a superfície do filme com uma microsseringa e cada gota foi observada com uma câmera que permitiu determinar os valores de ângulo de contato (software *DROPimage*). A análise foi repetida em 4 pontos diferentes de cada amostra, realizando dez medidas de cada ponto em intervalos de 1s; 4 amostras de cada tempo de tratamento foram analisadas.

Microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para analisar a topografia de superfície dos filmes à base de polímeros biodegradáveis, quanto a rugosidade, antes e após o tratamento com plasma. As medidas foram feitas no modo contato intermitente (modo *tapping*), usada em todas as amostras para evitar uma deterioração significativa da superfície dos filmes, no ar atmosférico. O equipamento utilizado foi da marca *Nanosurf*, modelo *EasyScan 2 Flex AFM*, do Laboratório de Optoeletrônica Orgânica e Sistemas Anisotrópicos-LOOSA, Departamento de Física - CFM/UFSC, ponta modelo TAP 150, com velocidade de varredura de 1 linha/s e 512 linhas. As imagens obtidas foram tratadas usando o programa WSxM (HORCAS et al., 2007) e a partir deste foram gerados os histogramas de altura de onde obteve-se a rugosidade média. As áreas analisadas dos filmes foram de 45 x 45  $\mu\text{m}$ .

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas utilizando o equipamento JEOL JSM-6390LV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina (LCME), a fim de observar sua topografia dos filmes com e sem tratamento com plasma. Também foi realizada a análise qualitativa da composição química por dispersão de raios X no espectrômetro por dispersão de energia (EDS) acoplado ao MEV. Para a preparação das amostras, pequenos pedaços quadrados de cada filme foram colocados sobre um cilindro metálico com fita de carbono e, em seguida, cobertos por uma fina camada de ouro, a fim de garantir a condutividade elétrica. As análises de MEV foram conduzidas a 5 kV com aumento de 2000X, enquanto para o EDS a voltagem foi de 15 kV.

O potencial zeta de superfície foi determinado em analisador eletrocinético para análise de Superfície Sólida: *SurPASS* (*Anton-Paar SurPASS*), utilizando o programa *Attract 2.1*. A análise de potencial zeta de superfície foi realizada empregando-se uma solução de KCl  $0,001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , na faixa de pH de 2,5 a 10. Hidróxido de sódio foi utilizado para ajustar o pH da solução por titulação. Todas as medições do potencial de zeta foram realizadas a 300 mbar, em temperatura ambiente e a distância entre as superfícies foi de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ .

O potencial zeta da solução de amido foi determinado utilizando o equipamento Stabino, marca Micritrac Europe GmbH.

As análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram feitas no espectrômetro Cary 600 (Agilent Technologies) utilizando acessório de reflectância total atenuada (ATR) com cristais de ZnSe. As amostras dos filmes com e sem tratamento plasma foram colocadas diretamente sobre o cristal e foram realizadas 28 varreduras para cada amostra no intervalo de comprimento de onda  $4000\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4.2 Caracterização dos filmes multicamadas

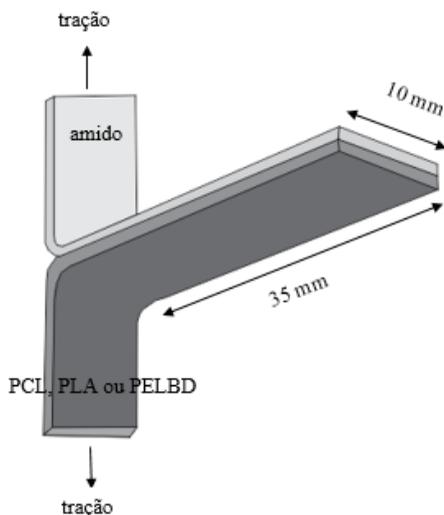
Um estereoscópio óptico (*Optech*, Alemanha) com uma câmera microscópica (*Opticam, OPT 10000*, Brasil) foi utilizado para avaliar o filme de amido formado sobre o filme de PLA, PCL ou PELBD. As imagens foram analisadas utilizando o software *TSview* (*Tucsen*, V 7.3.1.7, China).

Foram realizados ensaios de resistência a delaminação em texturômetro (TA-XT2i, Stable Micro Systems) auxiliados pelo programa Texture Expert Exceed 2.61 (Stable Micro Systems, Godalming, Inglaterra). Os filmes foram cortados em corpos-de-prova de tamanho  $35 \times 10 \text{ mm}$  (

Figura 4). Os ensaios foram conduzidos em quintuplicata com velocidade constante de  $0,4 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  e uma célula de carga de 50 kg. A carga máxima aplicada (N) foi medida e a resistência a delaminação foi calculada em  $\text{N}\cdot\text{mm}^{-1}$  de largura do filme, utilizando a média da carga aplicada após o pico inicial (carga máxima) até o final do ensaio (adaptado de RESISTANCE, 2001).

Para os ensaios de resistência a delaminação, adesão a fita e tração, os filmes foram acondicionados em umidade relativa de 58% a temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 48 h antes dos testes (ASTM INTERNATIONAL, 2012).

Figura 4. Representação esquemática do corpo-de-prova do ensaio de resistência à delaminação.



Fonte: O autor.

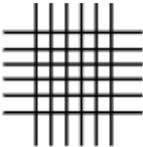
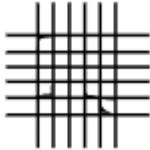
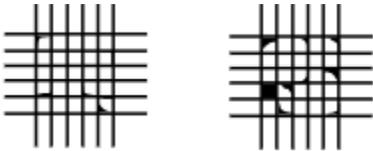
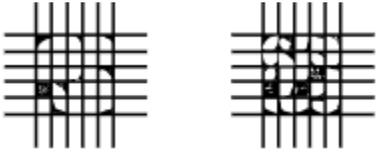
Os ensaios de tração foram realizados no mesmo equipamento (texturômetro TA-XT2i, Stable Micro Systems) A tensão de ruptura (MPa), carga máxima aplicada (N) e o módulo de Young ( $\text{MPa} \cdot \% \text{alongamento}^{-1}$ ) dos corpos-de-prova foram determinados com base no método D882 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM INTERNATIONAL, 2012). Os ensaios foram conduzidos em quintuplicata com velocidade constante de  $0,8 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  e uma célula de carga de 50 kg.

Para análise qualitativa da adesão entre as camadas dos filmes multicamadas, foi usada uma fita adesiva de polipropileno com adesivo acrílico (tipo Scotch, marca 3M, adesão a placa de aço de  $2 \text{ gf} \cdot \text{mm}^{-1}$ ). Para os ensaios, foi feito um corte quadriculado padrão (seis linhas com 2 mm de espaçamento entre elas - Método do teste B, adaptado da *Standard test methods for rating adhesion by tape test*, ASTM, 2009) nos filmes de amido aplicados sobre PLA, PCL ou PELBD (multicamadas). A fita adesiva foi então colada sobre o filme de amido e, após  $90 \pm 30 \text{ s}$  de aplicação, foi removida rapidamente puxando a extremidade livre em um ângulo próximo de  $180^\circ$ . A porcentagem de filme de amido descolada pela fita foi quantificada e a adesão entre camadas foi então classificada

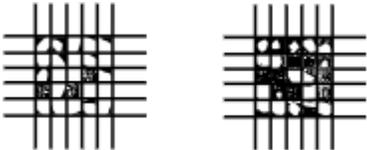
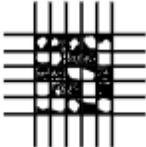
de acordo com a norma ASTM D3359, variando de péssima adesão (0B) até excelente adesão (5B), conforme mostrado na Tabela 4. As análises foram feitas em triplicata.

Para melhor visualização os filmes de amido sem SP foram coloridos com corante alimentício vermelho e os filmes de amido com SP foram coloridos de verde.

Tabela 4. Classificação dos resultados dos testes de adesão para o método de teste B.

Classificação	% de área removida	Escala ilustrada
5B	As bordas dos cortes são completamente lisas; nenhum dos quadrados da rede é destacado (0%).	
4B	Pequenos flocos do revestimento são destacados nos cruzamentos; menos de 5% da área é afetada.	
3B	Pequenos flocos do revestimento são destacados ao longo das bordas e nas intersecções dos cortes. A área afetada é de 5 a 15% da rede.	
2B	O revestimento lascou ao longo das bordas e em partes dos quadrados. A área afetada é de 15 a 35% da rede.	

Continua na página seguinte.

1B	O revestimento lascou ao longo das bordas dos cortes e quadrados inteiros foram destacados. A área afetada é de 35 a 65% da rede.	
0B	Descamações piores que a Classificação 1B. A área afetada é maior que 65% da rede.	

Fonte: Adaptado de ASTM (2009).

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente pelo método padrão da American Society for Testing and Materials E96-00 (ASTM, 2002), baseado no aumento de peso de um material higroscópico colocado no interior de uma cápsula impermeável e isolada do meio com umidade relativa e temperatura constantes. Discos de filmes multicamadas e monocamada sem tratamento, com 7,5 cm de diâmetro, foram colocados em cápsulas vedadas contendo  $\text{CaCl}_2$  seco (cloreto de cálcio – UR = 2%). Todo o conjunto foi colocado em uma câmara com temperatura de 25 °C e umidade relativa de 75%, obtida a partir de uma solução saturada de NaCl (cloreto de sódio), mantidos por 6 a 13 dias.

A permeabilidade do filme foi calculada através da regressão linear entre o ganho de massa (g) e o tempo (h) durante o período de permeação em estado estacionário, para encontrar o coeficiente angular da reta que determina a taxa de permeação do vapor d'água através da área exposta de cada corpo-de-prova (Equação 1).

$$TPVA = \frac{G}{t} \cdot a \quad (1)$$

Onde: TPVA é a taxa de permeabilidade ao vapor d'água ( $\text{g água} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{dia})^{-1}$ );  $\frac{G}{t}$  o coeficiente angular da reta ( $\text{g água} \cdot \text{dia}^{-1}$ ) e  $a$  a área de permeação do corpo-de-prova ( $\text{m}^2$ ).

### 3.5 AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DO SORBATO DE POTÁSSIO AOS FILMES MULTICAMADAS

Para avaliar a incorporação do sorbato de potássio (SP) nos filmes multicamadas com o objetivo de aplicação destes filmes em embalagens para alimentos, foi avaliada a migração do SP para dois tipos de simulantes alimentícios. Além disso, procedeu-se uma análise qualitativa para demonstrar o potencial antimicrobiano do filme. Como o aditivo incorporado pode afetar as características do filme de amido, também foi avaliado o efeito do SP sobre a adesão entre as camadas de amido e PLA, conforme os procedimentos descritos na seção 3.4.2.

#### 3.5.1 Migração de SP para alimento semissólido (ágar)

Visando analisar a migração de SP para um alimento semissólido, preparou-se uma solução aquosa de ágar bacteriológico (n° 2, Neogen Corporation) a 2% e aqueceu-se para facilitar a sua dissolução. A solução quente (10 mL) foi colocada em placas de plástico (diâmetro de 4 cm) e solidificada por resfriamento (adaptado de LÓPEZ et al., 2013).

Quadrados do filme multicamadas PLA-amido(SP) (10 min de tratamento) de 2 cm de largura foram depositados na superfície do gel de ágar e então as placas foram incubadas a 8 e 25 °C (adaptado de LÓPEZ et al., 2013). Os tempos avaliados foram 0, 0,017, 0,17, 1, 3, 6, 16, 24 e 48h.

O método oficial AOAC (AOAC, 1984) para determinação do ácido sórbico com algumas modificações foi empregado para quantificar o SP. Após decorrido o tempo de incubação, os discos de gel de ágar foram dissolvidos em 50 ml de água destilada com aquecimento moderado. 2,5 ml da solução resultante foram colocados em balão volumétrico de 100 ml, adicionados de 625 µl de HCl (0,1 N) e o volume do balão foi completado com água destilada. A absorbância foi lida a 260 nm utilizando água destilada como solução em branco.

Para obtenção da curva de calibração foram preparadas soluções de sorbato de potássio com concentrações de 0 a 8 mg·L<sup>-1</sup> em balões volumétricos de 100 ml, adicionadas de 625 µl de HCl (0,1 N). A curva de calibração correspondeu à absorbância da solução em função da concentração de SP (Equação 2) com R<sup>2</sup> de 0,966.

$$\text{Absorbância} = (151,94558 \times \text{concentração}) + 0,03997 \quad (2)$$

### **3.5.2 Alimento gorduroso**

O fluido simulante de alimento gorduroso utilizado para o ensaio de migração do SP foi baseado na resolução RDC nº 51 de 26 de novembro de 2010 regulamentada pela ANVISA (2010). Com o objetivo de simular um alimento gorduroso foi escolhido o simulante etanol 95% (v/v).

Os ensaios foram realizados em filmes monocamada de amido contendo 10% de SP em relação a massa de amido (7 x 3,5 cm de largura x comprimento). Os filmes foram imersos em 300 ml de etanol a temperatura constante de 25 e 8 °C, com agitação intermitente.

Os ensaios de migração seguiram as condições de tempo e temperatura equivalentes as condições mais críticas em que a embalagem poderá ser mantida em contato com o alimento, conforme sugerido na resolução RDC nº 51 (ANVISA, 2010). Com a finalidade de simular a migração do SP para um alimento gorduroso que deva ser mantido sobre refrigeração, foram definidas duas temperaturas: 8 °C, temperatura máxima de refrigeração de um alimento, e 25 °C, condição ambiente à qual o alimento pode ser manuseado em momentos da sua vida útil.

A cinética de migração foi determinada coletando-se alíquotas de 1 ml em tempos pré-determinados (0 a 790 h) até que a condição de equilíbrio do sistema fosse atingida, de modo que o volume total das alíquotas retiradas não ultrapassasse 5% do total de fluido simulante utilizado. A concentração de SP de cada alíquota foi quantificada em espectrofotômetro UV-vis, a 260 nm, utilizando o método oficial AOAC (AOAC, 1984) para determinação do ácido sórbico com algumas modificações, conforme descrito na seção 3.5.1.

### **3.5.3 Análise qualitativa da capacidade antimicrobiana dos filmes multicamadas com SP**

Foi avaliada qualitativamente a atividade antimicrobiana dos filmes multicamadas com sorbato de potássio em um produto lácteo. Para tanto, utilizou-se queijo comercial tipo Mussarela elaborado com leite integral pasteurizado, cloreto de sódio, agente de firmeza cloreto de cálcio, enzima quimosina ou protease e fermento lácteo (produzido por laticínios Becker LTDA, Rio Fortuna-SC, prazo de validade de 3 meses, consumir em 10 dias após aberto). Aproximadamente 3 g de queijo (3 x 3 cm de largura x comprimento) foram recobertos com filmes de PLA-amido contendo 0,1 g SP · g de amido<sup>-1</sup> (tamanho do filme 2 cm x 2 cm). Para comparação, uma amostra de queijo foi recoberta com filme

multicamadas de PLA-amido sem SP e outra amostra de queijo foi submetida as mesmas condições de ensaio e usada como controle. As amostras foram embaladas à vácuo utilizando filme de polipropileno bi-orientado/polietileno de baixa densidade com espessura de 75  $\mu\text{m}$ , especialmente desenvolvido para embalagens de alimentos frescos refrigerados, pois apresenta baixa permeabilidade ao oxigênio e ( $2000 \text{ cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{dia})^{-1}$ ), (adaptado de LÓPEZ et al., 2013). As amostras embaladas foram armazenadas a 25 °C e 8 °C durante 16 dias, com observação visual e registro fotográfico feitos diariamente.

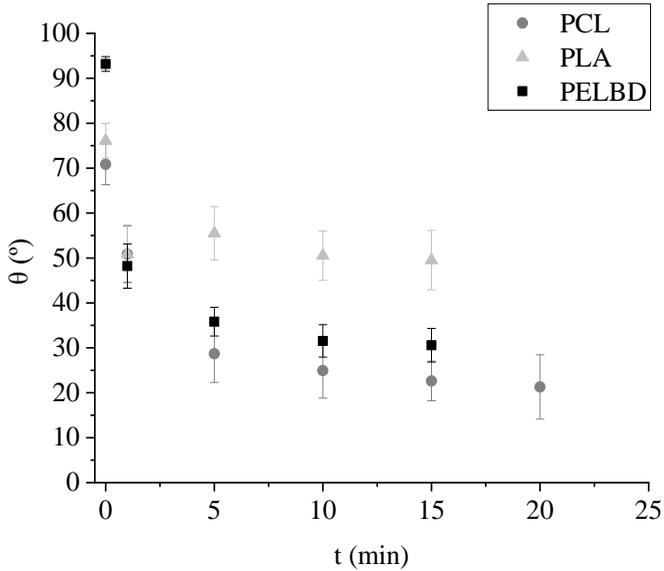
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 TRATAMENTO COM PLASMA FRIO

As modificações das superfícies dos filmes de PCL, PLA e PELBD foram avaliadas por AFM, ângulo de contato, MEV com EDS e potencial zeta de superfície.

Foi observada diminuição de ângulo de contato com a água após tratamento com plasma frio para os três filmes avaliados, PLA, PCL e PELBD (Figura 5). Uma grande redução do ângulo de contato com água foi obtida aplicando-se apenas 1 min de plasma. A diminuição máxima do ângulo de contato foi de 70% para 20 min de tratamento da PCL, 35% para 10 min de tratamento do PLA e 67% para 10 min de tratamento do PELBD. De acordo com os dados apresentados na Figura 5, os tempos de tratamento mais longos não influenciaram consideravelmente no ângulo de contato com água dos filmes. A diminuição considerável dos ângulos de contato com água após o tratamento com plasma demonstra o aumento da molhabilidade dos filmes (Figura 6), sugerindo aumento da rugosidade da superfície dos filmes poliméricos e/ou a inserção de grupos polares na sua superfície, tornando-a mais hidrofílica, e assim melhorando a compatibilidade com os filmes de amido. O aumento da rugosidade também foi comprovado pelas análises de AFM.

Figura 5. Ângulo de contato com a água para filmes de PCL, PLA e PELBD com diferentes tempos de tratamento com plasma frio.



Fonte: O autor.

Figura 6. Gotas de água aplicadas nas superfícies de PCL, PLA e PELBD para medida do ângulo de contato (0, 1, 5, 10, 15 e 20 min de tratamento, da esquerda para a direita).

PCL



PLA



PELBD



Fonte: O autor.

Analisando os Figuras 5 e 6 mostraram que a superfície da PCL é muito sensível ao tratamento com plasma de DBD em termos de mudanças no ângulo de contato. Yildirim et al. (2008) obtiveram diminuição do ângulo de contato com água da PCL de  $79,66^\circ$  (não tratada) para  $34,98^\circ$  para a amostra com tratamento com plasma de oxigênio (154 Hz e 20 kV) a pressão atmosférica por 5 min, similar ao observado neste trabalho utilizando ar atmosférico, que com 5 min de tratamento reduziu de  $70,86 \pm 4,59^\circ$  (sem tratamento) para  $28,67 \pm 6,37^\circ$ . Uk et al. (2009) também observaram diminuição do ângulo de contato de  $65,3^\circ$  (sem tratamento) para  $36,3^\circ$  (350 W e 20 kHz) com a aumento da potência de tratamento utilizando ar e pressão atmosférica.

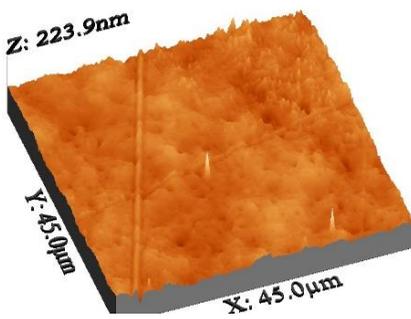
Teraoka et al. (2006) também observaram diminuição no ângulo de contato de filmes de PLA tratados com jato de plasma (10kV) utilizando ar e pressão atmosférica e com velocidade transversal da amostra de  $5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , obtendo redução de  $77,4$  até  $37,1^\circ$ .

Sanchis (2006) avaliou o tratamento com plasma de oxigênio a baixa pressão em filmes de PELBD e também observou melhora na molhabilidade da superfície, obtendo ângulos de contato com água reduzidos consideravelmente após o tratamento com plasma de oxigênio (de  $89,3^\circ$  para  $40-42^\circ$ ), mesmo para curtos tempos de exposição (1–5 min=). Também observou que tempos de exposição mais longos não causam mudanças significativas nos valores do ângulo de contato, mas pode ocorrer leve abrasão / degradação ao usar tempos de exposição na faixa de 20 a 30 min.

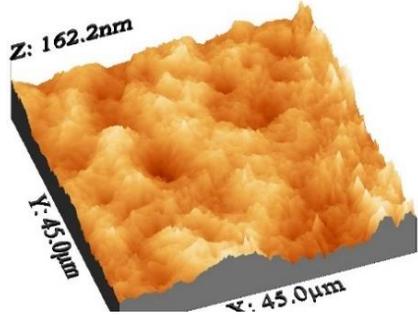
Analisando os resultados de ângulo de contato optou-se por utilizar os tempos de tratamento plasma de 1 e 10 min para o PLA, 1 e 15 min para o PCL e 1 e 10 min para o PELBD.

As Figuras 7 e 8 mostram a variação na rugosidade das superfícies dos filmes de PCL e PLA tratados com diferentes tempos de plasma, analisados via AFM. Pode-se observar que o tempo de tratamento influenciou na rugosidade do material, o que pode ter contribuído para a mudança do ângulo de contato com a água e pode também influenciar na adesão do amido a superfície.

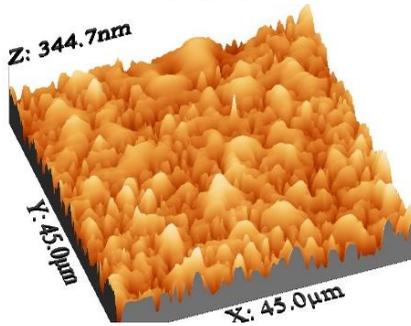
Figura 7. Topografia de superfície do PCL sem tratamento, com 1, 5, 10 e 15 min de tratamento plasma (50 Hz e 31 kV); tamanho de imagem de 45  $\mu\text{m}$ .



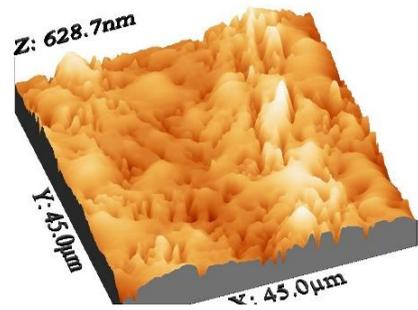
PCL-ST



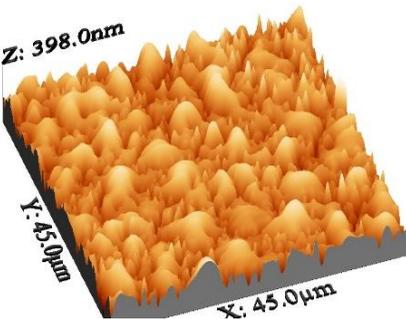
PCL-1



PCL-5



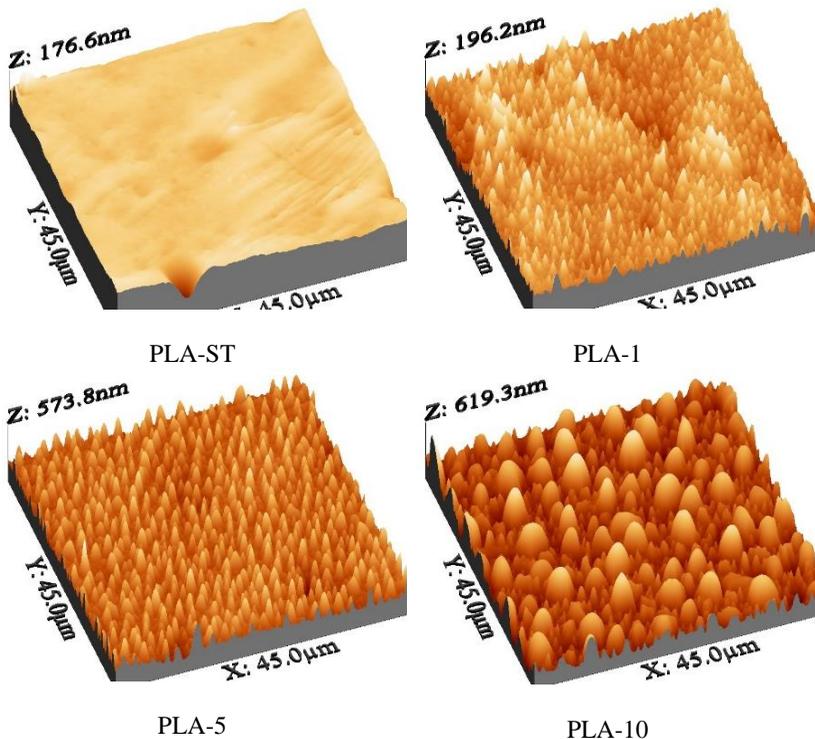
PCL-10



PCL-15

Fonte: O autor.

Figura 8. Topografia de superfície do PLA sem tratamento, com 1, 5 e 10 min de tratamento plasma (50 Hz e 31 kV); tamanho de imagem de 45  $\mu\text{m}$ .



Fonte: O autor.

O tratamento com plasma alterou significativamente a morfologia da superfície dos filmes de PLA e de PCL. As superfícies não tratadas apresentaram-se bastante lisas; após os tratamentos o tamanho das protuberâncias cônicas aumentou. A rugosidade é aumentada devido à remoção de monocamadas dos filmes poliméricos, causada pelo impacto das espécies de plasma na superfície, e é evidência da corrosão causada pelo tratamento (YANG et al., 2009). Essas estruturas são mais largas e próximas umas das outras à medida que o tempo de tratamento aumenta, então a área de superfície plana foi reduzida e as ranhuras tornaram-se mais altas. A rugosidade da superfície pode melhorar a molhabilidade e conseqüentemente, devido à essa diminuição de hidrofobicidade, espera-se que a compatibilidade com amido aumente.

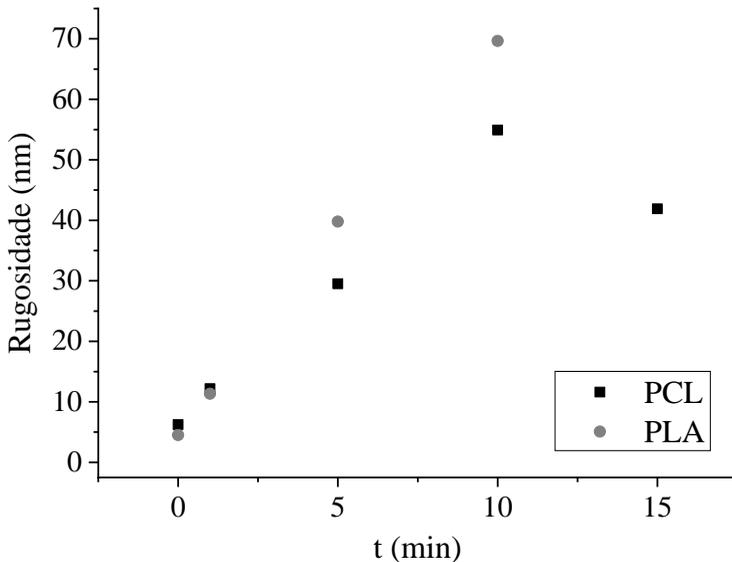
Tipos semelhantes de características topográficas no tratamento com plasma de ar em filmes de PLA também foram observados por Teraoka; Nakagawa; Hara (2006) e Pankaj et al. (2014).

Já para a PCL, Yildirim et al. (2008) observaram características topográficas semelhantes no tratamento com plasma de oxigênio e Uk et al. (2009) no tratamento com plasma de ar.

Em uma descarga contendo oxigênio (como ar), as principais espécies quimicamente reativas são espécies de oxigênio excitadas, oxigênio atômico e ozônio: essas espécies induzem adição de grupos contendo oxigênio na superfície do filme polimérico. No entanto, em tempos de exposição prolongada ao plasma, muitas cisões das cadeias ocorrem, levando à formação de oligômeros e à desorção de produtos voláteis da superfície do polímero (corrosão). A degradação do polímero está presente em todas as atmosferas, no entanto, a presença de átomos de oxigênio aumenta este mecanismo (DE GEYTER et al., 2010).

A Figura 9 apresenta os gráficos de rugosidade (nm) em função do tempo da exposição ao plasma para PCL e PLA.

Figura 9. Rugosidade (nm) da superfície dos filmes de PCL e PLA em função do tempo (min) de exposição ao plasma.



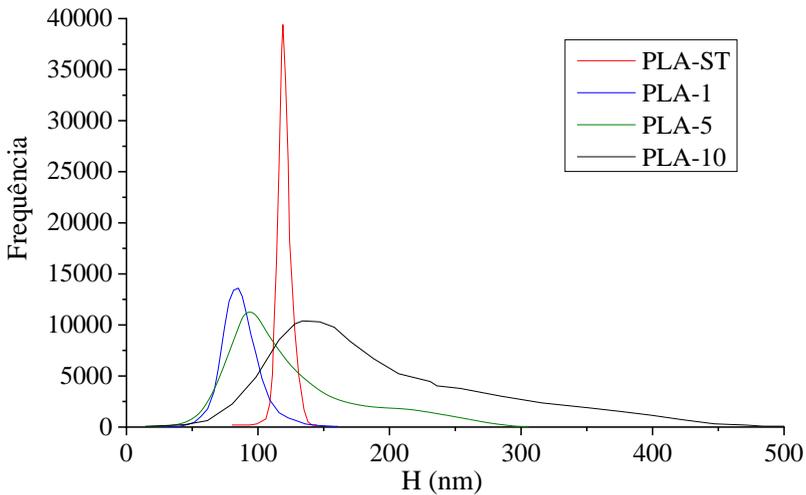
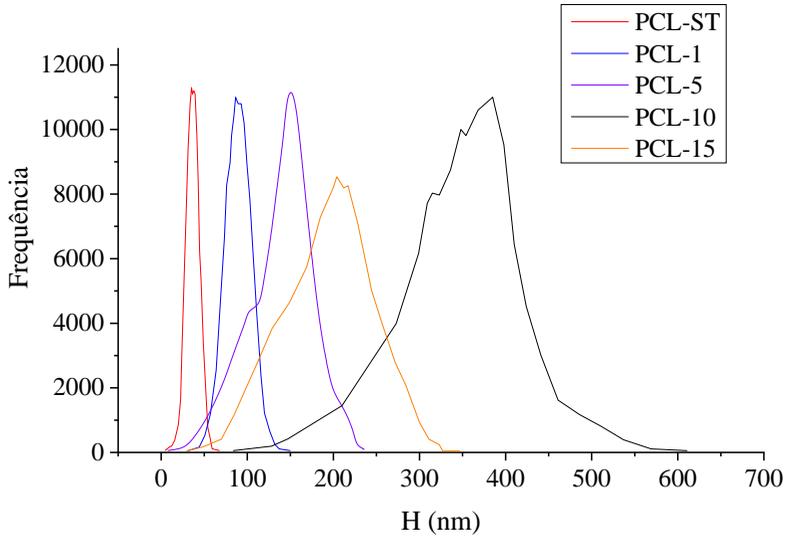
Fonte: O autor.

Os polímeros analisados se assemelham quanto ao incremento da rugosidade frente ao tratamento plasma. Os perfis de rugosidade sugerem que a erosão causada pela exposição ao plasma ocorre em períodos, como se os fragmentos estivessem sendo eliminados em camadas. Para os tempos de tratamento avaliados, a rugosidade aumenta praticamente linearmente com o tempo de exposição ao plasma, apresentando somente uma etapa de decréscimo de rugosidade para PCL com 15 minutos de tratamento.

O crescimento da superfície, acompanhado pelas variações de rugosidade, não cessa após determinado período de exposição ao plasma. A hipótese mais razoável parece envolver a distância entre os eletrodos e, conseqüentemente, o alcance das espécies reativas produzidas e consumidas ininterruptamente (FELIX, 2017). Apesar desses resultados observados para rugosidade, o ângulo de contato com água teve seu decréscimo diminuído com o tempo de tratamento plasma.

Os resultados da AFM mostraram que o plasma de ar modifica consideravelmente ambas as superfícies de PLA e PCL, porém de formas diferenciadas. Apesar de apresentar a mesma rugosidade, observou-se maior irregularidade na superfície da PCL tratada (Figura 7). Para este polímero, houve aumento da altura das protuberâncias cônicas com o tempo de tratamento plasma, como mostrado nos histogramas de distribuição de altura (Figura 10), exceto para o filme de PCL-15 em que houve diminuição da altura se comparado ao PCL-10. Isto pode ser devido ao prolongado tempo de exposição ao plasma que pode ter retirado quase que praticamente toda a camada inicial que seria de mais fácil ataque. Para o PLA, observou-se alargamento das protuberâncias cônicas com o tempo de tratamento plasma (Figura 8), levando a um alargamento da distribuição de alturas, conforme mostrado no histograma da Figura 10.

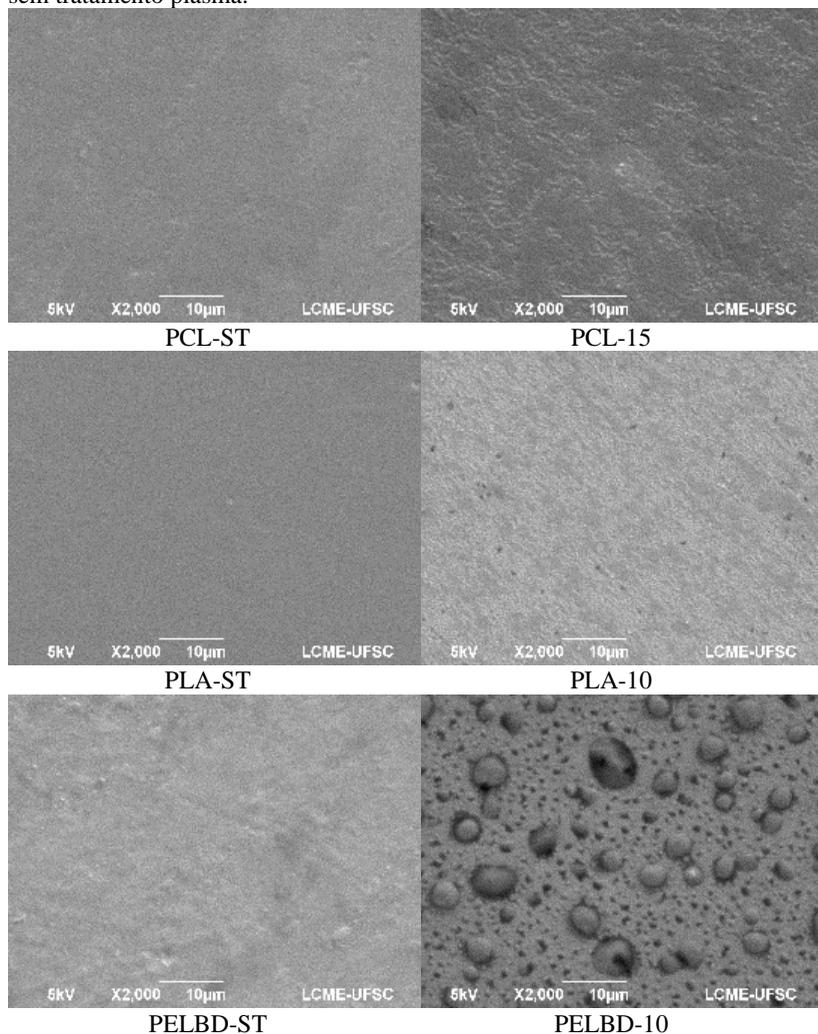
Figura 10. Histogramas de distribuição de alturas (obtidos via AFM) da superfície dos filmes de PCL e PLA, com diferentes tempos de tratamento plasma.



Fonte: O autor.

As imagens de MEV (Figura 11) mostraram novamente alterações físicas ocasionadas na superfície dos polímeros devido ao tratamento com plasma não térmico.

Figura 11. Imagens obtidas via MEV (2000X) dos filmes de PCL e PLA com e sem tratamento plasma.



Fonte: O autor.

As superfícies dos filmes sem tratamento apresentaram-se mais lisas que as superfícies tratadas. O aumento na rugosidade é visível para os três polímeros avaliados (PCL, PLA e PELBD), sendo que o PELBD (polímero mais utilizado comercialmente e não biodegradável) foi o que

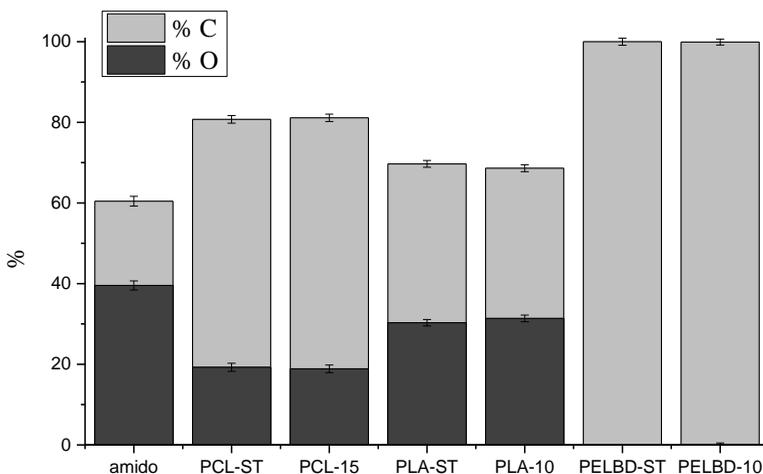
apresentou maiores modificações físicas, de acordo com as imagens obtidas via MEV.

Khorasani; Mirzadeh e Irani (2008) observaram que a superfície das amostras de PLLA era quase lisa e não havia rachaduras ou porosidade, enquanto o filme tratado com plasma de oxigênio (por radiofrequência) continha microfissuras e manchas na superfície tratada.

Ren et al. (2017) relataram morfologia similar na superfície do PLA após o tratamento com plasma de DBD, observando o aparecimento de pequenos vales e picos.

Para tentar identificar uma possível mudança na composição da superfície dos filmes tratados com plasma, foi analisada a composição química das superfícies por dispersão de raios X (Figura 12). Entretanto, não foram observadas diferenças nos teores de carbono e oxigênio antes e após tratamento plasma, com a análise realizada.

Figura 12. Composição química por dispersão de raios X (EDS) acoplado ao MEV, dos polímeros com diferentes tempos de tratamento.



Fonte: O autor.

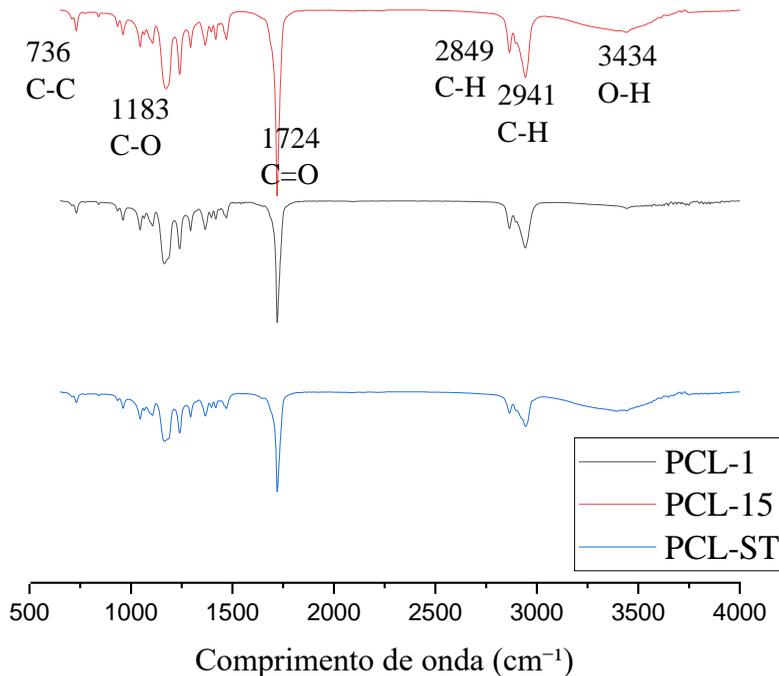
Resultados diferentes por obtidos por Geyter et al. (2013), que encontraram composição de 77% de C e 23% de O<sub>2</sub> para filmes de PCL sem tratamento e de 70% de C e 29% de O<sub>2</sub> para filmes tratados com jato de plasma utilizando argônio (390 ms, potência de descarga: 4,1 W, distância de 4 mm).

De Geyter et al. (2010) utilizaram uma descarga de barreira dielétrica (DBD) operando em diferentes atmosferas (ar, nitrogênio, hélio

e argônio) para modificar as propriedades superficiais do PLA e obtiveram 68,2 e 31,2% de C e O<sub>2</sub> para amostras sem tratamento, 62,2% de C e 37,8% de O<sub>2</sub> para PLA tratado com plasma de ar por 15 s, observando também um pequeno aumento de átomos de oxigênio na superfície após o tratamento.

Para análise da composição química da superfície dos filmes antes e após tratamento plasma também foram realizadas análises de FTIR. Os resultados apresentados nas Figuras 13, 14 e 15 mostram os espectros de FTIR-ATR dos filmes de PCL, PLA e PELBD, respectivamente. Os espectros de FTIR da PCL (Figura 13) apresentaram banda de absorção larga em 3434 cm<sup>-1</sup> corresponde a vibrações dos grupos O-H, que neste tipo de material pode ser atribuído a água absorvida; banda em 2941 cm<sup>-1</sup> que pode ser atribuída ao estiramento C-H de carbonos primários e secundários (CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>). As bandas em 1724, 1183 e 738 cm<sup>-1</sup> nos espectros indicam a presença de estiramento C=O, C-O e C-C (de grupos CH<sub>2</sub>), respectivamente (UK et al., 2009). Não se pode observar alteração nestas bandas com o tempo de tratamento plasma, sugerindo que não ocorreu alteração química na superfície dos filmes de PCL após tratamento.

Figura 13. Espectro de FTIR-ATR dos filmes de PCL, sem tratamento plasma e com 1 e 15 minutos de tratamento.

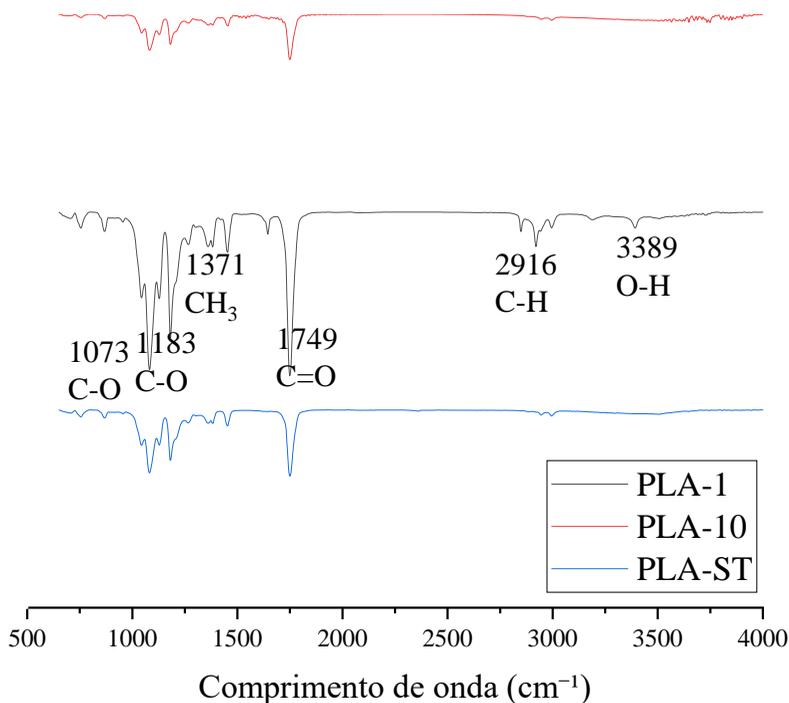


Fonte: O autor.

Uk et al. (2009) trataram filmes de PCL com plasma DBD utilizando ar e observaram aumento na banda em 3700–3600  $\text{cm}^{-1}$  e nos picos em 2980  $\text{cm}^{-1}$ , 2850  $\text{cm}^{-1}$ , 1724  $\text{cm}^{-1}$  e 1294  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos grupos funcionais O-H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , C=O e C-O, respectivamente. Observaram aumento destes picos nos espectros dos filmes tratados com maior potência e associaram as alterações obtidas à quebra das cadeias poliméricas e oxidação da superfície do filme PCL com adição de grupos hidrofílicos contendo oxigênio.

Para os filmes de PLA (Figura 14), também não foi possível observar diferenças nos espectros obtidos antes e após o tratamento plasma. Foram observados picos em 2916  $\text{cm}^{-1}$  que pode ser atribuído ao estiramento C-H de carbonos primários e secundários ( $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ), em 1749  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento C=O, em 1183  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a C-O e em 1370  $\text{cm}^{-1}$  relacionado à presença de metila (PANKAJ et al., 2014).

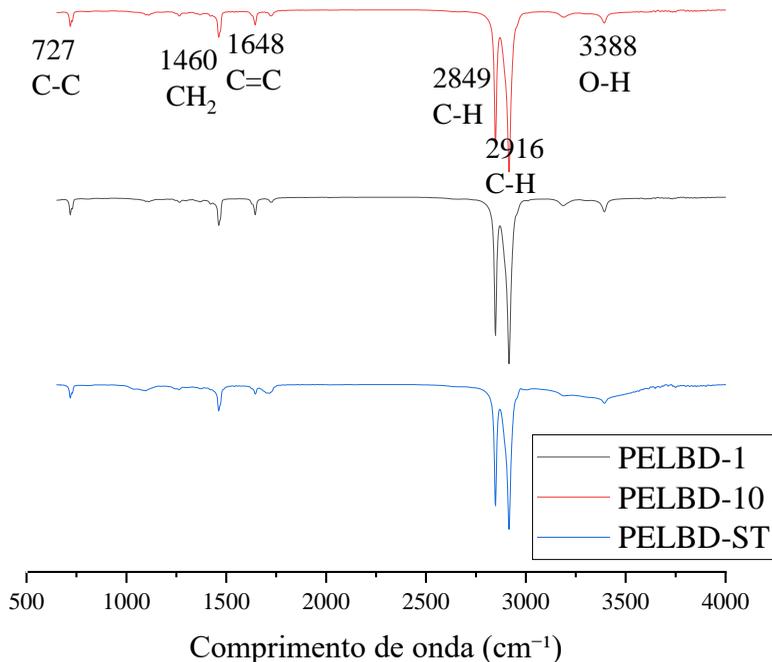
Figura 14. Espectro de FTIR-ATR dos filmes de PLA, sem tratamento plasma e com 1 e 10 minutos de tratamento.



Fonte: O autor.

De forma análoga, os espectros de FTIR obtidos para o PELBD (Figura 15) não apresentaram diferenças após o tratamento plasma. Foi observada uma banda pequena em 3388  $\text{cm}^{-1}$  correspondente a vibrações dos grupos O-H, que pode ser atribuída à água absorvida; picos em 2916  $\text{cm}^{-1}$  e em 2849  $\text{cm}^{-1}$  que podem ser atribuídos ao estiramento C-H, de carbonos primários e secundários ( $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ ) e de carbonos terciários, respectivamente; um pico em 1648  $\text{cm}^{-1}$  indicando presença de C=C e um pico em 727  $\text{cm}^{-1}$  relativo ao estiramento C-C dos grupos  $(\text{CH}_2)_n$  (BACAKOVA et al., 2011).

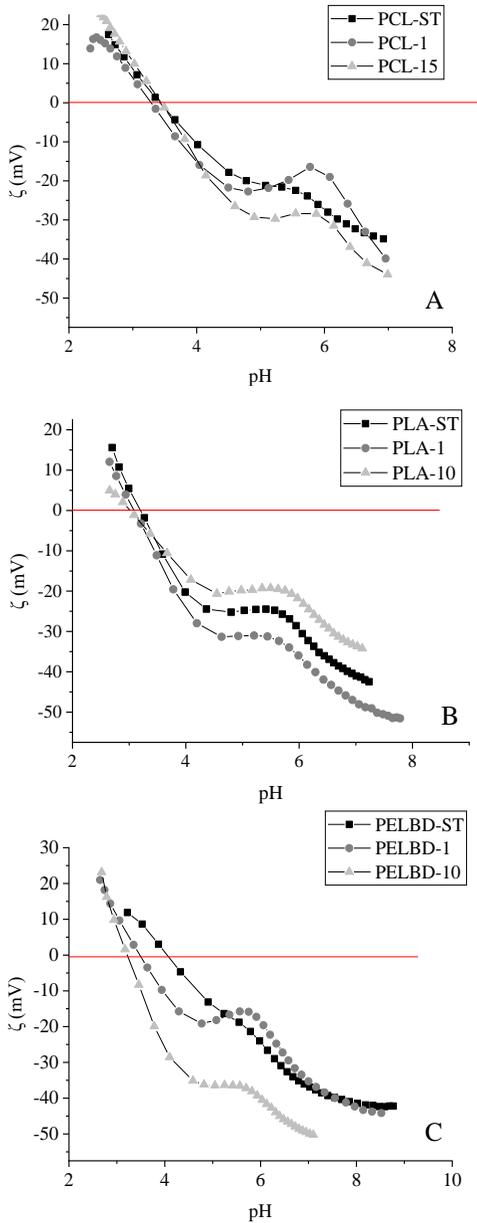
Figura 15. Espectro de FTIR-ATR dos filmes de PELBD, sem tratamento plasma e com 1 e 10 minutos de tratamento.



Fonte: O autor.

O ponto isoelétrico ( $\text{pH}_{\text{PI}}$ ) é um dos indicadores dos grupos funcionais presentes na superfície. Uma diminuição no ponto isoelétrico indica a adição de grupos ácidos ( $\text{H}^+$ ) na superfície do filme e o aumento indica a adição de grupos básicos ( $\text{OH}^-$ ). A variação no  $\text{pH}_{\text{PI}}$  na superfície dos filmes de PCL e PLA tratados e não tratados com plasma foi pequena (Figura 16), mostrando que o plasma utilizado não alterou as cargas de superfície e que com essa técnica não foi possível detectar modificação química na superfície destes filmes. Já para o filme de PELBD, observou-se diminuição do  $\text{pH}_{\text{PI}}$  de 4,1 para 3,2 com 10 min de tratamento plasma.

Figura 16. Potencial zeta da superfície dos filmes de PCL (A), PLA (B) e PELBD (C) com diferentes tempos de tratamento plasma.



Fonte: O autor.

Os três filmes avaliados apresentaram ponto isoelétrico próximos a 4,0. Isso implica que em pH acima de 4,0, o potencial zeta é negativo favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Por outro lado, a adsorção de espécies aniônicas pode ser favorecida quando  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PI}}$ . Como o pH (6,1) da solução de amido foi superior ao  $\text{pH}_{\text{PI}}$  dos polímeros, a interação entre eles não foi ideal, pois o amido apresentou potencial zeta negativo (-27,74 mV) e a adsorção de espécies aniônicas é favorecida quando o pH da solução é menor que o  $\text{pH}_{\text{PI}}$  da superfície. Mesmo assim, foi possível formar um filme de amido sobre PCL, PLA e PELBD, produzindo os filmes multicamadas, como será apresentado adiante.

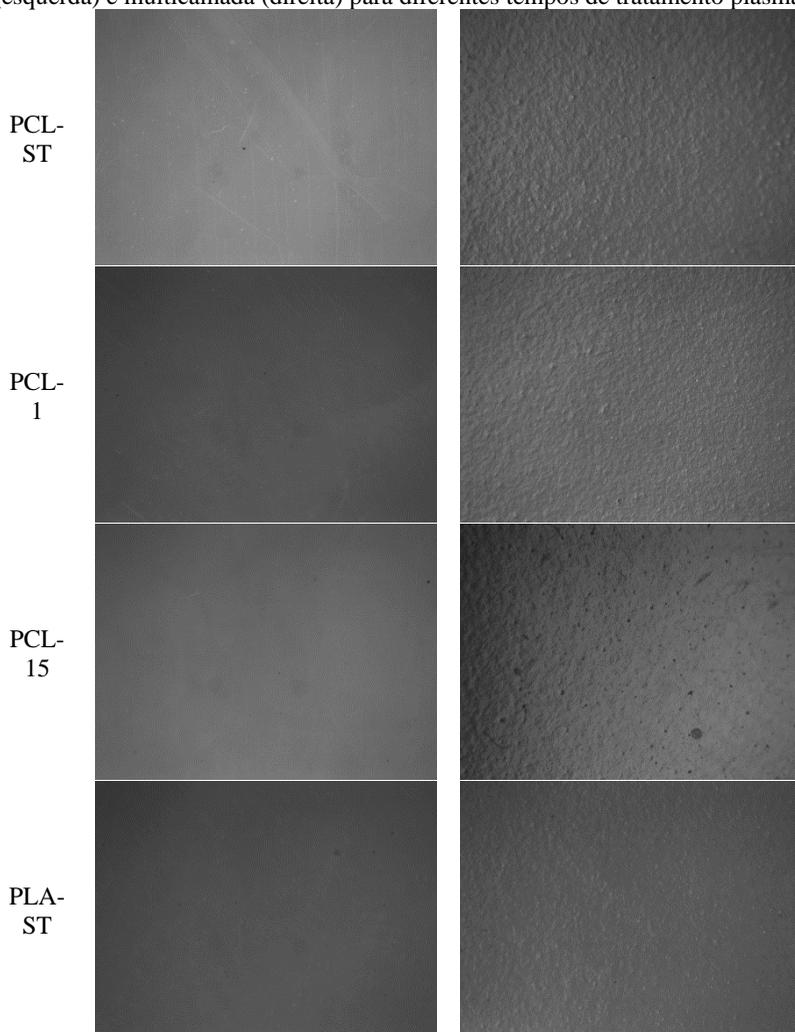
O potencial zeta negativo para o PLLA também foi observado por Kolská et al. (2014), aproximadamente -50 mV para o polímero sem tratamento aumentando para -30 (pH 6) com 2 minutos de tratamento de plasma de ar (10 Pa e 8,3 W). Nesse estudo não houve variação expressiva nos valores de potencial zeta, porém os valores encontrados para o potencial zeta do PLA (com e sem tratamento) em pH 6 são similares aos encontrados por Kolská et al. (2014).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES MULTICAMADAS

Filmes multicamadas foram obtidos depositando-se uma camada de amido sobre os filmes de PCL, PLA e PELBD com e sem tratamento plasma. Os filmes multicamadas foram avaliados quanto a espessura, morfologia de superfície usando estereoscópio óptico, resistência a delaminação, resistência a tração, teste de adesão utilizando fita adesiva e permeabilidade ao vapor d'água.

O estereoscópio não obtém mesma aproximação de magnitude que MEV ou o AFM, mas possibilita a visualização da homogeneidade da superfície dos filmes antes e após adição da camada de amido (Figura 17).

Figura 17. Imagens obtidas via estereoscópio óptico de filmes monocamada (esquerda) e multicamada (direita) para diferentes tempos de tratamento plasma.



Continua na página seguinte.

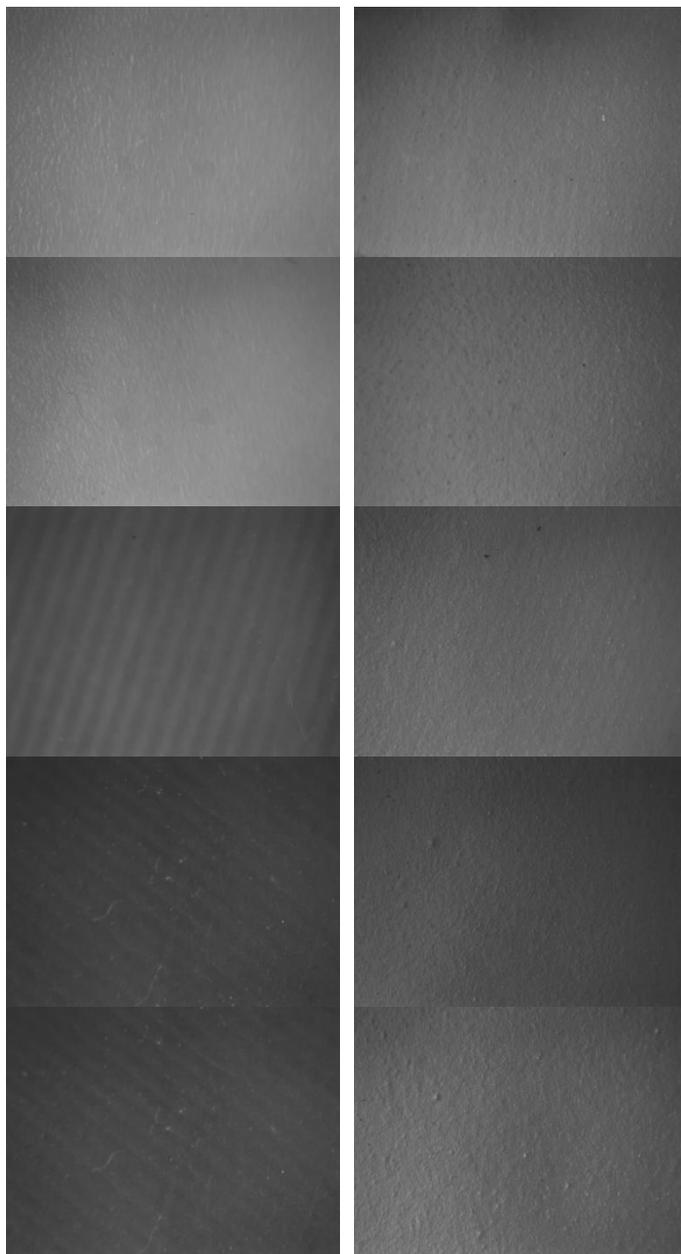
PLA-1

PLA-10

PELBD  
-ST

PELBD  
-1

PELBD  
-10



Fonte: O autor.

Analisando as imagens do PCL sem amido (Figura 17) pode-se observar que o tratamento plasma homogeneizou a superfície, pois pequenos arranhões que existiam antes do tratamento desapareceram. Para o PLA sem amido a modificação da superfície também foi visível, para ambos os tempos de tratamento plasma. Nos filmes de PELBD sem amido foi possível observar ranhuras provenientes do método de obtenção dos filmes (termoprensa), visto que as chapas não são completamente lisas. Leves alterações topográficas puderam ser percebidas nos filmes sem amido com e sem tratamento (Figura 17).

Para todos os filmes multicamadas obtidos (com ou sem tratamento plasma) observaram-se superfícies mais rugosas se comparadas aos filmes sem amido, porém nenhuma diferença entre os filmes com e sem tratamento pode ser observada. Também foi possível visualizar o completo recobrimento dos filmes de PCL, PLA e PELBD pelo filme de amido, sem falhas ou bolhas no filme de amido, mesmo nos filmes onde não houve tratamento plasma.

Na Tabela 5 são mostrados os valores de espessura dos filmes de PCL, PLA e PELBD antes e depois do tratamento, com e sem a sobreposição dos filmes de amido.

Tabela 5. Espessura dos filmes sem e com tratamento e com filme de amido sobreposto.

<b>Polímero-t tratamento (min) - amostra</b>	<b>E inicial* (mm)</b>	<b>E tratada* (mm)</b>	<b>E com amido* (mm)</b>	<b><math>\Delta E</math> (mm)</b>
PLA ST	0,20 $\pm$ 0,05	-	0,28 $\pm$ 0,05	0,080 $\pm$ 0,007
PLA-1	0,23 $\pm$ 0,04	0,21 $\pm$ 0,04	0,30 $\pm$ 0,04	0,074 $\pm$ 0,007
PLA-10	0,22 $\pm$ 0,03	0,20 $\pm$ 0,04	0,31 $\pm$ 0,04	0,091 $\pm$ 0,006
PCL-ST	0,33 $\pm$ 0,14	-	0,40 $\pm$ 0,13	0,072 $\pm$ 0,012
PCL-1	0,32 $\pm$ 0,12	0,31 $\pm$ 0,13	0,41 $\pm$ 0,13	0,084 $\pm$ 0,004
PCL-15	0,34 $\pm$ 0,08	0,35 $\pm$ 0,09	0,44 $\pm$ 0,07	0,095 $\pm$ 0,011
PELBD-ST	0,23 $\pm$ 0,03	-	0,33 $\pm$ 0,05	0,098 $\pm$ 0,010
PELBD-1	0,18 $\pm$ 0,01	0,17 $\pm$ 0,01	0,26 $\pm$ 0,01	0,072 $\pm$ 0,004
PELBD-10	0,19 $\pm$ 0,02	0,18 $\pm$ 0,02	0,27 $\pm$ 0,02	0,079 $\pm$ 0,005

Fonte: O autor.

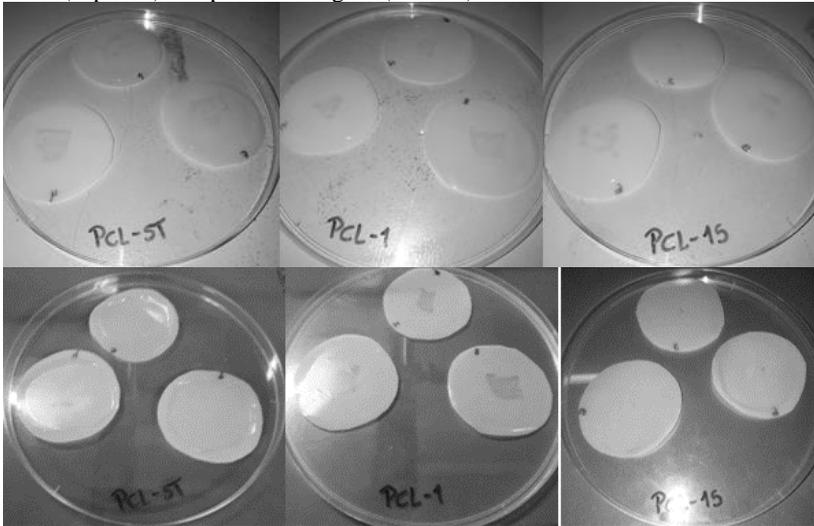
\*Medidas feitas em triplicata

Os filmes de amido aplicados sobre os filmes de PCL, PLA e PELBD apresentaram espessuras ( $\Delta E$ ) similares, como mostrado na Tabela 5, apontando que os filmes de amido aplicados foram praticamente iguais. As diferenças nas espessuras dos polímeros sem amido foram

associadas a irregularidades das chapas da termoprensa e dos filmes de Mylar utilizados entre as chapas.

Nas Figuras 18, 19 e 20 são mostradas imagens obtidas durante a formação da camada de amido sobre os filmes de PCL, PLA e PELBD, respectivamente. Adicionando a solução de amido sobre o filme de PCL sem tratamento houve a formação de uma gota com dificuldade de espalhamento (Figura 18). Para os filmes tratados com plasma, o espalhamento da solução de amido foi maior. Após a secagem dos filmes de amido, as bordas do mesmo não aderiram ao filme de PCL e se curvaram para cima em todas as amostras.

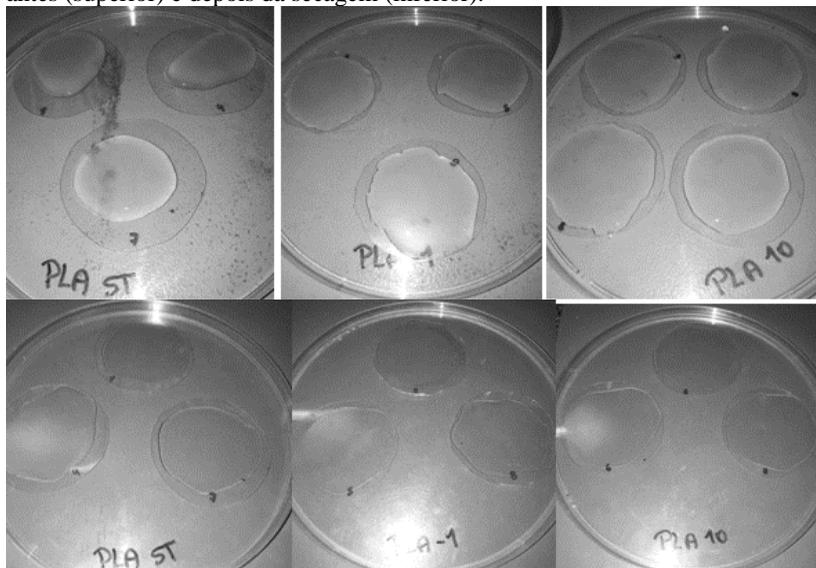
Figura 18. Filmes de PCL (ST, 1 e 15 min da esquerda para a direita) com amido antes (superior) e depois da secagem (inferior).



Fonte: O autor.

O mesmo pode ser observado ao adicionar a solução de amido sobre os filmes de PLA (Figura 19), em que houve a formação de gotas com dificuldade de espalhamento sobre os filmes sem tratamento, e para as amostras tratadas com plasma a solução de amido se espalhou melhor. Depois de secos, os filmes de amido depositados sobre os filmes de PLA-ST e PLA-1 também se soltaram nas bordas curvando-se para cima. Porém, quando utilizado o filme PLA-10, não ocorreu o descolamento do filme de amido.

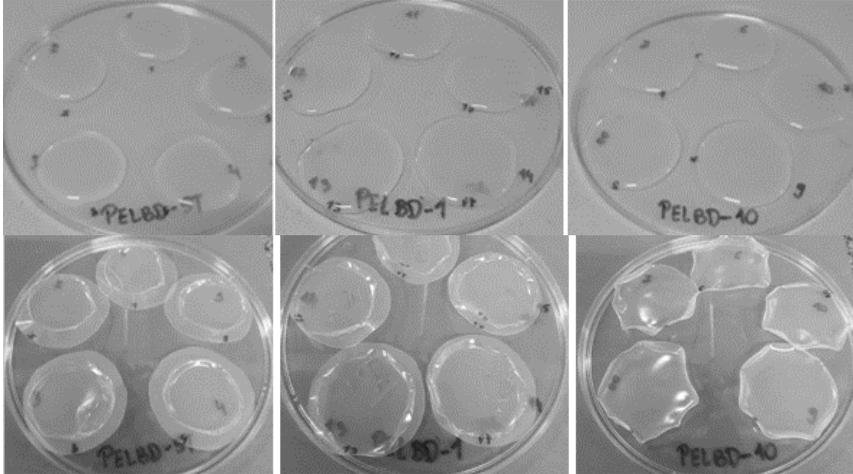
Figura 19. Filmes de PLA (ST, 1 e 10 min da esquerda para a direita) com amido antes (superior) e depois da secagem (inferior).



Fonte: O autor.

Analisando a Figura 20, ficou visível a baixa adesão dos filmes de amido secos ao PELBD-ST e PELBD-1, onde além das bordas partes do centro também descolaram. Para o filme PELBD-10 com amido seco, as bordas do filme de PELBD curvaram-se juntamente com as do filme de amido. Isto indica que no filme PELBD-10 a adesão ao amido foi maior que nos filmes PELBD-ST e PELBD-1. Porém, não se pode afirmar que a adesão entre as camadas PELBD-10-amido foi maior que para os outros filmes (PCL e PLA), pois devido a menor rigidez do PELBD (Tabela 7), as forças de superfície atuantes durante a secagem dos filmes de amido foram suficientes para curvar o filme de PELBD junto com o filme de amido. Em relação a solução de amido foi observado o mesmo comportamento que nos filmes de PCL e PLA: amostras não tratadas com dificuldade de espalhamento e amostras tratadas molharam melhor a superfície.

Figura 20. Filmes de PELBD (ST, 1 e 10 min da esquerda para a direita) com amido antes (superior) e depois da secagem (inferior).



Fonte: O autor.

A resistência a delaminação determina a força necessária para destacar um filme do outro. O teste de resistência a delaminação mostrou que o tratamento com plasma aumenta a adesão dos filmes de amido aos filmes de PCL, PLA e PELBD, e que o tempo de tratamento influencia na adesão (Tabela 6). Para os três filmes multicamadas obtidos, a força máxima aplicada durante a delaminação ( $F_{max}$ ) e a resistência a delaminação aumentaram com aumento do tempo de tratamento plasma. Para o filme multicamadas com PCL, houve aumento de quase 70% da força necessária para delaminar a camada de amido, quando utilizado 15 minutos de tratamento plasma. Já para o filme com PLA, a força necessária para delaminação da camada de amido aumentou 212 % quando utilizado apenas 1 minuto de tratamento plasma. Para o filme com PELBD, obteve-se aumento de 341% da força para delaminação quando aplicado 10 minutos de tratamento plasma.

Portanto a diminuição do ângulo de contato influencia na adesão dos filmes de amido aos demais filmes, porém apesar do aumento do tempo de tratamento não influenciou muito na diminuição do ângulo, já que a maior diminuição ocorreu em tempos curtos (1 min) e diminuição menos acentuada foi observada para tempos maiores, o tempo de tratamento influenciou bastante na adesão dos filmes de amido aos demais filmes, sendo que os maiores tempos foram os que mostraram melhor

adesão, justificada pelo aumento na rugosidade e pela composição da superfície dos filmes.

Tabela 6. Resistência a delaminação dos filmes multicamadas.

<b>Polímero – t tratamento (min)</b>	<b>F<sub>max</sub> (N)</b>	<b>Resistência a delaminação (N · mm<sup>-1</sup> de largura)</b>	<b>% aumento da força para delaminar</b>
PCL -ST	0,58 ± 0,05	0,053 ± 0,006	-
PCL - 1	0,87 ± 0,04	0,075 ± 0,004	41,51
PCL – 15	1,12 ± 0,19	0,089 ± 0,009	69,92
PLA – ST	0,84 ± 0,07	0,063 ± 0,003	-
PLA - 1	2,29 ± 0,34	0,197 ± 0,022	212,69
PLA - 10	-	-	-
PELBD-ST	0,20 ± 0,04	0,012 ± 0,004	-
PELBD-1	0,31 ± 0,05	0,021 ± 0,007	75,00
PELBD-10	0,61 ± 0,14	0,053 ± 0,012	341,67

Fonte: O autor.

A modificação da superfície do polietileno de ultra alto peso molecular pelo plasma de baixa temperatura foi estudada por Piskarev et al. (2017). Os autores também avaliaram a resistência a delaminação de multicamada de polietileno, utilizando poliuretano como adesivo, e observaram aumento na adesão dos laminados após o tratamento com plasma, obtendo resistência a delaminação de até 0,47 N/mm do filme de polietileno de ultra alto peso molecular. Este valor é bem superior aos valores encontrados neste trabalho, visto que os autores utilizaram um adesivo para unir as camadas do filme multicamadas.

Todos os filmes de amido sobrepostos aos filmes tratados de PLA arrebutaram antes de delaminar por completo, visto que a força necessária para delaminar ( $F_{\max} = 2,29 \pm 0,34$  N) foi maior que a força para romper o filme de amido ( $F_{\max} = 2,27 \pm 0,80$  N, Tabela 7). Para o filme multicamadas de PLA com 10 min de tratamento plasma não foi possível avaliar a resistência a delaminação, visto que não foi possível separar os filmes nem mesmo nas bordas para poder realizar a análise. Isto pode ser verificado na Figura 19, em que não se observou descolamento do filme de amido aplicado ao filme PLA-10 nem mesmo nas bordas após a secagem.

A adesão dos filmes de amido aos filmes biodegradáveis (PCL e PLA) foi maior que para o PELBD, uma vez que a força necessária para delaminação da camada de amido foi maior. A resistência a delaminação para o PELBD-10 ( $0,053 \pm 0,012$  N·mm<sup>-1</sup>) equivale a resistência medida

para PCL-ST e menor do que para PLA-ST, ou seja, mesmo após o tratamento com plasma a adesão do amido ao PELBD é pior que ao PLA e PCL. Isto aponta mais uma vantagem na utilização dos polímeros biodegradáveis para produção dos filmes multicamadas.

Comparando os dois polímeros biodegradáveis utilizados, a resistência a delaminação do amido aplicado sobre o PLA foi consideravelmente maior que a resistência a delaminação do amido sobre a PCL, e esta diferença foi acentuada com o tratamento plasma. A melhor adesão do amido ao PLA pode estar associada à composição molecular do monômero formador do polímero, que possui dois átomos de oxigênio e três átomos de carbono em sua unidade de repetição, enquanto a PCL possui dois átomos de oxigênio e seis de carbono, fazendo com que o polímero possua maior percentual de oxigênio na sua superfície (Figura 12) e ao tratamento com plasma que proporcionou um aumento maior da rugosidade nos filmes de PLA do que de PCL (Figura 9). Apesar desta diferença de composição, o ângulo de contato com a água dos filmes de PLA antes e após tratamento plasma foram maiores que dos filmes de PCL. Por outro lado, o filme PLA-10 apresentou rugosidade 69,64 nm e o filme PLA-15 rugosidade 41,9 nm, indicando que a alta adesão deve estar relacionada a rugosidade da superfície polimérica.

Teixeira et al. (2007) propuseram um método similar ao descrito neste trabalho para determinação da força de adesão da metalização, com filmes de alumínio, a filmes plásticos e levantou que os valores de referência para o grau de adesão do alumínio a diferentes substratos plásticos são da ordem de 0,10 a 0,15 N/mm, independente das condições do ensaio. Se comparado aos valores obtidos no ensaio de resistência a delaminação, as amostras PCL-15 e PLA-1 apresentaram resistência à delaminação próxima a esses valores.

Os resultados de adesão observados a partir dos ensaios de delaminação foram comprovados pelo teste da fita. Neste teste, avalia-se qualitativamente a adesão entre as camadas do filme, a partir do percentual de descolamento da camada de amido efetuado com o auxílio de uma fita adesiva. Os resultados são apresentados nas Figuras 21, 22 e 23, para os filmes produzidos com PCL, PLA e PELBD, respectivamente.

Figura 21. Resultados do teste da fita para os filmes multicamadas com PCL- e amido. Esquerda: fita adesiva com a camada de amido removida; direita: filme multicamada com a camada de amido remanescente (para facilitar a visualização o amido foi colorido de vermelho)



Fonte: O autor.

Analisando a Figura 21, classificou-se como 4B o filme multicamada obtido com PCL tratada por 15 min (PCL-15), visto que poucos quadrados do filme de amido foram destacados em apenas uma das amostras, ou seja, menos que 5% da área foi removida pela fita adesiva. Os filmes PCL-1 e PCL-ST foram classificados como 0B, pois a fita destacou praticamente todo o filme de amido aplicado sobre a PCL (área afetada é superior a 65%), mostrando que 1 min de tratamento plasma não é suficiente para aderir o filme de amido ao filme de PCL e que realmente não há boa adesão entre filme de amido e de PCL sem tratamento. Estes resultados comprovam que o tratamento plasma por maior tempo melhorou a adesão entre as camadas dos filmes de PCL e amido.

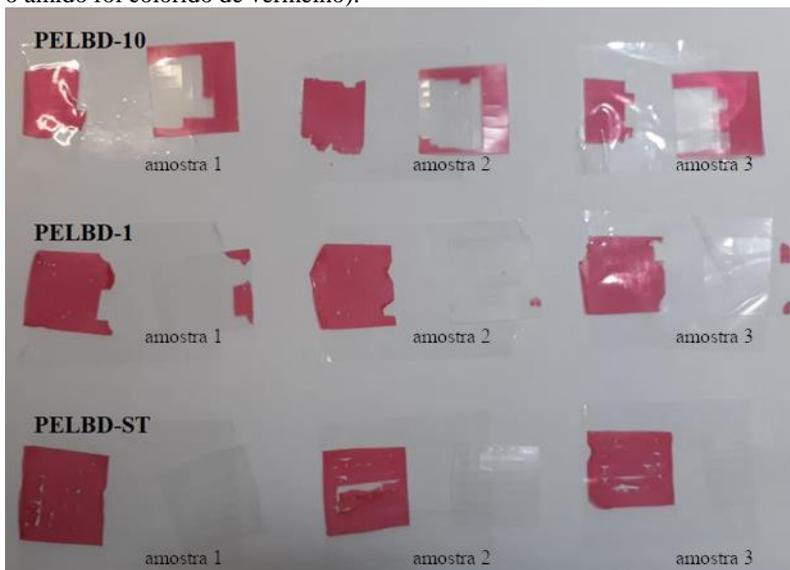
Figura 22. Resultados do teste da fita para os filmes multicamadas com PLA e amido. Esquerda: fita adesiva com a camada de amido removida; direita: filme multicamada com a camada de amido remanescente (para facilitar a visualização o amido foi colorido de vermelho).



Fonte: O autor.

Os filmes de PLA (Figura 22) sem tratamento também mostraram baixa adesão ao filme de amido, sendo classificados como 0B, comprovando que filmes de PLA e amido não possuem boa adesão devido a diferença de hidrofobicidade. Como tratamento com plasma durante 1 min (PLA-1) obteve-se aumento considerável na adesão, sendo o filme multicamadas obtido classificado como 2B (área removida de 15 a 35%). Aumentando o tempo de tratamento plasma para 10 min (PLA-10), obteve-se ótima adesão dos filmes de amido aos filmes de PLA, não havendo descolamento do amido pela fita (classificação 5B). Estes resultados estão de acordo com os observados no teste de delaminação, em que se obteve boa resistência a delaminação para o filme PLA-1-amido e não foi possível delaminar o filme PLA-10-amido.

Figura 23. Resultados do teste da fita para os filmes multicamadas com PELBD e amido. Esquerda: fita adesiva com a camada de amido removida; direita: filme multicamada com a camada de amido remanescente (para facilitar a visualização o amido foi colorido de vermelho).



Fonte: O autor.

No teste da fita para o PELBD (Figura 23), para os filmes sem tratamento plasma (PELBD-ST) houve descolamento de todo o filme de amido, sendo classificados como 0B. Para os filmes com 1 e 10 minutos de tratamento plasma (PELBD-1 e PELBD-10), a área removida pela fita adesiva foi superior a 65%, (classificação 0B), mostrando que o tratamento não foi suficiente para promover boa adesão entre o filme de amido e o filme de PELBD. Estes resultados mostram que, apesar da significativa diminuição do ângulo de contato com água do filme de PELBD após tratamento com plasma, aumentando sua molhabilidade e consequentemente sua afinidade com a solução de amido, não há incremento proporcional na adesão ao filme de amido. Isto indica que a adesão deve estar mais relacionada a rugosidade da superfície e sua composição química.

Para avaliar as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes multicamadas obtidas, foram realizados ensaios de tração e de permeabilidade ao vapor de água. Conforme exposto na Tabela 7, a adição do filme de amido aos filmes de PCL, PLA e PELBD e o

tratamento com plasma não modificaram significativamente a tensão na ruptura ( $T_r$ ) e a força máxima ( $F_{m\acute{a}x}$ ) obtidos durante os ensaios de tração.

Tabela 7. Tensão na ruptura, força máxima e Módulo de Young obtidos nos ensaios de tração para os filmes monocamadas e multicamadas

<b>Polímero – t tratamento (min)</b>	<b><math>T_r</math> (MPa)</b>	<b><math>F_{m\acute{a}x}</math> (N)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>
Amido	1,75 ± 0,60	2,27 ± 0,80	0,395 ± 0,037
PCL	19,62 ± 3,82	59,74 ± 7,71	3,987 ± 0,147
PCL -ST	15,34 ± 3,15	65,63 ± 15,43	2,683 ± 0,413
PCL - 1	15,92 ± 5,86	76,68 ± 11,53	3,444 ± 0,185
PCL – 15	18,41 ± 1,20	79,73 ± 10,58	3,398 ± 0,189
PLA	58,34 ± 11,51	107,93 ± 18,69	27,669 ± 3,452
PLA – ST	49,85 ± 5,16	132,33 ± 19,46	28,502 ± 1,317
PLA – 1	56,47 ± 3,58	133,21 ± 27,56	27,839 ± 6,128
PLA-15	45,25 ± 4,81	140,66 ± 32,78	28,186 ± 3,791
PELBD	27,90 ± 0,85	69,17 ± 14,94	1,987 ± 0,115
PELBD-ST	21,17 ± 3,93	59,94 ± 7,11	1,943 ± 0,182
PELBD-1	23,71 ± 1,49	63,41 ± 6,90	2,466 ± 0,250
PELBD-10	21,17 ± 3,26	61,65 ± 9,70	2,057 ± 0,302

Fonte: O autor.

O módulo de Young é um indicativo de rigidez material. Deste modo, analisando a Tabela 7, foi possível notar que os filmes de PLA são os mais rígidos, seguidos de PCL, PELBD e amido, nesta ordem. Não foram observadas diferenças relevantes no módulo de Young comparando os filmes monocamada e os filmes multicamadas obtidos com amido. Estes resultados são atribuídos à baixa resistência à tração e baixo módulo de Young obtidos para filmes de amido.

De Moraes et al. (2013) relataram resultados similares de tensão de ruptura e módulo de Young para filmes de amido obtidos via tape casting condicionados a 90% de umidade. Já para os mesmos filmes condicionados a 58% de umidade, os valores foram maiores que os encontrados neste trabalho.

Devido ao tamanho das amostras, limitado ao diâmetro do reator de plasma, não foi possível determinar a permeabilidade ao vapor de água dos filmes multicamadas tratados. Portanto, os testes de barreira foram feitos apenas com filmes multicamadas e monocamadas sem tratamento plasma. Como critério de comparação, foram avaliados os filmes multicamadas com o lado que continha amido voltado para maior (75%, lado externo da cápsula) e menor (2%, parte interna da cápsula) umidade.

Em todos os ensaios em que os filmes foram colocados na cápsula com o lado que continha o amido voltado para a parte interna da cápsula, ou seja, para o lado com a menor umidade (2% de umidade), houve o ressecamento e quebra do filme de amido (Figura 24). Isto sugere que os filmes obtidos são mais indicados para embalagem de alimentos com maior teor de umidade.

Figura 24. Cápsula para ensaio de permeabilidade ao vapor de água com filme multicamadas de PLA-amido, com a camada de amido voltada para o interior da cápsula – lado de menor umidade (filme ressecado e quebrado).



Fonte: O autor.

Os filmes de amido apresentaram baixa barreira ao vapor d'água (Tabela 8), enquanto os filmes de PCL e PLA puros mostraram melhor propriedade de barreira que os filmes de amido, e o filme PELBD foi o que apresentou maior barreira ao vapor d'água entre os filmes monocamadas avaliados. Para os filmes multicamadas, a TPVA foi praticamente igual a TPVA dos filmes monocamadas de PCL, PLA e PELBD, mostrando que a adição de amido não influenciou na propriedade de barreira. Comparando a TPVA dos filmes multicamadas ao filme de amido puro, houve diminuição da taxa de permeação ao vapor em mais de 94,9%, 94,8% e 99,8% para PCL-ST, PLA-ST e PELBD-ST, respectivamente. Estes resultados mostram que a utilização dos polímeros biodegradáveis PCL e PLA para obtenção dos filmes multicamadas com amido é interessante para aumentar sua propriedade da barreira.

Tabela 8. Taxa de permeabilidade ao vapor d'água para os filmes monocamadas e multicamadas

<b>Polímero</b>	<b>TPVA x 10<sup>3</sup> (g água·(m<sup>2</sup>·dia)<sup>-1</sup>)</b>
Amido	2,823 ± 0,211
PCL	0,176 ± 0,030
PCL-ST	0,145 ± 0,026
PCL-A	0,156 ± 0,046
PLA	0,172 ± 0,041
PLA-ST	0,146 ± 0,009
PLA-A	0,138 ± 0,003
PELBD	0,005 ± 0,000
PELBD-ST	0,005 ± 0,000
PELBD-A	0,006 ± 0,000

Fonte: O autor.

Alves et al. (2000) encontraram valores de TPVA de 0,002 g água·(m<sup>2</sup>·dia)<sup>-1</sup> para potes de polipropileno e 0,017 g água·(m<sup>2</sup>·dia)<sup>-1</sup> para potes de PET (30 °C com 80% de UR) utilizados para embalagem de café.

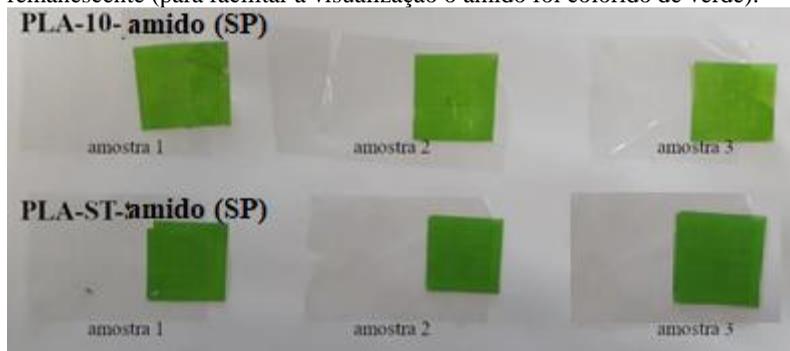
Estes valores são similares aos encontrados para os filmes multicamadas de PELBD, porém bem inferiores aos encontrados para os filmes multicamadas de PCL e PLA.

#### 4.3 AVALIAÇÃO DA ADIÇÃO DO SORBATO DE POTÁSSIO AOS FILMES MULTICAMADAS

A partir das análises anteriores o filme multicamada de PLA tratado com plasma por 10 min foi escolhido como a melhor condição de adesão, sendo assim o SP foi adicionado como aditivo nos filmes de amido e sua migração foi analisada.

Ao adicionar SP nos filmes de amido este influenciou na adesão aos filmes de PLA (PLA-ST-SP) (Figura 25), houve a tentativa de realização de delaminação dos multicamadas PLA-ST com filme de amido adicionado de SP e não houve mínima delaminação para que o teste fosse realizado, demonstrando que a adição do SP influenciou na adesão, isso pode ser associado a carga existente na molécula de SP (fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>K).

Figura 25. Resultados do teste da fita para os filmes multicamadas com PLA e amido adicionado de sorbato de potássio. Esquerda: fita adesiva com a camada de amido removida; direita: filme multicamada com a camada de amido remanescente (para facilitar a visualização o amido foi colorido de verde).

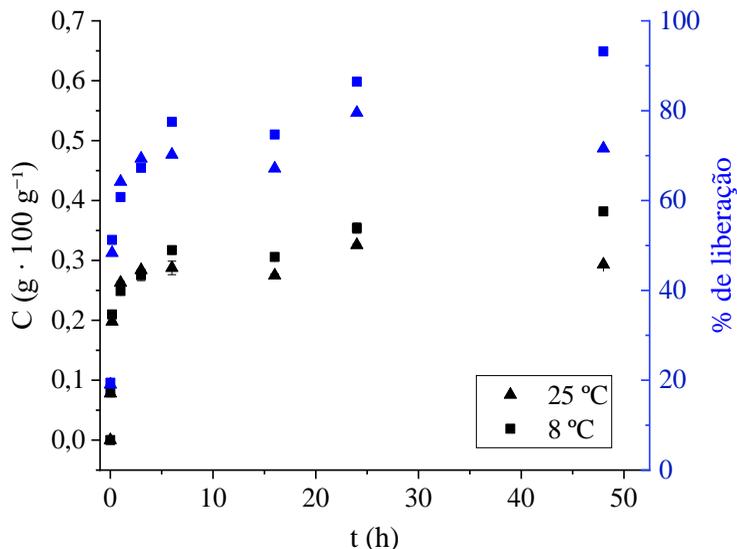


Fonte: O autor.

Os filmes multicamadas contendo SP foram classificados como 5B (ótima adesão) no teste da fita, visto que nenhuma das amostras apresentou descolamento do filme de amido Figura 25. Este resultado mostra que a adição de SP aos filmes de amido aumentou consideravelmente a adesão ao filme de PLA mesmo sem tratamento plasma, e concorda com o observado na tentativa do teste de delaminação. Uma explicação para este aumento na adesão pode ser a adição de cargas ao amido, promovida pelas moléculas de SP, aumentando a interação com o filme de PLA.

A migração do SP de filmes multicamadas PLA-amido foi avaliada pela migração em ágar, simulando um alimento semissólido, e os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 26 e 27.

Figura 26. Variação da concentração e % de liberação de SP em ágar de filmes multicamadas –PLA-10-amido, ao longo do tempo.



Fonte: O autor.

A difusão do SP para o ágar foi rápida nas primeiras 6 horas de contato dos filmes multicamadas (PLA-10-amido) com o ágar (Figura 26). Quando os filmes multicamadas ativos foram mantidos a 25 °C, 70,2% do sorbato de potássio contido na matriz do filme foi liberado após 6 h, chegando a 79,5% após 24 h. O perfil de liberação do sorbato de potássio nos filmes multicamadas mantidos a 8 °C foi semelhante nas primeiras 6 horas, sendo liberados 77,5 % do aditivo o gel de ágar, aumentando até 96,2% após 48h. Assim, os resultados obtidos mostraram que os filmes multicamadas de PLA-amido liberaram o agente ativo da matriz polimérica para o alimento semissólido, indicando que o conservante pode ser adicionado ao filme e não diretamente ao alimento. Os filmes mantidos a 8 °C facilitaram a migração do SP em maior quantidade do que os filmes mantidos a 25 °C.

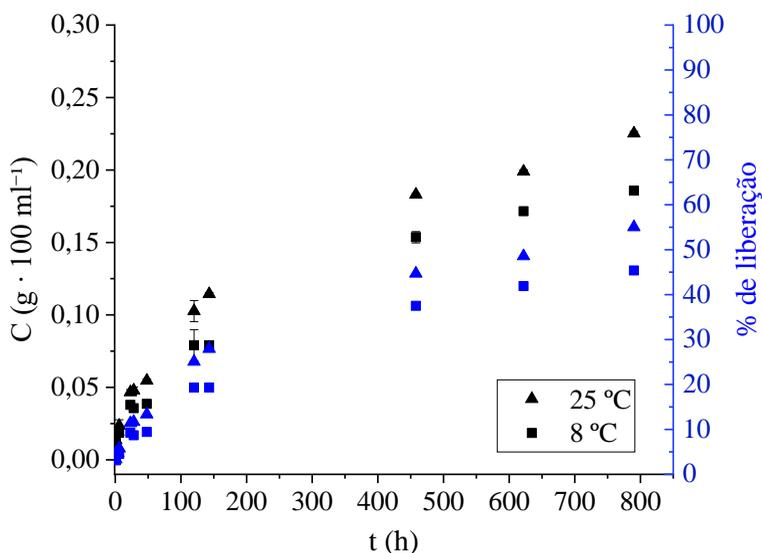
Porém, deve-se atentar ao fato que a concentração de SP no ágar foi bastante elevada, sendo superior ao limite permitido por legislação ( RDC nº 64 de setembro de 2008) para adição em alimentos (0,1 g de SP por 100 g ou 100 ml de alimento) (ANVISA, 2008).

Filmes ativos de amido de milho com SP foram testados por LÓPEZ et al. (2013) que observaram que 80% do sorbato de potássio

contido na matriz do filme foi liberado para o gel de ágar após 36 h, chegando a 91% após 60 h.

A estabilização da difusão do SP em curto período de tempo também foi observada por Barzegar et al. (2014). Os autores observaram que a partir de 10h de contato de filmes de amido com nanocompósitos de argila adicionado de SP, já havia estabilizado a difusão do SP do filme para o gel.

Figura 27. Variação da concentração e % de liberação de SP em etanol (simulador de alimento gorduroso) de filmes monocamada de amido.



Fonte: O autor.

A avaliação dos resultados obtidos para os ensaios de liberação utilizando etanol como simulador de alimentos gordurosos, notou-se que a liberação do SP para o etanol (Figura 27) foi bem mais lenta que para o gel de ágar (Figura 26). Após 458 h de ensaio (mais de 19 dias), a porcentagem liberada ainda não havia estabilizado, chegando a 44,7 e 37,5% do SP liberado a 25 e 8 °C, respectivamente. Considerando alimentos de origem láctea, como o queijo Mussarela e minas frescal que costumam ter três meses e um mês validade, respectivamente, o uso dessa embalagem seria interessante, já que a liberação do conservante é lenta

em alimentos gordurosos. Este resultado pode ser relacionado com a afinidade do emigrante (SP) com o fluido simulante, já que a solubilidade do SP é maior em água do que em etanol (solubilidade em água 58,2% (p/v) e 6,5% (p/v) em etanol, ambos a 20 °C, dados pelo fornecedor). Após mais de 1 mês 45 e 55% de SP haviam migrado para a solução de etanol mantida a 8 e 25 °C respectivamente.

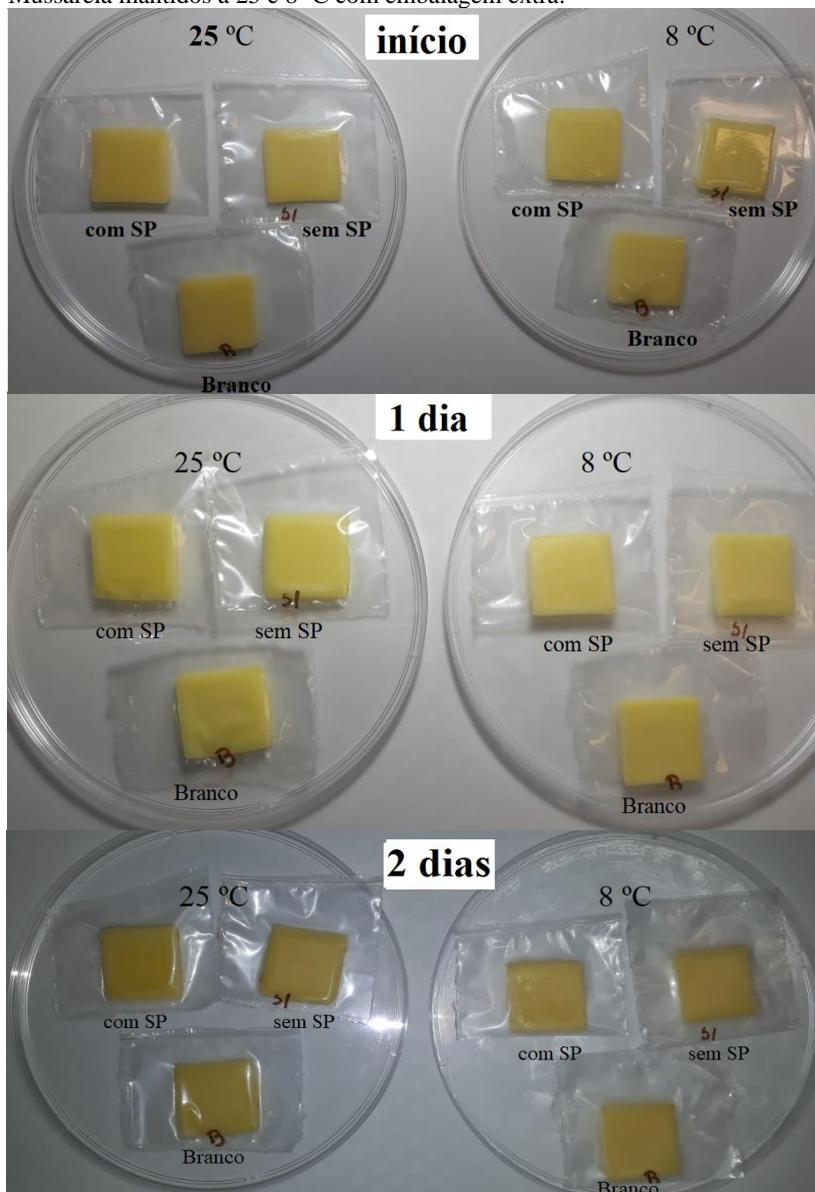
Em outros trabalhos, substâncias como polifenol de chá verde e extrato de alecrim contidos em filmes de amido de mandioca, que têm maior solubilidade em etanol 95% que em água, apresentaram uma migração mais lenta em etanol quando comparado ao gel de ágar. Como os compostos estão aprisionados na matriz polimérica, o fenômeno de migração do composto de filmes hidrofílicos para o fluido simulador de alimentos é acentuado na presença de uma certa quantidade de água suficiente para promover intumescimento e relaxamento da matriz polimérica, permitindo maior difusão do composto ativo (LIU et al., 2017; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017).

Ashwar et al. (2015) adicionaram ácido ascórbico em filmes de amido de arroz e observaram que a liberação do ácido em água é mais rápido do que em etanol (95%), levando 180 min para estabilizar a quantidade liberada do ácido em etanol (95%) e menos de 120 min para água.

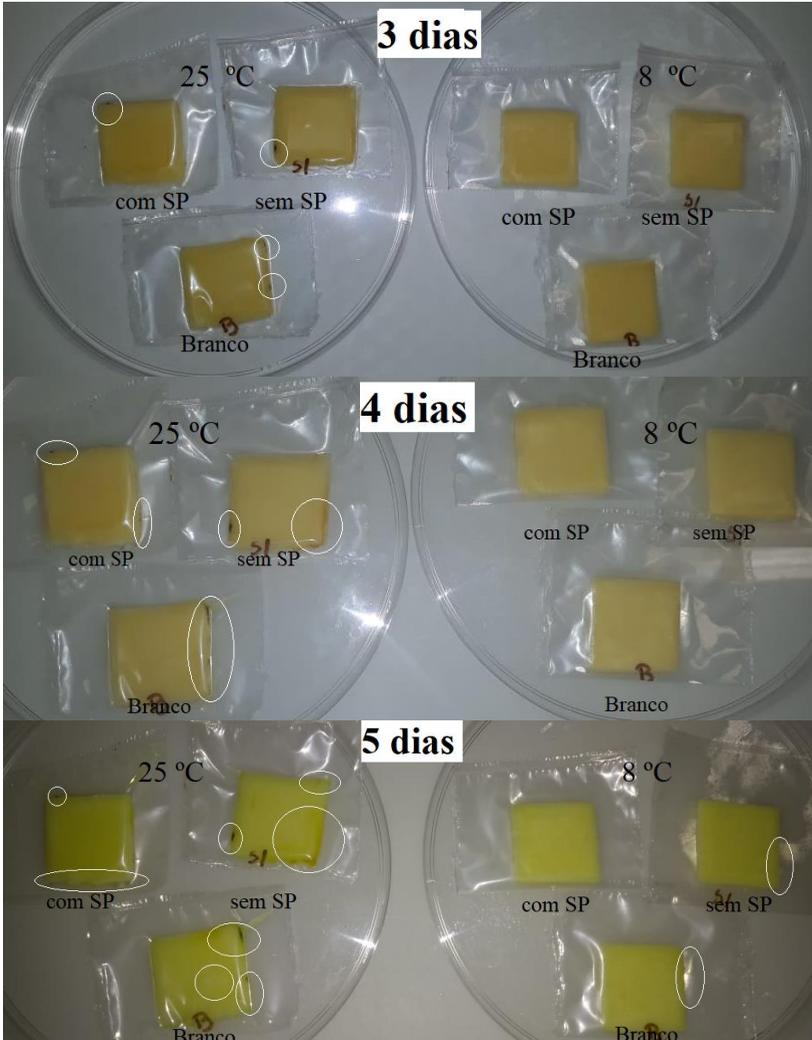
Barzegar et al. (2014) observaram também que para os filmes de amido com nanocompósitos de argila adicionado de SP mantidos a 10 °C a migração para ágar foi mais lenta que a 25 °C, o que também foi observado neste trabalho quando migrado para etanol 95% (v/v), que em temperaturas menores a migração do SP foi mais lenta do que para maiores temperaturas de armazenamento.

A capacidade antimicrobiana dos filmes com sorbato de potássio foi avaliada qualitativamente utilizando amostras de queijo Mussarela. Na Figura 28 são mostradas as modificações ocorridas nas amostras de queijo Mussarela mantidos a 25 e 8 °C por 16 dias, sobrepostos com quadrados de embalagens multicamadas PLA-10-amido com SP e sem SP na camada de amido. As amostras com os filmes sobrepostos foram embaladas com um filme comercial para evitar o ressecamento do queijo, já que não foi possível produzir filmes multicamadas com tamanho suficiente para envolver toda a amostra de queijo.

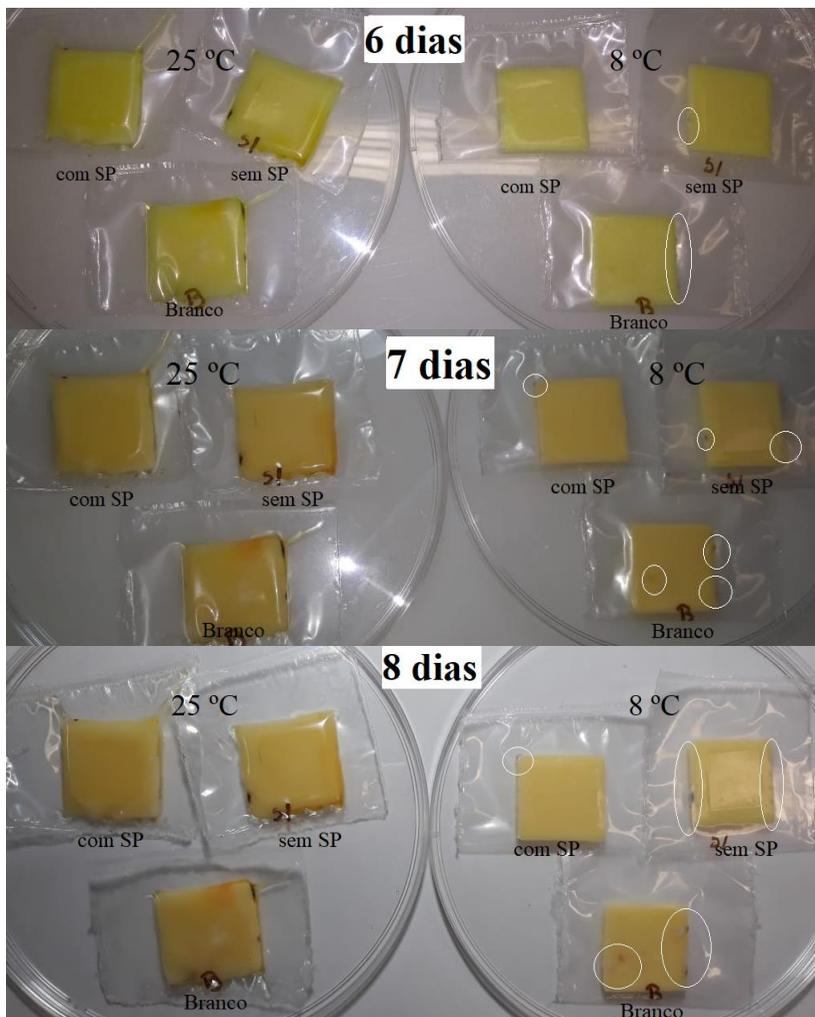
Figura 28. Avaliação visual da conservação proporcionada pelo SP em queijo Mussarela mantidos a 25 e 8 °C com embalagem extra.



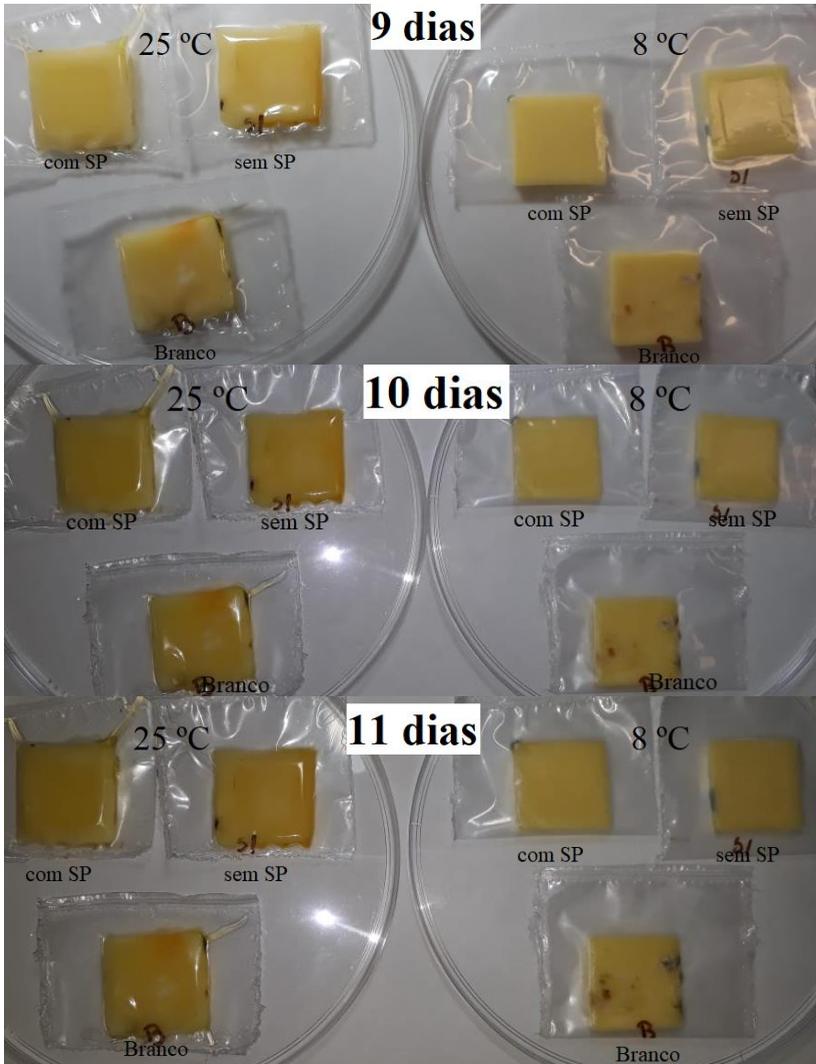
Continua na página seguinte.



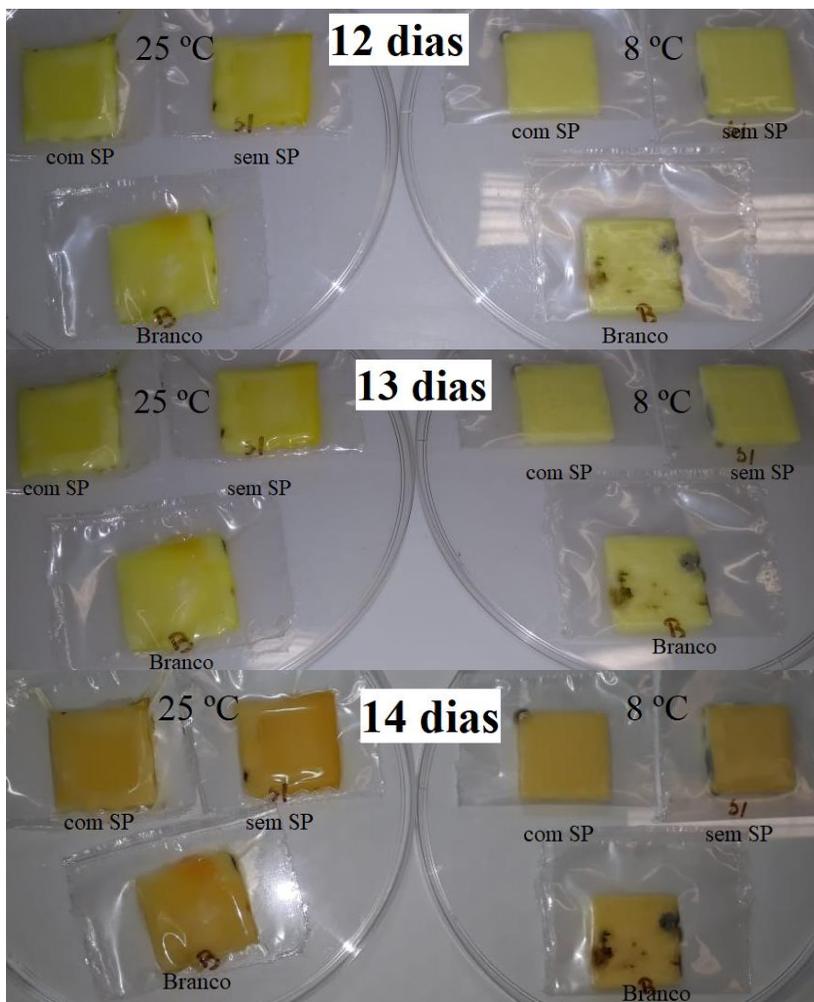
Continua na página seguinte.



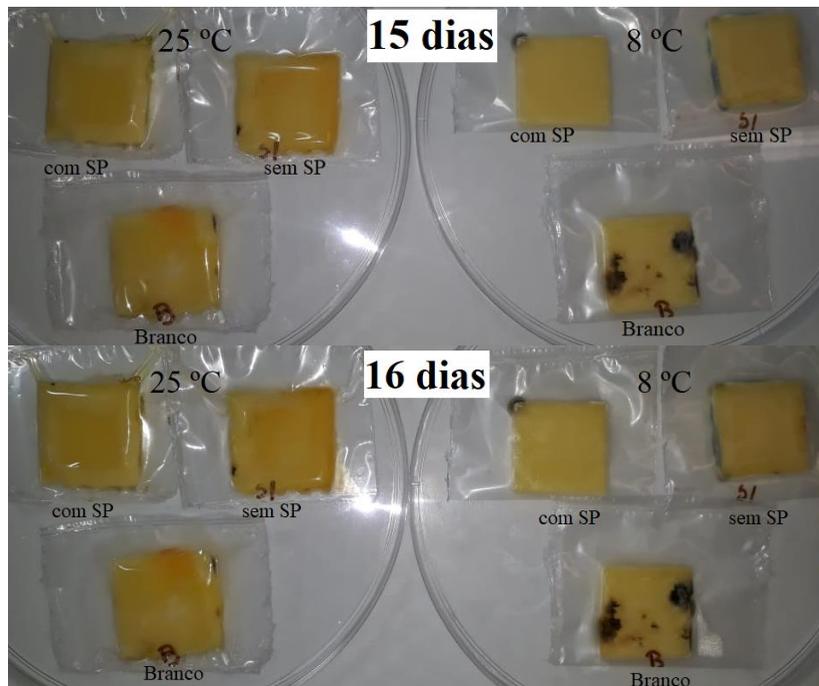
Continua na página seguinte.



Continua na página seguinte.



Continua na página seguinte.



Fonte: O autor.

Nenhuma modificação foi perceptível nas amostras de queijo (Figura 28) até 48 h de armazenamento. Os primeiros indícios de bolores e leveduras apareceram em todas as amostras mantidas a 25 °C decorridas 72 h, como demonstrado na Figura 28 circulados em branco, sendo que nas amostras com filmes multicamadas a quantidade foi menor que no branco (sem filme multicamadas). Com o passar das horas o aumento de bolores e leveduras nos queijos mantidos a 25 °C ficou evidente. Após 5 dias, observou-se maior quantidade de bolores e leveduras na amostra com filme multicamada com SP, em relação ao filme sem SP, demonstrando a atividade conservante do SP, porém nesta temperatura de armazenamento essa diferença ficou pouco evidente enquanto que a 8 °C ficou mais evidente.

Os primeiros bolores verdes começaram a ser visíveis após 5 dias nas amostras de queijo mantidos a 8 °C, e apenas nas amostras branco e sem SP, evidenciando a ação conservante do SP adicionado ao filme de amido. Na amostra contendo SP, a primeira evidência de bolores verdes foi após 7 dias. O efeito do SP ficou ainda mais evidente após 8 dias de armazenamento, em que nas amostras sem SP a deterioração foi maior

que na amostra com SP. Ficou visível também que a 8 °C as amostras de queijo sem o filme multicamadas sobreposto tiveram maior quantidade de bolores, provavelmente devido a maior área de contato com o oxigênio.

Ficou evidente a deterioração acelerada do queijo a 25 °C. A partir de 4 dias, as amostras de queijo mantidas a 25 °C começaram a liberar gordura ou um líquido amarelo/avermelhado, provavelmente devido a temperatura ser próxima a temperatura de fusão do queijo e a ação de bactérias. Isto modificou bastante a coloração do queijo e, portanto, as imagens (Figura 28) podem ser interpretadas equivocadamente, fazendo parecer que as amostras de queijo mantidas a 25 °C tivessem menor deterioração que as mantidas a 8 °C.

Levando-se em consideração os resultados de migração em simulador de alimento gorduroso (etanol) que mostraram que a migração do SP do filme multicamadas para o alimento gorduroso é lenta, o resultado do teste de atividade antimicrobiana confirma a migração de SP para o alimento. Para as amostras de queijo mantidas a 8 °C, ficou mais evidente essa atividade conservante, já que a temperatura atuou conjuntamente com o SP na conservação, oferecendo tempo maior para que o SP migrasse para o queijo antes que os bolores e leveduras se desenvolvessem em grandes proporções.

López et al. (2013) avaliaram a concentração inibitória de SP contidos em filme de amido de milho para utilização como embalagem de queijo comercial armazenados a 20 °C e observaram que após 6 dias a concentração mínima inibitória foi de 6% em relação a quantidade de amido, sendo perceptível a formação de mofo nas amostras com concentrações menores de SP e no branco.

Após 16 dias de armazenamento das amostras de queijo a 8 °C (final do experimento), o filme multicamadas contendo SP foi removido e analisando quanto a quantidade remanescente de SP na camada de amido. Observou-se que restaram apenas 9,37 % do SP adicionado ao filme de amido após 16 dias em contato com a amostra de queijo, comprovando que houve liberação do SP para o alimento. O mesmo não foi feito com a amostra mantida a 25 °C porque devido ao estado de decomposição do queijo não foi possível separar do filme.

Os resultados mostraram que a temperatura influencia na deterioração do queijo, na velocidade de migração do SP e que a adição de SP nos filmes mostrou-se uma alternativa viável na inibição do crescimento de bolores e leveduras quando associado a temperatura, retardando este crescimento e aumentando o tempo de prateleira do queijo Mussarela.



## 5 CONCLUSÃO

O tratamento com plasma frio, a pressão atmosférica, utilizando ar atmosférico como gás, alterou significativamente a superfície dos polímeros, promovendo diminuição do ângulo de contato e aumento da rugosidade da superfície. Como consequência, conseguiu-se aumentar a adesão dos filmes de policaprolactona (PCL) e poli(ácido láctico) (PLA) a filmes de amido.

Foram obtidos filmes de PLA e PCL sobrepostos por filmes amido, formando filmes multicamada com boa adesão entre eles. Também foi preparado um filme multicamadas de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e amido, para comparação.

Os filmes de PLA, PCL e PELBD multicamadas com amido apresentaram maior adesão quanto tratados com plasma. Os resultados observados foram justificados pelo incremento na rugosidade dos filmes tratados e na diminuição do ângulo de contato com água, que foi de quase 70% para a PCL e 35% para o PLA, aumentando a molhabilidade e o caráter hidrofílico da superfície dos polímeros. A maior adesão foi obtida para o filme preparado com PLA utilizando 10 minutos de tratamento plasma.

O aumento da adesão entre as camadas do filme multicamadas foi comprovado pelos testes de resistência à delaminação, que mostrou aumento de até 212% da força necessária para delaminar o filme multicamadas de PLA-1 (1 min de tratamento plasma) comparada a força necessária para delaminar o PLA-ST (sem tratamento); e pelo teste de fita, que mostrou qualitativamente que o tratamento aumenta a adesão dos filmes de amido a filmes de PCL, PLA e PELBD.

Quanto às propriedades mecânicas e de barreira foram equivalentes as propriedades dos filmes de PLA e PCL monocamadas, demonstrando que os filmes multicamadas melhoram as propriedades de barreira ao vapor d'água e de tração se comparado aos filmes monocamada de amido.

Utilizando a mesma frequência e potência de plasma para os polímeros biodegradáveis e para o PELBD concluiu-se que a adesão do amido aos biodegradáveis foi muito melhor que para o polímero comercial PELBD, usualmente utilizado em embalagens para alimentos.

Foi possível incorporar o aditivo conservante sorbato de potássio (SP) a camada de amido dos filmes multicamadas obtidos. Observou-se que a adição de SP aos filmes multicamadas de PLA e amido aumentou a adesão entre as camadas do filme. O SP adicionado ao filme multicamadas de PLA-10 com amido apresentou elevada e rápida

migração para o simulante de alimento semissólido (gel de água) e a temperatura praticamente não influenciou na migração. Utilizando um simulante de alimento gorduroso (etanol), a liberação do SP dos filmes para o etanol foi lenta, sendo inferior a 50% de liberação após 19 dias de ensaio. A temperatura influenciou a migração, sendo mais rápida a 25 °C que a 8 °C. Testes qualitativos de atividade antimicrobiana dos filmes multicamadas adicionados de SP em amostras de queijo mostraram o caráter inibitório do crescimento de bolores e leveduras do filme.

Enfim, a tecnologia de plasma frio se mostrou como uma ferramenta eficaz para aumento da adesão entre polímeros com diferente afinidade com água, como por exemplo entre PCL/PLA e amido, facilitando a produção de filmes multicamadas. Os filmes multicamadas obtidos neste trabalho são interessantes por agregar propriedades de barreira ao vapor de água e resistência mecânica aos filmes de amido, sem perder sua biodegradabilidade. Assim, foi mostrada a possibilidade de combinar materiais de forma a melhorar as suas propriedades visando à aplicação em embalagens de alimentos, e ainda incorporar aditivos obtendo filmes multicamadas ativos.

## 6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Produzir embalagens, através da construção de um reator maior, e avaliar.
  - Avaliar a migração de aditivos para os filmes de PCL, PLA e PELBD.
  - Avaliar a adesão dos filmes de amido frente a diferentes aditivos.
  - Obtenção de filmes PCL e PLA mais finos, por *casting*.
-



## REFERÊNCIAS

- ALVES, R. M. V.; MILANEZ, C. R.; PADULA, M. Embalagens alternativas para café solúvel. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, v. 20, n. 2, p. 204-211, Aug. 2000.
- ÁLVAREZ-CHÁVEZ, C. R. et al. Sustainability of bio-based plastics: General comparative analysis and recommendations for improvement. *Journal of Cleaner Production*, v. 23, n. 1, p. 47–56, 2012.
- ANVISA. Resolução RDC No 64-Aprova Regulamento Técnico sobre Atribuição de aditivos e seus limites máximos para alimentos. 2008.
- ANVISA. Resolução-DOU n<sup>o</sup>- 228, de 30 de novembro de 2010. Regulamento técnico MERCOSUL sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. *Diário Oficial da União, Brasília, DF*, v. 1, p. 105, 2010.
- AOAC, Official Methods of Analysis. In: *Sorbic Acid in Wines Spectrophotometric Method*, v.1, p. 229, 1984.
- APPENDINI, P.; HOTCHKISS, J. H. Review of antimicrobial food packaging. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 3, n. 2, p. 113–126, 2002.
- AROLKAR, G. A. et al. The study of air-plasma treatment on corn starch/poly( $\epsilon$ -caprolactone) films. *Polymer Degradation and Stability*, v. 120, p. 262–272, 2015.
- ASHWAR, B. A. et al. Rice starch active packaging films loaded with antioxidants-development and characterization. *Starch/Staerke*, v. 67, n. 3–4, p. 294–302, 2015.
- ASTM. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials 1. U.S. Department of Defense, v. 14, n. July 2000, p. 1–10, 2002.
- ASTM. Standard test methods for rating adhesion by tape test. *Annual Book of ASTM Standards: D3359-17*, p. 1–7, 2009.
- ASTM INTERNATIONAL. ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. *ASTM Standards*, p. 12, 2012.
- AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. Effect of Water on the Oxygen Barrier Properties of Poly (ethylene terephthalate) and Polylactide Films. n. August, 2003.
- AVEROUS, L. et al. Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone. *Polymer*, v. 41, n. 11, p. 4157–4167, 2000.
- BACAKOVA, L. et al. Modulation of cell adhesion, proliferation and differentiation on materials designed for body implants. *Biotechnology Advances*, v. 29, n. 6, p. 739–767, 2011.

BARZEGAR, H. et al. Effect of potassium sorbate on antimicrobial and physical properties of starch-clay nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 110, p. 26–31, 2014.

BELIBI, P. C. et al. A comparative study of some properties of cassava and tree cassava starch films. *Physics Procedia*, v. 55, p. 220–226, 2014.

BENETTO, E. et al. Using atmospheric plasma to design multilayer film from polylactic acid and thermoplastic starch: A screening life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, v. 87, n. 1, p. 953–960, 2015.

BORRELLE, S. B. et al. Opinion: Why we need an international agreement on marine plastic pollution. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 114, n. 38, p. 9994–9997, 2017.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 6, p. 127–139, 2011.

BRODY, A.L.; BUDNY, J.A. Enzymes as active packaging agents. In: ROONEY, M.L. *Active food packaging*. Glasgow: Chapman & Hall, 1995. p. 174-192.

CARMONA, V. B. et al. Properties of a Biodegradable Ternary Blend of Thermoplastic Starch (TPS), Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) (PCL) and Poly(Lactic Acid) (PLA). *Journal of Polymers and the Environment*, v. 23, n. 1, p. 83–89, 2015.

CAROSIO, F. et al. Efficient gas and water vapor barrier properties of thin poly (lactic acid) packaging films: Functionalization with moisture resistant Nafion and clay multilayers. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 19, p. 5459–5466, 2014.

COLTELLI, M. B. et al. Poly (lactic acid) Properties as a Consequence of Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Blending and Acetyl Tributyl Citrate Plasticization. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 5, n. 4, p. 1251–1262, 2007.

CORREA, A. C. et al. Biodegradable blends of urea plasticized thermoplastic starch (UTPS) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL): Morphological, rheological, thermal and mechanical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 167, p. 177–184, 2017.

CUI, N. Y.; BROWN, N. M. D. Modification of the surface properties of a polypropylene (PP) film using an air dielectric barrier discharge plasma. *Applied Surface Science*, v. 189, n. 1–2, p. 31–38, 2002.

DE GEYTER, N. et al. Plasma modification of polylactic acid in a medium pressure DBD. *Surface and Coatings Technology*, v. 204, n. 20, p. 3272–3279, 2010.

DE MORAES, J. O. et al. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. *Journal of Food Engineering*, v. 119, n. 4, p. 800–808, 2013.

DE MORAES, J. O.; MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B. Influence of the simultaneous addition of bentonite and cellulose fibers on the mechanical and barrier properties of starch composite-films. *Food Science and Technology International*, v. 18, n. 1, p. 35–45, 2011.

DE OLIVEIRA, C. R. et al. Use of transient and steady-state methods and AFM technique for investigating the water transfer through starch-based films. *Journal of Food Engineering*, v. 109, n. 1, p. 62–68, 2012.

EMADIAN, S. M.; ONAY, T. T.; DEMIREL, B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. *Waste Management*, v. 59, p. 526–536, 2017.

FEIJOO, L.; VILLANUEVA, P.; GIME, E. Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on a PLA / PCL Blends for Food Packaging Applications. *Macromolecular Symposia*, p. 191–197, 2006.

FELIX, T. Funcionalização físico-química de superfícies poliméricas por plasma frio. Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, p. 71-73, 2017.

FERRI, J. M. et al. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydrate Polymers*, v. 147, p. 60–68, 2016.

FLORES, S. et al. Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. *Food Research International*, v. 40, n. 2, p. 257–265, 2007.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis - Uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 811–816, 2006.

FRANCKE, K. P.; RUDOLPH, R.; MIESSNER, H. Design and Operating Characteristics of a Simple and Reliable DBD Reactor for Use with Atmospheric Air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 23, n. 1, p. 47–57, 2003.

GEYTER, N. DE et al. Surface Modification of Poly- e - Caprolactone with an Atmospheric Pressure Plasma Jet. p. 165–175, 2013.

GONTARD, N. Active packaging. In: SOBRAL, P.J.A.; CHUZEL, G., eds. Workshop sobre biopolímeros. Pirassununga, FZEA, 1997. p. 23-27, 1997.

GÖREN, A. C. et al. HPLC and LC-MS/MS methods for determination of sodium benzoate and potassium sorbate in food and beverages: Performances of local accredited laboratories via proficiency tests in Turkey. *Food Chemistry*, v. 175, p. 273–279, 2015.

HAWARD, M. Plastic pollution of the world's seas and oceans as a contemporary challenge in ocean governance. *Nature Communications*, v. 9, n. 1, p. 667, 2018.

HEO, J.; HONG, J. Effects of CO<sub>2</sub> bubbles on layer-by-layer assembled hybrid thin film. *Chemical Engineering Journal*, v. 303, p. 433–438, 2016.

HORCAS, I. et al. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments*, v. 78, n. 1, 2007.

JACOBS, T. et al. Plasma treatment of polycaprolactone at medium pressure. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 2, p. 543–547, 2011.

JORDÁ-VILAPLANA, A. et al. Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment. *European Polymer Journal*, v. 58, p. 23–33, 2014.

JORGE, N. Embalagens para alimentos. Editora Cultura Acadêmica-Universidade Estadual Paulista (UNESP), São Paulo, p.1-193, 2013.

KHORASANI, M. T.; MIRZADEH, H.; IRANI, S. Plasma surface modification of poly (l-lactic acid) and poly (lactic-co-glycolic acid) films for improvement of nerve cells adhesion. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 77, n. 3, p. 280–287, 2008.

KIM, H. Y.; JANE, J. LIN; LAMSAL, B. Hydroxypropylation improves film properties of high amylose corn starch. *Industrial Crops and Products*, v. 95, p. 175–183, 2017.

KOENIG, M. F.; HUANG, S. J. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. *Polymer*, v. 36, n. 9, p. 1877–1882, 1995.

KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W. From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure and Applied Chemistry*, v. 71, n. 10, 1999.

KOLSKÁ, Z. et al. Plasma activated polymers grafted with cysteamine improving surfaces cytocompatibility. *Polymer Degradation and Stability*, v. 101, n. 1, p. 1–9, 2014.

LABUZA, T.P.; BREENE, W.M. Applications of "active packaging" for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. *Journal of Food Processing and Preservation*, v. 13, n. 1, p. 1-69, 1989.

LAMBERT, S.; WAGNER, M. Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: The road ahead. *Chemical Society Reviews*, v. 46, n. 22, p. 6855–6871, 2017.

LEROUX, F. et al. Polypropylene film chemical and physical modifications by dielectric barrier discharge plasma treatment at atmospheric pressure. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 328, n. 2, p. 412–420, 2008.

LI, H., H. M. A. Comparison of Sorbitol and Glycerol as Plasticizers for Thermoplastic Starch in TPS/PLA Blends. *Journal of Applied Polymer*, v. 119, p. 2439–2448, 2011.

LI, S. et al. Preparation and characterization of acorn starch/poly (lactic acid) composites modified with functionalized vegetable oil derivatives. *Carbohydrate Polymers*, v. 142, p. 250–258, 2016.

LIN, X. et al. Durable superhydrophilic coatings formed for anti-biofouling and oil-water separation. *Journal of Membrane Science*, v. 506, p. 22–30, 2016.

LIU, F. et al. Controlled-release of tea polyphenol from gelatin films incorporated with different ratios of free/nanoencapsulated tea polyphenols into fatty food simulants. *Food Hydrocolloids*, v. 62, p. 212–221, 2017.

LÓPEZ, O. V. et al. Potassium sorbate controlled release from corn starch films. *Materials Science and Engineering C*, v. 33, n. 3, p. 1583–1591, 2013.

MANJU, S. et al. Nucleotide degradation of sodium acetate and potassium sorbate dip treated and vacuum packed Black Pomfret (*Parastromateus niger*) and Pearlscale (*Etroplus suratensis*) during chill storage. *Food Chemistry*, v. 102, n. 3, p. 699–706, 2007.

MARTIN, O.; AVÉROUS, L. Poly (lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, v. 42, n. 14, p. 6209–6219, 2001.

MEHMOOD, T. et al. Study of oxygen plasma pre-treatment of polyester fabric for improved polypyrrole adhesion. *Materials Chemistry and Physics*, v. 143, n. 2, p. 668–675, 2014.

MEIRA, V. C. R. S. Preparação e caracterização de filmes de amido modificado por reticulação, acetilação e com adição de lipídio e celulose bacteriana. Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina, p. 71-73, 2012.

MERIÇER, Ç. et al. Atmospheric plasma assisted PLA/microfibrillated cellulose (MFC) multilayer biocomposite for sustainable barrier application. *Industrial Crops and Products*, v. 93, p. 235–243, 2016.

MISRA, N. N. et al. Nonthermal Plasma Inactivation of Food-Borne Pathogens. *Food Engineering Reviews*, v. 3, n. 3–4, p. 159–170, 2011.

MISRA, N. N. et al. Characterization of a novel cold atmospheric air plasma system for treatment of packaged liquid food products. *American Society of Agricultural and Biological Engineers Annual International Meeting 2012, ASABE 2012*, v. 3, n. 12, p. 2183–2196, 2012.

MOORE, C. J. Synthetic polymers in the marine environment: A rapidly increasing, long-term threat. *Environmental Research*, v. 108, n. 2, p. 131–139, 2008.

MÜLLER, C. M. O.; BORGES, J.; YAMASHITA, F. Open air excavations at deriner dam. *International water power and dam construction*, v. 61, n. 3, p. 18–22, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids*, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, 2009.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Composites of thermoplastic starch and nanoclays produced by extrusion and thermopressing. *Carbohydrate Polymers*, v. 89, n. 2, p. 504–510, 2012.

MULLER, J.; GONZÁLEZ, C.; CHIRALT, A. obtained by compression moulding Poly (lactic acid ( PLA ) and starch bilayer films , containing cinnamaldehyde, obtained by compression moulding. *European Polymer Journal*, 2017.

MÜLLER, P. et al. Interactions, structure and properties in PLA/plasticized starch blends. *Polymer*, v. 103, p. 9–18, 2016.

NINAGO, M. D. et al. Enhancement of thermoplastic starch final properties by blending with poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Carbohydrate Polymers*, v. 134, p. 205–212, 2015.

NOESKE, M. et al. Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: Surface modifications and the relevance for adhesion. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 24, n. 2, p. 171–177, 2004.

OLEYAEI, S. A. et al. Modification of physicochemical and thermal properties of starch films by incorporation of TiO<sub>2</sub>nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 89, p. 256–264, 2016.

OLIVEIRA DE MORAES, J. et al. Conductive drying of starch-fiber films prepared by tape casting: Drying rates and film properties. *LWT - Food Science and Technology*, v. 64, n. 1, p. 356–366, 2015.

ORTEGA-TORO, R. et al. Active bilayer films of thermoplastic starch and polycaprolactone obtained by compression molding. *Carbohydrate Polymers*, v. 127, p. 282–290, 2015.

ORTEGA-TORO, R. et al. Enhancement of interfacial adhesion between starch and grafted poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Carbohydrate Polymers*, v. 147, p. 16–27, 2016.

ORTEGA, F. et al. Active composite starch films containing green synthesized silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, p. 1-22, 2017.

PANKAJ, S. K. et al. Characterization of polylactic acid films for food packaging as affected by dielectric barrier discharge atmospheric plasma. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 21, p. 107–113, 2014.

PANKAJ, S. K.; MISRA, N. N.; CULLEN, P. J. Kinetics of tomato peroxidase inactivation by atmospheric pressure cold plasma based on dielectric barrier discharge. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v. 19, p. 153–157, 2013.

PASCALL, M.A.; HARTE, B.R.; GIACIN, J.R.; GRAY, J.I. Decreasing lipid oxidation in soybean oil by a UV absorber in the packaging material. *Journal of Food Science*, v. 60, n. 5, p. 1116-1119, 1995.

PEÑA, J. et al. Long term degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) films in biologically related fluids. *Polymer Degradation and Stability*, v. 91, n. 7, p. 1424–1432, 2006.

PENETRANTE, B. M. et al. Pulsed corona and dielectric-barrier discharge processing of NO in N<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, v. 68, n. 26, p. 3719–3721, 1996.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D. et al. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food Hydrocolloids*, v. 63, p. 488–495, 2017.

PISKAREV, M. et al. Modification of Surface Properties of Ultrahigh-Molecular - Weight Polyethylene Films by DC Discharge. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 927, n. 1, 2017.

PRAKASH, R. et al. Dielectric Barrier Discharge based Mercury-free plasma UV-lamp for efficient water disinfection. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 1–8, 2017.

REN, Y. et al. Effect of dielectric barrier discharge treatment on surface nanostructure and wettability of polylactic acid (PLA) nonwoven fabrics. *Applied Surface Science*, v. 426, p. 612–621, 2017.

RESISTANCE, P. Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test). *Current*, v. 02, n. Reapproved 2015, p. 3–5, 2001.

REZAEI, F. et al. Surface modification of PET film via a large area atmospheric pressure plasma: An optical analysis of the plasma and surface characterization of the polymer film. *Surface and Coatings Technology*, v. 309, p. 371–381, 2017.

ROONEY, M.L. Active packaging in polymer films. In: ROONEY, M.L. *Active food packaging*. Glasgow: Chapman & Hall, p. 74–110, 1995.

RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ, A. V. et al. Migration kinetics of sorbic acid from polylactic acid and seaweed based films into food simulants. *LWT - Food Science and Technology*, v. 65, p. 630–636, 2016.

SANCHIS, M. R. et al. Surface modification of low density polyethylene (LDPE) film by low pressure O<sub>2</sub> plasma treatment. *European Polymer Journal*, v. 42, n. 7, p. 1558–1568, 2006.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C.; *Embalagens Plásticas Flexíveis - Principais Polímeros e Avaliação de Propriedades*. 1. Ed. Campinas: CETEA/ITAL, p. 267, 2002.

SASAKI, Y. F. et al. The comet assay with 8 mouse organs: Results with 39 currently used food additives. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v. 519, n. 1–2, p. 103–119, 2002.

SCHEIBE, A. S.; DE MORAES, J. O.; LAURINDO, J. B. Production and characterization of bags from biocomposite films of starch-vegetal fibers prepared by tape casting. *Journal of Food Process Engineering*, v. 37, n. 5, p. 482–492, 2014.

SCOTT, G.; WILES, D. M. Programmed-Life Plastics from Polyolefins: A New Look at Sustainability. v. 2, n. 3, p. 1–8, 2001.

SHI, J. et al. The Innovation Research of Biodegradable Polymers for Sustainable Packaging. *DEStech Transactions on Environment, Energy and Earth Science*, v. 0, 2016.

SIRACUSA, V.; DALLA, M. Biodegradable polymers for food packaging : a review. *Trends in Food Science & Technology*, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.

SMITH, J.; ADAMS, I.; JI, H.-F. Mechanism of Ampicillin Degradation by Non-Thermal Plasma Treatment with FE-DBD. *Plasma*, v. 1, n. 1, p. 1, 2017.

SONG, A. Y. et al. Cold Oxygen Plasma Treatments for the Improvement of the Physicochemical and Biodegradable Properties of Polylactic Acid Films for Food Packaging. *Journal of Food Science*, v. 81, n. 1, p. 86–96, 2016.

SOUTH, Y. A. R & I Consulting International. v. 121, p. 113–121, 1997.

SOUZA, F. C. B. Incorporação de alfa-bisabolol em membranas de Policaprolactona e de quitosana complexada com goma guar. Dissertação apresentada à faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Campinas, p. 23-26, 2014.

SUN, Y. et al. Preparation and properties of thermoplastic poly(caprolactone) composites containing high amount of esterified starch without plasticizer. *Carbohydrate Polymers*, v. 139, p. 28–34, 2016.

SUNTORNOND, R.; AN, J.; CHUA, C. K. Effect of gas plasma on polycaprolactone (PCL) membrane wettability and collagen type i immobilized for enhancing cell proliferation. *Materials Letters*, v. 171, p. 293–296, 2016.

TEIXEIRA, E. DE M. et al. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). *Industrial Crops and Products*, v. 37, n. 1, p. 61–68, 2012.

TEIXEIRA, F. G. et al. Determinação da resistência da adesão da camada de metalização de filmes metalizados. *Anais do nono Congresso Brasileiro de Polímeros. Anais...Campina Grande, Paraíba, Brasil.: 2007*

TERAOKA, F.; NAKAGAWA, M.; HARA, M. Surface modification of poly (L-lactide) by atmospheric pressure plasma treatment and cell response. *Dental materials journal*, v. 25, n. 3, p. 560–565, 2006.

TEUMAC, F.N. The history of oxygen scavenger bottle closures. In: ROONEY, M.L. *Active food packaging*. Glasgow: Chapman & Hall, p. 193-202, 1995.

THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, v. 14, n. 3, p. 71–78, 2003.

UK, H. et al. Contribution of power on cell adhesion using atmospheric dielectric barrier discharge ( DBD ) plasma system. v. 9, p. 219–223, 2009.

VAN SOEST, J. J. G.; BENES, K.; DE WIT, D. The influence of acid hydrolysis of potato starch on the stress-strain properties of thermoplastic starch. *Starch/Staerke*, v. 47, n. Copyright (C) 2014 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p. 429–434, 1995.

VERGNE, C. et al. Modifications of the Poly(lactic Acid) Surface Properties by DBD Plasma Treatment at Atmospheric Pressure. *Journal of Engineering Materials and Technology*, v. 133, n. 3, p. 030903, 2011.

WIRIA, F. E. et al. Improving surface quality of polyethylene terephthalate film for large area flexible electronic applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 20, n. 7, p. 1895–1902, 2016.

WOODRUFF, M. A.; HUTMACHER, D. W. The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 35, n. 10, p. 1217–1256, 2010.

WU, X. et al. Influence of the Processing Conditions on the Mechanical Properties of Chitin Whisker Reinforced Poly(caprolactone) Nanocomposites. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, v. 1, n. 3, p. 341–350, 2007.

XIE, J.; HUNG, Y. C. UV-A activated TiO<sub>2</sub> embedded biodegradable polymer film for antimicrobial food packaging application. *Lwt*, v. 96, n. March, p. 307–314, 2018.

YÁÑEZ-PACIOS, A. J.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M. Surface modification and improved adhesion of wood-plastic composites (WPCs) made with different polymers by treatment with atmospheric pressure rotating plasma jet. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 77, n. June, p. 204–213, 2017.

YANG, L. et al. Applied Surface Science Surface modification of a biomedical polyethylene terephthalate (PET) by air plasma. v. 255, p. 4446–4451, 2009.

YILDIRIM, E. D. et al. Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma on the Attachment and Proliferation of Osteoblasts Cultured over Poly ( $\epsilon$ -caprolactone ) Scaffolds. p. 58–66, 2008.

ZAGORY, D. Ethylene-removing packaging. In: ROONEY, M.L. *Active food packaging*. Glasgow: Chapman & Hall, p. 38-54, 1995.

ZAGORY, D.; KADER, A. A. Modified atmosphere packaging of fresh produce. *Food Technology*, p.290-332, 1988.

ZHAO, Y. et al. Development of antimicrobial films based on cassava starch, chitosan and gallic acid using subcritical water

technology. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 137, n. March, p. 101–110, 2018.

ZUO, Y. et al. Preparation and characterization of dry method esterified starch/polylactic acid composite materials. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 64, p. 174–180, 2014.

