



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Gabriel Coelho Leandro

**PRODUÇÃO DE FILMES BICAMADA DE POLIETILENO E
POLI(VINIL ÁLCOOL) CONTENDO UM INDICADOR COLORIMÉTRICO PELO
USO DE PLASMA FRIO**

Florianópolis

2024

GABRIEL COELHO LEANDRO

**PRODUÇÃO DE FILMES BICAMADA DE POLIETILENO E
POLI(VINIL ÁLCOOL) CONTENDO UM INDICADOR COLORIMÉTRICO PELO
USO DE PLASMA FRIO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal
de Santa Catarina como requisito para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Germán Ayala Valencia
Coorientadores: Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar
Carciofi
Dra. Denise Adamoli Laroque

Florianópolis

2024

Ficha de identificação da obra

Leandro, Gabriel

PRODUÇÃO DE FILMES BICAMADA DE POLIETILENO E POLI(VINIL
ÁLCOOL) CONTENDO UM INDICADOR COLORIMÉTRICO PELO USO DE
PLASMA FRIO / Gabriel Leandro ; orientador, Germán
Valencia, coorientador, Bruno Carciofi, coorientadora,
Denise Laroque, 2024.

118 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Alimentos, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. antocianinas. 3. plasma
frio. 4. embalagem inteligente. 5. pigmento natural. I.
Valencia, Germán. II. Carciofi, Bruno. III. Laroque,
Denise IV. Universidade Federal de Santa Catarina.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. V.
Título.

Gabriel Coelho Leandro

**PRODUÇÃO DE FILMES BICAMADA DE POLIETILENO E POLI(VINIL
ÁLCOOL) CONTENDO UM INDICADOR COLORIMÉTRICO PELO USO DE
PLASMA FRIO**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Germán Ayala Valencia - Presidente - UFSC

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo - Membro Externo - UFSC

Prof^a. Dr^a. Jéssica de Matos Fonseca - Membro Interno - PPGEAL

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia de Alimentos.

Prof^a. Dra. Jaciane Lutz Ienczak
Coordenadora do Programa

Prof. Dr. Germán Ayala Valência
Orientador

Florianópolis, 2024

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Joceline Coelho, por sempre me apoiar nas minhas escolhas.

Aos meus amigos Felipe, Luiz Filipe, Leonardo e Guilherme pelas conversas diárias e momentos de descontração.

Ao meu orientador, Gérman Ayala Valencia, por me auxiliar e apoiar desde quando eu era aluno de iniciação científica.

Aos meus coorientadores, Bruno Augusto Mattar Carciofi e Denise Adamoli Laroque pelas conversas e ideias.

A todos os colegas do PROFI pelos ensinamentos, conversas e cafés.

A todos os professores que já tive até hoje.

À UFSC e ao PPGEAL pela oportunidade de estudo.

À FAPESC pela bolsa de estudos.

RESUMO

Embalagens inteligentes são um tipo especial de embalagem que são capazes de fornecer informações extras sobre um produto ao consumidor. Os indicadores de frescor, em específico podem ser confeccionados com corantes sintéticos ou naturais que possuam a capacidade de mudar de cor dependendo do pH que estão inseridos ou ao entrar em contato com compostos voláteis. Os estudos presentes na literatura produziram somente indicadores como filmes que devem ser aderidos a embalagens convencionais por meio de adesivos. Além disso, o uso preferencial de corantes naturais é inviabilizado devido à baixa estabilidade desses frente a luz, oxigênio e calor. Dessa forma, este estudo tem como objetivo desenvolver uma embalagem de polietileno linear de baixa densidade (PEBD) contendo um indicador de frescor baseado em álcool polivinílico (PVA) e biohíbridos (BH) à base de Laponita (Lap) e antocianinas (ACNs) utilizando plasma atmosférico frio (PF). O PEBD foi tratado com PF entre 0 e 300 s, o que resultou num aumento da energia superficial, principalmente do seu componente polar, sem melhora adicional após 120 s. Isto foi atribuído à formação de grupos polares na superfície do PEBD. Não foram observadas alterações nas propriedades mecânicas e na permeabilidade ao vapor de água. O indicador de frescor apresentou melhores propriedades quando sua solução fora acidificada após adição de BH devido ao potencial zeta mais negativo e menor tamanho de partícula do BH no meio básico, resultando em indicadores mais homogêneos. Os indicadores elaborados com BH apresentaram melhor estabilidade de cor quando comparados aos indicadores elaborados com extrato de antocianina. Os indicadores de frescor com BH ainda apresentavam cor após 8 semanas de exposição à luz, enquanto os com extrato estavam completamente degradados após 3 semanas. Os indicadores de frescor apresentaram resposta de cor quando expostos a gás amônia, passando de roxo para azul e finalmente verde, e aos gases liberados de um líquido simulante de carne estragada (0,03% NH_3), mudando de roxo para azul. Variação de cor semelhante foi observada quando o indicador foi aplicado para monitorar sem contato direto o frescor do camarão, mudando de roxo para azul quando o pH do camarão atingiu pH 7,6. Assim, filmes bicamadas de PEBD/PVA e BH produzidos por PF têm potenciais aplicações em embalagens de alimentos.

Palavras-chave: Pigmento natural, estabilidade de antocianina, embalagem inteligente, plasma não térmico,

ABSTRACT

Smart packaging is a special type of packaging that can provide extra information about a product to the consumer. Freshness indicators, in particular, can be made with synthetic or natural dyes that have the ability to change color depending on the pH they are inserted into or when they come into contact with volatile compounds. The studies present in the literature have only produced indicators as films that must be adhered to conventional packaging by means of adhesives. In addition, the preferential use of natural dyes is unfeasible due to their low stability in the face of light, oxygen, and heat. Therefore, this study aims to develop a packaging based on linear low-density polyethylene (LLDPE) containing a freshness indicator made of polyvinyl alcohol (PVA) and biohybrids (BH) based on Laponite (Lap) and anthocyanins (ACNs) using cold atmospheric plasma (CAP). The LLDPE was treated with CAP between 0 and 300 s, which resulted in an increase in surface energy, mainly in its polar component, with no additional improvement after 120 s. This was attributed to the formation of polar groups on the surface of the LLDPE. No changes were observed in the mechanical properties and water vapor permeability. The freshness indicator showed better properties when its solution was acidified after the addition of BH due to the more negative zeta potential and smaller particle size of the BH in the basic medium, resulting in more homogeneous indicators. The indicators made with BH showed better color stability when compared to the indicators made with anthocyanin extract. The freshness indicators with BH still had color after 8 weeks of light exposure, while those with extract were completely degraded after 3 weeks. The freshness indicators showed a color response when exposed to ammonia gas, changing from purple to blue and finally green, and to the gases released from a spoiled meat simulant liquid (0.03% NH₃), changing from purple to blue. A similar color variation was observed when the indicator was applied to monitor the freshness of shrimp without direct contact, changing from purple to blue when the pH of the shrimp reached pH 7.6. Thus, bilayer films of LLDPE/PVA and BH produced by CAP have potential applications in food packaging.

Keywords: Natural pigment, anthocyanin stability, smart packaging, non-thermal plasma.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Valor bruto da produção de embalagens por setor no Brasil	22
Figura 2 – Empregos formais por setor da indústria de embalagens brasileira.....	23
Figura 3 – Homopolimerização do etileno	24
Figura 4 – Exemplos de portadores de dados.....	25
Figura 5 – Indicador tempo-temperatura em embalagem de macarrão do tipo <i>cup noodles</i>	29
Figura 6 – Indicador de frescor a base de azul de bromofenol em embalagem com goiabas.....	32
Figura 7 – Indicador de frescor contendo vermelho de metila e azul de bromotimol em testes com peito de frango	34
Figura 8 – Indicador de frescor em formato de “barra de progresso” em testes com bacalhau.....	35
Figura 9 – Diferentes estruturas moleculares das antocianinas e suas cores em diferentes pH quando extraídas de jambolão (<i>Syzygium cumini</i>).....	37
Figura 10 – Resposta colorimétrica de antocianinas de diferentes fontes quando expostas a diferentes pH.....	39
Figura 11 – Degradação colorimétrica de filmes de PVA/quitosana após 336 h de exposição à luz.....	40
Figura 12 – Coloração do biohíbrido com antocianinas da casca de berinjela em diferentes pH.....	40
Figura 13 – Esquemática das camadas de uma embalagem do tipo Tetra Pak®	44
Figura 14 – Exemplo de embalagem multicamada laminada.....	45
Figura 15 – Processo de formação de plasma frio com campo eletromagnético	48
Figura 16 – Diferentes tipos de reatores para a formação de plasma frio	49
Figura 17 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X de PEBD tratado por plasma frio.....	51
Figura 18 – Esquemática da funcionalização de filmes de zeína com o tratamento por plasma frio	65
Figura 19 – Fonte e reato do tipo DBD utilizados	70
Figura 20 – Espectro de FTIR e energia superficial do PEBD após tratamento com plasma frio por até 300 s.....	79

Figura 21 – Cor, potencial zeta e tamanho de partícula do biohíbrido em diferentes pH	83
Figura 22 – Soluções formadoras de filme e suas curvas de fluxo em 20, 30 e 40 °C	85
Figura 23 – Filmes indicadores secos.....	87
Figura 24 – Espectro de FTIR e difratograma de raios-X dos filmes bicamada	88
Figura 25 – Resposta colorimétrica dos filmes e sua variação de cor quando expostos a NH ₃ 30 e 0,03 %	92
Figura 26 – Variação colorimétrica dos filmes bicamada durante o armazenamento com exposição à luz por 8 semanas.....	93
Figura 27 – Variação colorimétrica dos filmes bicamada AA e o pH de camarões durante o armazenamento a 4 °C por 7 dias	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Faixa de pH e cores dos pigmentos indicadores sintéticos mais comuns.	31
Tabela 2 – Propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e energia superficial do PEBD após tratamento com plasma frio.....	81
Tabela 3 – Parâmetros da lei da potência para PVA acidificado e as soluções formadoras de filme contendo biohíbrido em 20, 30 e 40 °C	86
Tabela 4 – Adesividade dos filmes indicadores no PEBD tratado por plasma frio em umidade relativa de 58 %	89

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Exemplos de indicadores tempo-temperatura (TTI) comerciais	28
Quadro 2 – Formulações de indicadores de frescor, alimentos testados e principais análises realizadas.....	41
Quadro 3 – Estudos realizados com plasma frio em diversos polímeros e os principais resultados observados	56

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

2ACN2.7 – Filme contendo extrato de antocianinas com pH final de 4,5 com o dobro da concentração de pigmento que AA e AB

a^* - Índice referente às tonalidades de vermelho a verde

A – Área de troca gasosa da cápsula (m^2)

A_x – Absorbância no comprimento de onda X

AA – Acidificado após a adição de biohíbrido

AB – Acidificado antes da adição de biohíbrido

ABF – Azul de Bromofenol

ABT – Azul de Bromotimol

ACNs – Antocianinas

ACN2.7 – Filme contendo extrato de antocianinas com pH final de 2,7 com a mesma concentração e pigmento de AA e AB

ACN4.5 – Filme contendo extrato de antocianinas com pH final de 4,5 com a mesma concentração e pigmento de AA e AB

AdC – Ângulo de Contato

α – Taxa de perda de massa da cápsula (g/dia)

AnR – Alongamento na Ruptura (%)

ATR – Reflectância Atenuada Total

b^* - Índice referente às tonalidades de amarelo a azul

BH – Biohíbrido

BOPP – Polipropileno Biorientado

CCP – Plasma Capacitivamente Acoplado

d – Distância interplanar (nm)

D – Dispersividade (g/L)

DBD – Descarga de Barreira Dielétrica

DF – Fator de Diluição (adimensional)

ΔE – Variação colorimétrica (adimensional)

ΔP – Diferença de pressão diferença entre a pressão interna e externa do vapor de água (Pa)

EPS – Poliestieno Expandido

ε – Coeficiente de extinção molar ($L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$)

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

γ^t – Energia Superficial Total (mJ/m²)

γ^d – Componente dispersiva da energia superficial (mJ/m²)

γ^p – Componente polar da energia superficial (mJ/m²)

γ_{lv}^d – Componente dispersiva do solvente (mJ/m²)

γ_{lv}^p – Componente polar do solvente (mJ/m²)

$\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento (s⁻¹)

ICP – Plasma Indutivamente Acoplado

IF – Indicador de Frescor

L – Comprimento do caminho ótico (cm)

L^* - Índice de luminosidade

λ – Comprimento de onda (nm)

Lap – Laponita®

m_i – Massa inicial (g)

m_f – Massa final (g)

M_ω – Massa molar (g/mol)

M-Lap – Laponita Acidificada

n – Índice de comportamento do fluido (adimensional) ou ordem de reflexão (adimensional)

NBV-T – Nitrogênio Básico Volátil Total

η – Índice de consistência (Pa sⁿ)

OP – Permeabilidade ao Oxigênio

PCA – Policaprolactona

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL – Polietileno de Baixa Densidade Linear

PET – Polietileno Tereftalato

PF – Plasma Frio

PLA – Políácido Lático

PP – Polipropileno

PS – Poliestireno

PTFE – Politetrafluoretileno

PVC – Policloreto de Vinila

PVA – Polivinil Álcool

RBC – Roxo de Bromocresol

RF – Rádio Frequência

RFID – *Radio Frequency Identification*

RT – Resistência à Tração (MPa)

S – Solubilidade (%)

σ – Tensão de cisalhamento (Pa)

TAC – Antocianinas Monoméricas Totais (mg/L)

TBARS – Ácido Tiobarbitúrico

TTI – *Time-Temperature Indicator*

TU – Teor de umidade (%)

UFC – Unidades Formadoras de Colônia

UR – Umidade Relativa

V – Volume da solução tampão utilizado (L)

VBC – Verde de Bromocresol

VF – Vermelho de Fenol

VM – Vermelho de Metila

W_d – Massa remanescente de biohíbrido no sobrenadante após a secagem (g)

WVP – Permeabilidade ao Vapor de Água

SUMÁRIO

	DIAGRAMA CONCEITUAL DO ESTUDO.....	15
1	Introdução	17
1.1	Objetivos.....	20
1.1.1	Objetivo Geral.....	20
1.1.2	Objetivos Específicos	20
2	Revisão Bibliográfica.....	21
2.1	Embalagens.....	21
2.1.1	Embalagens Inteligentes.....	24
2.1.1.1	<i>Portadores de Dados</i>	<i>25</i>
2.1.1.2	<i>Indicadores de Temperatura e Tempo-Temperatura.....</i>	<i>26</i>
2.1.1.3	<i>Indicadores de Frescor.....</i>	<i>30</i>
2.1.1.4	<i>Antocianinas como Indicador de Frescor</i>	<i>36</i>
2.1.2	Embalagens Multicamada	43
2.2	Plasma Frio	47
2.2.1	Efeito do Plasma Frio em Filmes Polímeros.....	50
2.2.1.1	<i>Modificações Primárias.....</i>	<i>50</i>
2.2.1.2	<i>Modificações Secundárias</i>	<i>52</i>
2.2.2	Embalagens Multicamada Produzidas com Plasma Frio	65
3	Materiais e Métodos	69
3.1	Tratamento com Plasma Frio Atmosférico.....	69
3.2	Caracterização do PEBD Tratado	70
3.2.1	Formação de Grupos Funcionais e Energia Superficial Livre	70
3.2.2	Propriedades Mecânicas	71
3.2.3	Permeabilidade ao Vapor de Água	71
3.3	Extração e Caracterização do Extrato de Antocianinas	72
3.4	Produção e Caracterização do Biohíbrido	72

3.5	Preparação das Soluções Formadoras de Filme.....	73
3.5.1	Reologia, Tamanho de Partícula e Potencial Zeta	74
3.6	Fabricação e Caracterização dos Filmes Indicadores Bicamada	74
3.6.1	Cristalinidade.....	75
3.6.2	Umidade e Solubilidade em Água	75
3.6.3	Adesividade	76
3.6.4	Resposta Colorimétrica	76
3.6.5	Estabilidade Colorimétrica Durante Armazenamento	77
3.6.6	Filmes Bicamada Como Indicadores de Frescor de Camarões	77
3.7	Análise Estatística.....	77
4	Resultados e Discussão	78
4.1	Caracterização do PEBD	78
4.1.1	Energia Superficial Livre.....	78
4.1.2	Grupos Funcionais na Superfície do PEBD	79
4.1.3	Propriedades Mecânicas e Permeabilidade ao Vapor de Água do PEBD	80
4.2	Caracterização do Biohíbrido e das Soluções Indicadoras	82
4.2.1	Resposta Colorimétrica, Solubilidade e Tamanho de Partícula do Biohíbrido.....	82
4.2.2	Curva de Fluxo das Soluções Formadoras de Filme	84
4.3	Caracterização dos Filmes Indicadores Bicamada	87
4.3.1	Ligações Químicas e Cristalinidade	87
4.3.2	Adesividade dos Filmes Indicador no PEBD	89
4.3.3	Resposta Colorimétrica dos Filmes Indicadores à Amônia e Estabilidade Colorimétrica Durante Armazenamento.....	91
4.3.4	Monitorando o Frescor de Camarões	94
5	Conclusão	97
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
	REFERÊNCIAS.....	99

DIAGRAMA CONCEITUAL DO ESTUDO

- O quê?

Embalagens inteligentes são um grupo específico de embalagens que podem fornecer ao consumidor informações extras sobre o produto que está sendo comprado, como rastreabilidade, frescor e se passou por tratamentos térmicos adequados. Entretanto, a maioria demanda a adesão na parte interna das embalagens. Normalmente, essas são fabricadas utilizando ou solventes – que em alguns casos podem ser tóxicos – ou processos que demandam fundição de polímeros, e, consequentemente, alto gasto energético. Logo, é necessária uma alternativa para diminuir o uso de solventes, polímeros e possivelmente facilitar o processo de fabricação.

- O que já existe?

- Diversos estudos utilizando pigmentos sintéticos para servir como indicador de pH e frescor para alimentos frescos;

- Vários estudos também avaliaram o uso de antocianinas em filmes inteligentes como substituto para esses pigmentos sintéticos e conseguiram correlacionar a mudança colorimétrica com o fim da vida útil desses produtos através do monitoramento do pH, nitrogênio básico volátil e contagem microbiológica;

- As antocianinas são normalmente utilizadas em soluções formadoras de filme de biopolímeros, resultando em protótipos de embalagem ou de sensores que posteriormente devem ser aderidos às embalagens finais.

- As antocianinas sozinhas não possuem estabilidade colorimétrica adequada para serem utilizadas em embalagens no dia a dia tendo em vista sua degradação quando expostas à luz, oxigênio, calor e temperaturas acima de 40 °C;

- A adsorção de antocianinas em nanosilicatos aumenta sua estabilidade colorimétrica;

- Plasma frio é capaz de modificar a superfície de polímeros para facilitar e permitir a adesão de polímeros com caráter opostos, como polares e apolares, através do aumento da polaridade superficial do polímero tratado.

- Hipótese do estudo

- É possível formar uma embalagem bicamada inteligente com antocianinas adsorvidas em nanosilicato utilizando plasma frio para aderir um biopolímero polar contendo o pigmento na superfície de um polímero normalmente utilizado pela indústria de alimentos atualmente, como PEBD.

- Metodologia científica

- Avaliação das mudanças que ocorrem com o PEBD após diferentes tempos de exposição ao plasma frio;

- Determinação da concentração ótima de pigmento e PVA para obter um indicador de fácil visualização;

- Formação do filme bicamada pela técnica de casting;

- Avaliação da adesão do indicador no PEBD tratado;

- Estudo da resposta colorimétrica do indicador com exposição à amônia e soluções tampão;

- Aplicação dessa embalagem bicamada para monitoramento de frescor de produto cárneo.

- Resultados esperados

- Aumento da polaridade superficial do PEBD após o tratamento com plasma frio;

- Nenhuma mudança nas propriedades mecânicas e de barreira do PEBD após o tratamento;

- Boa adesão do filme indicador ao PEBD, sem que ele seja facilmente delaminado;

- Correlação entre a mudança colorimétrica do indicador com possíveis alterações químicas do meio que caracterizem o fim da vida útil do produto.

1 INTRODUÇÃO

As antocianinas (ACNs) são um grupo de pigmentos naturais comumente encontrados em frutas, vegetais e flores e são responsáveis por sua cor vermelha, azul e roxa. As ACNs são conhecidas por suas capacidades antioxidantes, anticâncer e anti-inflamatórias, mas, mais notavelmente, por sua capacidade de mudança de cor quando em diferentes pHs (WROLSTAD; GIUSTI; KALT, 2016). Tipicamente, este grupo de pigmentos tem quatro formas estruturais básicas a depender do pH que está inserido, como cátion flavílium vermelho, base quinoidal azul, pseudobase carbinol incolor e chalcona amarela (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016). Em meios ácidos, o pigmento tende a fornecer colorações rosadas ou avermelhadas, enquanto em meios básicos há uma predominância das colorações azuladas, roxeadas e amareladas. Em meio neutro ou levemente ácido, há uma tendência ao incolor (MERZ *et al.*, 2020; XIAOWEI *et al.*, 2023).

Carnes, no geral, são alimentos frescos e possuem pH de aproximadamente 6,2, podendo chegar até 8 quando em alto grau de deterioração, a depender do alimento. Esse aumento se dá pela degradação microbiológica de proteínas com a formação de compostos voláteis nitrogenados que, ao serem liberados do alimento, podem reagir com compostos na embalagem, como um indicador de frescor, e alterar seu pH. Dessa forma, as ACNs podem ser usadas como um material inteligente para monitorar o frescor de produtos cárneos (KOSHY *et al.*, 2021a; MERZ *et al.*, 2020; MOHSENI-SHAHRI; MOEINPOUR, 2023; SANTOS; ALVES-SILVA; MARTINS, 2022).

As ACNs têm sido incorporadas em vários biopolímeros, como amido (VEDOVE; MANIGLIA; TADINI, 2021), alginato de sódio (SANTOS; ALVES-SILVA; MARTINS, 2022), ágar (CHOI *et al.*, 2017), celulose (CHEN *et al.*, 2020c), pectina (GUO *et al.*, 2022), e quitosana (MERZ *et al.*, 2020). Esses filmes inteligentes geralmente são utilizados como indicadores de frescor para produtos cárneos e sua resposta colorimétrica está diretamente ligada ao nível de nitrogênio básico volátil total (NBV-T), pH e estado microbiológico do produto. Por exemplo, filmes inteligentes à base de ACNs são capazes de informar o fim da vida útil de carne de carneiro (GUO *et al.*, 2022), camarão (MERZ *et al.*, 2020), peixe (ZHAI *et al.*, 2017), e suíno (KOSHY *et al.*, 2021a).

No entanto, a aplicabilidade das ACNs é prejudicada por sua vulnerabilidade à luz, calor, oxigênio e temperatura (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016; SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017; WROLSTAD; GIUSTI; KALT, 2016). Uma alternativa é a adsorção em argilas ou silicatos, como a montmorilonita e a Laponita (Lap). Em particular, a Lap é um silicato de hectorita sintético em formato de disco com 25 nm de diâmetro e 1 nm de espessura e a adsorção de ACNs na Lap é possível devido à natureza negativa dos discos de Lap devido aos grupos hidroxila na sua superfície (CAPELLO *et al.*, 2019; COELHO LEANDRO *et al.*, 2021; JATAV; JOSHI, 2017). O produto dessa adsorção, chamado biohíbrido (BH), tem capacidade de mudança de cor semelhante ao extrato de ACNs e alta estabilidade colorimétrica, restando sua cor mesmo após 14 dias de exposição à luz (CAPELLO *et al.*, 2019; COELHO LEANDRO *et al.*, 2021). O BH tem sido aplicado em filmes inteligentes à base de quitosana e amido fabricados por *casting* e termocompressão, respectivamente, sendo capazes de mudar de cor quando em contato com compostos voláteis, indicando o fim da vida útil de produtos frescos, comparativamente àqueles feitos com extrato de ACNs (CAPELLO *et al.*, 2021; KOOP *et al.*, 2022a).

Ainda assim, os filmes inteligentes baseados em biopolímeros são limitados como embalagens devido às baixas propriedades mecânicas e de barreira. Uma possibilidade é a fabricação de um filme de duas camadas com polímeros comumente utilizados pela indústria, como o polietileno de baixa densidade (PEBD). Geralmente, os materiais multicamadas são fabricados utilizando coextrusão. (GAROFALO *et al.*, 2018), adesivos de poliuretano (WANG *et al.*, 2020), ou evaporação de solventes (FABRA *et al.*, 2016). Essas técnicas podem causar problemas quando não executadas corretamente, causando contaminação de alimentos devido à difusão de solventes não evaporados ou excesso de adesivos, ou ainda utilizando uma quantidade excessiva de energia, aumentando os custos de produção. Portanto, uma alternativa mais sustentável é desejada.

Embora seja apolar, a polaridade do PEBD pode ser manipulada usando plasma frio (PF), introduzindo grupos funcionais polares em sua superfície e permitindo a adesão de polímeros polares (HEIDEMANN *et al.*, 2019; HONARVAR *et al.*, 2017; MORADI *et al.*, 2023). Recentemente, foi demonstrado que a força de adesão de um revestimento de amido em poli-caprolactona (PCL) ou PLA após o tratamento com PF aumenta e esse aumento possui correlação com o tempo de tratamento, ou seja, um tratamento mais longo aumenta a força necessária para remover a camada de amido do polímero base. Adicionalmente, de acordo com o

teste de adesão qualitativo ASTM D3359, o revestimento de amido aderiu melhor ao PCL e PLA, aumentando de uma classificação 0B (remoção completa do amido) para 4B (menos de 5% do amido removido) após 15 minutos de PF no caso de PCL e para 5B (nenhum amido removido) após 10 minutos de PF para PLA. (HEIDEMANN *et al.*, 2019).

Portanto, este estudo teve como objetivo desenvolver, caracterizar e aplicar um filme inteligente bilaminado à base de PEBD, PVA e BH feito de Lap e ACNs da casca de uvas (*Vitis vinifera*) usando PF para modificar a polaridade do PEBD e permitir a adesão do PVA.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Fabricar embalagens bicamada inteligentes utilizando polietileno de baixa densidade (PEBD) como polímero base, poli(vinil álcool) (PVA) como camada superior contendo um biohíbrido composto de Laponita® e antocianinas da casca de uva (*Vitis vinífera*), utilizando plasma frio atmosférico para modificar a superfície do PEBD e permitir a adesão do PVA.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Determinar parâmetros operacionais para a formação do plasma frio em um reator do tipo Descarga de Barreira Dielétrica (DBD);
- Avaliar as modificações nas propriedades mecânicas, de barreira a gases e na energia superficial do PEBD após o tratamento com plasma frio;
- Determinar o tempo mínimo necessário para que haja a adesão entre o PVA contendo o biohíbrido e a superfície do PEBD;
- Estudar a influência do pH da solução filmogênica na formação da camada inteligente (PVA-biohíbrido);
- Avaliar a resposta do material inteligente ao pH e à amônia;
- Estudar a fotoestabilidade das antocianinas adsorvidas sob condições de armazenamento a temperatura ambiente e com exposição à luz;
- Aplicar o material fabricado em embalagens contendo camarões frescos e correlacionar a mudança de cor do indicador com o grau de frescor do produto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMBALAGENS

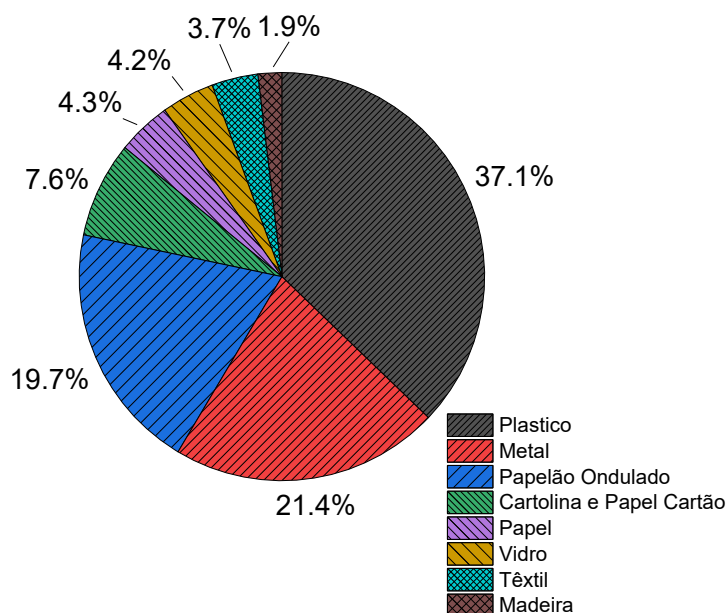
As embalagens podem ser definidas como sistemas de preparação e produtos para transporte, um meio de assegurar o envio de produtos ao consumidor final, uma técnica para diminuir custos de produção, ou até mesmo a ciência de preparar produtos para transporte e subsequente venda. Independentemente de sua definição, toda embalagem deve possuir quatro funções básicas: Proteção, conservação, informação e conveniência (JORGE, 2013).

No quesito proteção, as embalagens devem evitar o acontecimento de adulterações e possíveis danos que possam ser causados ao produto, tipicamente chamados de danos mecânicos. Além da perda de qualidade causada por impactos, há também a degradação do produto devido à ação de microrganismos e/ou de reações decorridas da interação produto/atmosfera. Logo, a embalagem também deve fornecer meios de minimizar esses possíveis meios de degradação, sendo, assim, necessário que ela seja capaz de conservar o produto e prolongar sua vida útil, ou vida de prateleira. Também há a necessidade de informar o consumidor e o varejista sobre o produto que está sendo comercializado. Informações como preço, tabela nutricional, sabor, marca, modo de preparo, ingredientes, data de validade, data de fabricação, lote, modo de armazenamento, entre outros, são típicas informações que podem e devem estar presentes em uma embalagem típica de alimentos. Todas essas informações visam, além de informar, tornar a embalagem mais conveniente na hora da compra. A conveniência é um fator crucial na hora da escolha de um produto pelo consumidor final, podendo ser utilizado como ferramenta de *marketing* para induzir o consumidor a comprar um produto em favor de outro da concorrência. Típicas maneiras de aumentar a conveniência de uma embalagem incluem o uso de tampas de fácil abertura, tampas dosadoras, tampas abre-fecha, cozimento na própria embalagem do produto, venda de um produto em diferentes porções, entre outros (JORGE, 2013).

O mercado brasileiro de embalagens seguia em crescimento anual até o ano de 2020, quando, devido à pandemia de COVID-19, manteve-se estável no quesito de produção. Entretanto, uma queda de 3 % na produção nacional foi observada para o ano de 2021, com a produção voltando a crescer somente no segundo semestre de 2022. No ano de 2021, o mercado com maior valor bruto dentre as embalagens foi o de material plástico, seguida pelo de

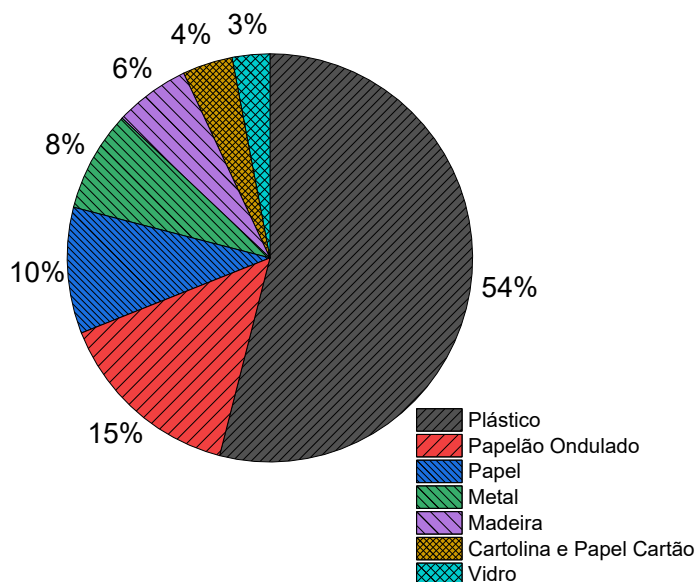
embalagens metálicas e por fim o de papelão ondulado (Figura 1). Além disso, o setor de material plástico é o que mais gera emprego formal, possuindo 54 % dos quase 240 mil postos de trabalho do setor de embalagens (Figura 2), sendo o estado de Santa Catarina o segundo maior empregador no setor de produção de material plástico no ano de 2021 (ABIPLAST, 2022; ABRE, 2022a, 2022b). Logo, o desenvolvimento de novos produtos baseados em materiais plásticos beneficiaria grandemente o setor de embalagens brasileiro e teria fácil inserimento no mercado, tendo em vista o grande volume de produção e a vasta utilização de embalagens plásticas pelo setor alimentício (ABIPLAST, 2022). Além disso, materiais plásticos tem como vantagens um baixo peso e custo, como também maior resistência mecânica e química, e flexibilidade quando comparados à embalagens de celulose, por exemplo, além da possibilidade de adição de aditivos e reciclagem. Entretanto, é sabido que esse tipo de material demora a ser degradado na natureza e suas propriedades de barreira dependem do polímero a ser utilizado na embalagem (LANDIM *et al.*, 2016).

Figura 1 – Valor bruto da produção de embalagens por setor no Brasil



Fonte: ABRE (2022)

Figura 2 – Empregos formais por setor da indústria de embalagens brasileira



Fonte: ABRE (2022)

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST), os polímeros plásticos mais consumidos no Brasil no ano de 2021 foram: Polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), plásticos reciclados, polietileno tereftalato (PET), polietileno de baixa densidade (PEDB), poliestireno (PS) e poliestireno expandido (EPS) (ABIPLAST, 2022). Entre esses, o mais utilizado como embalagem é o polietileno, sendo o PEBD mais utilizado como filme plástico e o PEAD destino a embalagens semirrígidas (JORGE, 2013).

Como o próprio nome sugere, o polietileno (PE, Figura 3) é formado a partir da polimerização do etileno, o qual é obtido através da desidratação do álcool etílico ou pelo craqueamento térmico do petróleo. O PE pode ser linear ou ramificado e ter grau de polimerização de centenas a milhares de monômeros por molécula. O grau de ramificação do PE é o fator que define sua densidade. Caso o PE possua um grau de ramificação elevado, teremos a formação do PEBD e, caso o grau seja baixo, ou seja, um polímero majoritariamente linear, teremos a formação do PEAD. Sua versão de alta densidade é obtida em pressões próximas a atmosférica e com o auxílio de catalisadores organometálicos, como tetracloreto de titânio e alumínio trietila, operando a temperaturas entre 50 e 75 °C. Por outro lado, PEBD é

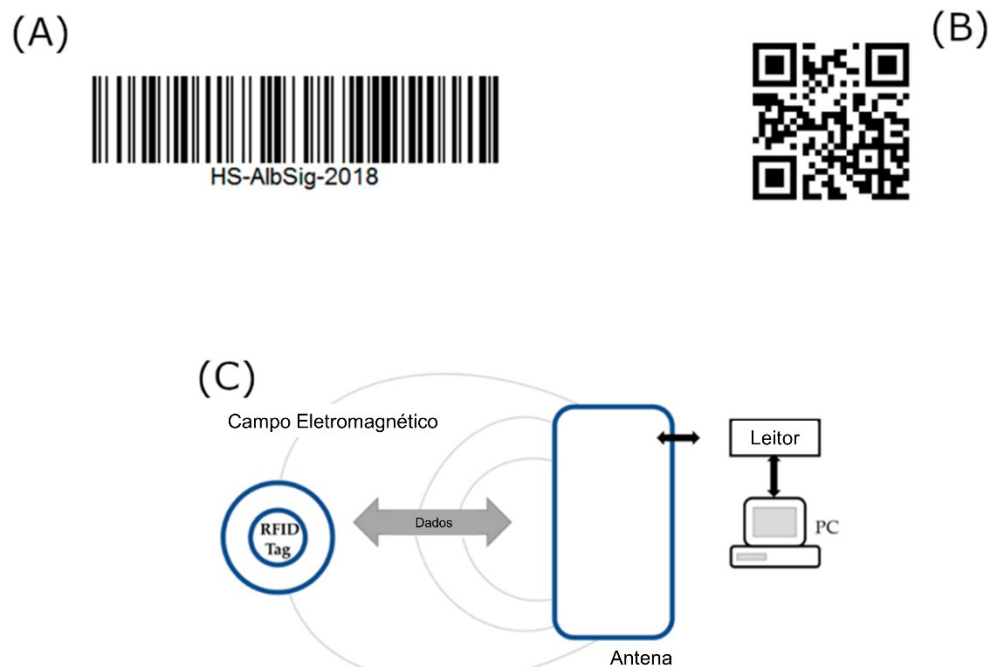
desperdícios de alimento, desde que o consumidor esteja ciente do funcionamento do indicador. Dependendo do tipo de sensor, pode-se ter conhecimento sobre possíveis furos na embalagem, se houveram tratamentos térmicos ou armazenamento adequados, grau de frescos do produto e inclusive rastrear ele durante toda a cadeia produtiva. (KALPANA et al., 2019; MÜLLER; SCHMID, 2019a).

2.1.1.1 Portadores de Dados

Os portadores de dados, conhecidos como *data carriers*, são dispositivos que permitem a rastreabilidade dos produtos e facilitam o fluxo de informação dentro da cadeia de distribuição. Os exemplos mais comuns de sensores desse tipo são os códigos de barra e *tags* RFID (Radio Frequency Identification) (KALPANA et al., 2019; MÜLLER; SCHMID, 2019a). Seu uso não fornece uma resposta visual fácil para o consumidor final, mas pode diminuir custos de produção e desperdícios durante o processo de distribuição.

Os códigos de barra podem ser utilizados tanto de maneira unidimensional no formato de barras paralelas (Figura 4A), quanto de maneira bidimensional na forma de um QR *code* (Figura 4B). O seu uso permite a leitura de informações do produto, como no caso de vendas e registros de estoque (MÜLLER; SCHMID, 2019b).

Figura 4 – Exemplos de portadores de dados



(A) Código de barras, (B) QR code e (C) tag RFID. Fonte: Adaptado de Müller & Schmid (2019)

Por sua vez, *tags* RFID (Figura 4C) permitem a leitura e armazenamento de informações em cada produto. Esse tipo de sensor utiliza radiação do tipo eletromagnética para enviar e receber informações que são codificada/decodificada em forma de *bits* por um chip eletrônico. Alguns sensores desse tipo conseguem realizar a detecção, por exemplo, de umidade e teor de amina volátil no interior da embalagem (KALPANA *et al.*, 2019). Por serem mais complexos e dependerem de componentes eletrônicos para o seu funcionamento, tendem a ser mais caros que os códigos de barra (MÜLLER; SCHMID, 2019b).⁷

2.1.1.2 Indicadores de Temperatura e Tempo-Temperatura

Os indicadores de temperatura ou de tempo-temperatura tem como objetivo informar se um determinado produto atingiu uma temperatura alvo, podendo ser um indicativo de que um processo ocorreu de maneira adequada ou se um produto foi exposto a temperaturas inadequadas, como no caso de produtos congelados. Indicadores tempo-temperatura são muito utilizados em conjunto a autoclaves a fim de indicar se o processo de esterilização foi adequado (KALPANA *et al.*, 2019; MÜLLER; SCHMID, 2019a). Eles também possibilitam maneiras fáceis de

assegurar a qualidade de produtos alimentares e dos processos envolvidos em sua fabricação, apesar de não serem bem difundidos no mercado (YANG; KIM; LEE, 2019).

Indicadores do tipo TTI (*time-temperature indicator*) operam baseados em diferentes princípios a depender de seu fabricante e do produto que está sendo monitorado. Alguns exemplos incluem reações enzimáticas, poliméricas, fotoquímicas, difusão molecular, reações químicas e crescimento microbiológico (Quadro 1). Além disso, cada TTI possui indicadores diferentes. Alguns operam com alteração ou remoção de coloração do sensor, enquanto outros podem funcionar baseados no preenchimento de barras com algum pigmento (MÜLLER; SCHMID, 2019c).

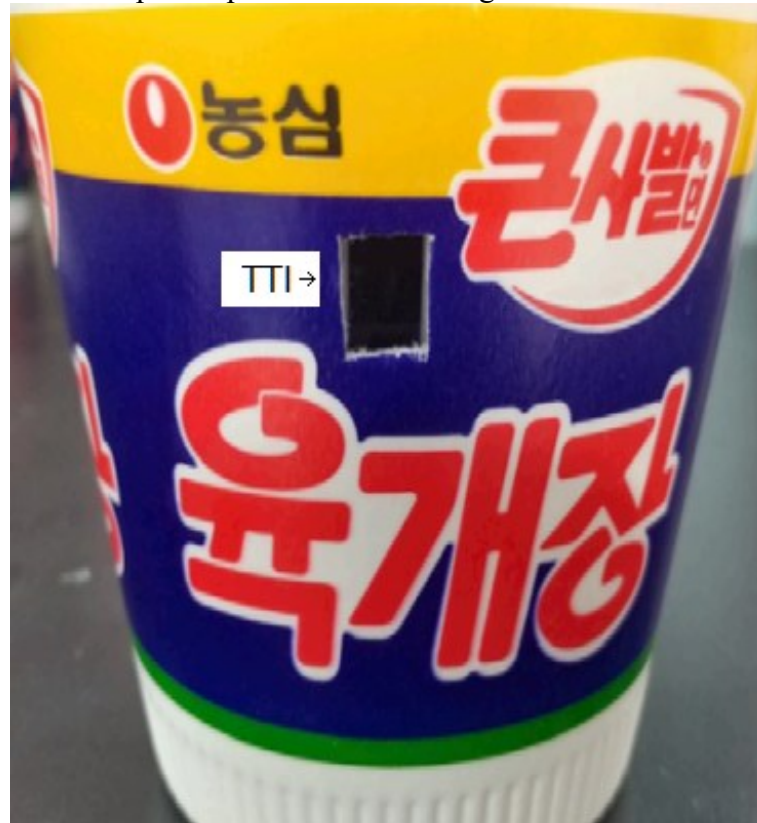
Quadro 1 – Exemplos de indicadores tempo-temperatura (TTI) comerciais

Nome comercial	Fabricante	Princípio de Operação	Aplicação
3M TM MonitorMark [®]	3M TM	Difusão molecular de éster pigmentado em matriz viscosa	Bebidas, produtos cárneos, produtos de padaria e confeitaria
Fresh-Check [®] Temperature Intelligence TM	Temptime Corporation	Em temperaturas mais elevadas, reações poliméricas ocorrem, escurecendo o indicador. Centro reage mais rapidamente que as bordas	Cogumelos
OnVu TM	EVIDENCE SENSORS TM	Indicador possui coloração escura que se torna mais clara devido a reações fotoquímicas ao ser exposto a luz UV em temperaturas elevadas	Carne bovina, peixes e produtos lácteos
Smart Dot	EVIDENCE SENSORS TM	Indicador muda de cor de verde para vermelho ao ser exposto a determinada temperatura	Produtos de padaria e congelados
WarmMark TM	DeltaTrak	Papel saturado com pigmento vermelho formulado para derreter em resposta a exposição a determinada temperatura	Monitoramento de temperatura durante processamento, armazenamento e transporte

Fonte: Adaptado de Kalpana *et al.* (2019).

Outros exemplos de aplicações de TTI incluem o seu uso para o monitoramento do cozimento de macarrão do tipo *cup noodles* com funcionamento baseado na hidrólise do complexo amido-iodo contido no indicador (Figura 5) (YANG; KIM; LEE, 2019), indicador de qualidade de sanduíches através da redução de leucometileno azul – um pigmento sintético – regulado por ácido ascórbico e cisteína (LEE *et al.*, 2019b) e monitoramento da qualidade de carne moída baseado no crescimento de *Lactobacillus sakei* que produz ácido láctico, reduzindo o pH do indicador e mudando a sua cor de vermelho para amarelo (VAIKOUSI; BILIADERIS; KOUTSOUMANIS, 2009). Tanto o TTI para sanduíches quanto o utilizado para carne moída poderiam ser substituídos – ou simplesmente renomeados – por indicadores de frescor, tendo em vista que suas funções são de indicar se o alimento está próprio para consumo no momento de sua compra ou utilização e não, de fato, indicar a exposição do produto a uma determinada temperatura.

Figura 5 – Indicador tempo-temperatura em embalagem de macarrão do tipo *cup noodles*



Fonte: Adaptado de Yang *et al* (2019)

2.1.1.3 Indicadores de Frescor

Os indicadores de frescor (IF) são utilizados para supervisionar a qualidade de alimentos durante o seu armazenamento e transporte. Durante a vida de prateleira de um produto, alterações ocorrem em sua composição química, seja por degradações microbiológicas ou reações químicas e enzimáticas inerentes ao alimento. Essas modificações podem gerar, por exemplo, compostos nitrogenados e ácidos orgânicos que reagem com o indicador de frescor promovendo uma alteração colorimétrica do sensor, normalmente devido a alterações no pH do alimento ou pela presença desses na atmosfera interna da embalagem, assim provendo uma fácil visualização do grau de frescor do produto. Uma vez que o indicador deve estar em contato direto ou indireto com o produto, faz-se necessário sua implantação na parte interna da embalagem (MÜLLER; SCHMID, 2019a; SHAO *et al.*, 2021).

Os IF podem ser constituídos tanto de um único pigmento quanto de misturas de pigmentos diferentes. Apesar de ser mais simples a formulação com um único, é comum haver dificuldade na percepção da mudança de cor do sensor, logo formulações compostas são mais interessantes, agregando ou pigmentos inertes – que não sofrerão mudança de cor – ou outro pigmento que sofre mudanças com o pH, facilitando a visualização e até mesmo complementando a funcionalidade do outro corante. Tendo em vista a sua boa estabilidade colorimétrica e rápida resposta, é comum o uso de pigmentos indicadores sintéticos para a confecção de IF. Entre os mais comuns, estão: Vermelho de fenol, vermelho de bromofenol, azul de bromofenol, violeta de bromocresol, verde de bromocresol, vermelho de metila e polianilina (Tabela 1) (SHAO *et al.*, 2021).

Tabela 1 – Faixa de pH e cores dos pigmentos indicadores sintéticos mais comuns

Pigmento	Faixa de pH	Faixa de cores	Fonte
Azul de bromofenol	3,0 – 4,6	Amarelo esverdeado – violeta azulado	(SIGMA-ALDRITH, 2023)
Azul de bromotimol	5,8 – 7,6	Amarelo – azul	(SIGMA-ALDRITH, 2023)
Polianilina	1 – 4	Verde – azul	(AKBAR; SATRIA, 2019)
	4 – 12	Azul – violeta	
Verde de bromocresol	3,8 – 5,4	Amarelo esverdeado – azul	(SIGMA-ALDRITH, 2023)
Vermelho de bromofenol	4,7 – 6,3	Amarelo – roxo	(SIGMA-ALDRITH, 2023)
Vermelho de fenol	1,2 – 3,0	Laranja amarronzado – amarelo	(SIGMA-ALDRITH, 2023)
	6,5 – 8,0	Amarelo amarronzado – violeta avermelhado	
Vermelho de metila	4,4 – 6,0	Vermelho - amarelo	(SIGMA-ALDRITH, 2023)
Violeta de bromocresol	5,2 – 6,8	Amarelo esverdeado – violeta azulado	(SIGMA-ALDRITH, 2023)

Azul de bromofenol foi utilizado em um IF para o monitoramento do grau de maturação de goiabas. O pigmento foi imobilizado em uma membrana de celulose bacteriana, fornecendo-a coloração azul escura, e o IF foi aderido à parte interna de embalagens contendo aproximadamente 200 g da fruta, sem contato direto com as frutas (Figura 6). Durante a vida de prateleira, as goiabas produzem metabolitos fermentativos devido a sua respiração celular. Entre eles, ácido orgânicos voláteis, como o ácido acético, são responsáveis pela diminuição do pH da fruta, e, por serem voláteis, geram consequente mudança da coloração do IF de azul para verde após 6 dias de armazenamento em temperatura ambiente, coincidindo com o ponto de rejeição da fruta por consumidores (KUSWANDI *et al.*, 2013).

Figura 6 – Indicador de frescor a base de azul de bromofenol em embalagem com goiabas



Fonte: Kuswandi *et al* (2013)

Para carne bovina, Lee e Shin (2019) desenvolveram um IF que alterava sua cor de vermelho para amarelo conforme o pH da carne aumentava devido a reações bioquímicas, físico-químicas e microbiológicas. O IF tratava-se de um disco de papel embebido de solução de acetato de celulose e vermelho de metila (VM) entre uma camada de PET e outra de politetrafluoretileno (PTFE), sendo assim um indicador indireto. É comum a produção de compostos nitrogenados voláteis em produtos cárneos – como amônia, dimetilamina e trimetilamina – sendo os responsáveis pelo aumento do pH do alimento. A interação desses com o IF resultou na mudança de cor do pigmento de vermelho para amarelo. Segundo os autores, essa mudança colorimétrica coincidiu com a chegada dos níveis de nitrogênio básico volátil total (NBV-T), unidade formadora de colônias microbianas (UFC) e espécies reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) a níveis considerados limites para a determinação da vida útil do alimento, possuindo uma forte correlação entre a mudança de cor do IF com esses parâmetros.

Um IF similar foi desenvolvido por Obaidi et al. (2022) que comparou vermelho de fenol (VF) e azul de bromotimol (ABT) para o monitoramento de carne de aves empregando-os em filmes de metil celulose entre uma camada de PET e outra de PE. Tanto VF quanto ABT foram capazes de indicar o frescor de peitos de frango em testes práticos através da interação dos indicadores com compostos nitrogenados liberados pela degradação do produto, entretanto o IF com VF funcionou em três estágios enquanto aquele contendo ABT funcionou em somente dois estágios. Logo, o IF contendo VF é capaz de fornecer três classificações de

frescor (fresco, menos fresco, estragado), enquanto o constituído de ABT apenas indica o ponto no qual o peito de frango estragou. Adicionalmente, foram realizados testes de migração dos corantes e não foram observadas migrações desses para o alimento, sendo seu uso considerado seguro.

Verde de bromocresol (VBC) também foi empregado para fabricar um IF multicamada para o monitoramento de peito de frango (LEE *et al.*, 2019a). O IF era composto por uma camada externa de PEBD recoberta por uma de EVA contendo VBC e uma camada externa de Tyvek® (material respirável e resistente à água composto de fibra de polietileno de alta densidade). Três concentrações diferentes do pigmento (0,5, 1,0, 1,5%, VBC:EVA, m/m) foram avaliadas em relação a resposta do IF a compostos nitrogenados e observou-se que concentrações baixas exibiram uma resposta rápida, enquanto concentrações elevadas exibiram uma resposta lenta. Uma resposta rápida pode levar a rejeição prematura do produto pelos consumidores, enquanto uma resposta lenta gera a falsa sensação de segurança e pode vir a gerar problemas de saúde com o consumo do produto. A formulação contendo 1% do pigmento foi capaz de indicar precisamente a chegada do produto em níveis críticos de NBV-T através da mudança de cor de amarelo para verde. Ademais, não foi observada migração do pigmento para o alimento.

Além de VF, ABT e VBC, o monitoramento de peito de frango também foi estudado utilizando roxo de bromocresol (RBC) com IF multicamada constituído de PET, acetato de celulose e PTFE. Esse estudo demonstrou que é possível utilizar esse pigmento para o monitoramento do frescor de peito de frango, apesar do ponto final do indicador não coincidir com o final da vida útil do alimento. O indicador possuía cor inicialmente amarela, passando para verde e finalmente roxo. Observou-se forte correlação entre a cor do IF com o pH, NBV-T, quantidade total de bactérias e quantidade de *Pseudomonas* spp. do produto. Utilizando esse IF, o alimento estaria impróprio para consumo quando o indicador atingisse a coloração verde, pois nesse estágio observou-se níveis de NVB-T e bactérias acima do limite de segurança (20 mg/100g e 7 log UFC/g) (KIM *et al.*, 2022). Os autores não disponibilizaram a concentração de pigmento utilizada no IF, somente informaram que a concentração era otimizada, o que é contraditório com a resposta obtida pelo IF nos testes práticos e inviabiliza a reprodução e verificação dos resultados obtidos. O uso de concentrações menores de RBC possivelmente aceleraria o processo de mudança de cor do IF, resultando na coordenação entre o ponto final do IF (coloração roxa) com os níveis críticos de segurança do alimento (LEE *et al.*, 2019a).

Alguns IF com múltiplos pigmentos são encontrados na literatura, como VM em conjunto com ABT para a avaliação do aumento da concentração de CO₂ durante o armazenamento de peito de frango. Os pigmentos foram misturados na proporção 3:2 (ABT:VM, m/m) e absorvidos por um gel de nanocelulose proveniente do bagaço de cana, o qual adquiriu coloração esverdeada. Durante o armazenamento de peito de frango a 4 °C, houve a liberação de CO₂ devido a degradação microbiológica com o gás atingindo uma concentração de aproximadamente 13% após 3 dias no interior da embalagem, coincidindo com o log de UFC/g superando 6 – considerado como o limite máximo aceitável para o consumo humano – e a mudança de cor do IF de verde para vermelho brilhante devido a formação de ácido carbônico no interior do gel indicador (Figura 7) (LU *et al.*, 2020). Essa combinação de pigmentos também foi utilizada em um estudo para monitorar a fermentação de *kimchi*, repolho fermentado por bactérias lácticas. Diferentes proporções dos pigmentos foram testadas e os autores concluíram que a ideal para essa aplicação utilizava um IF com a proporção 3:7 (VM:ABT, m/m), alterando sua coloração inicial de azul para amarelo-laranja quando o produto atingiu o ponto ideal de fermentação e finalmente para vermelho quando ao término do processo fermentativo. Essa mudança de cor deve-se a variação do pH do produto de 5,4 para 4,0 devido a produção de ácidos orgânicos voláteis e CO₂, com posterior formação de ácido carbônico, durante a fermentação no *headspace* da embalagem onde encontrava-se o IF (BAEK *et al.*, 2020).

Figura 7 – Indicador de frescor contendo vermelho de metila e azul de bromotimol em testes com peito de frango

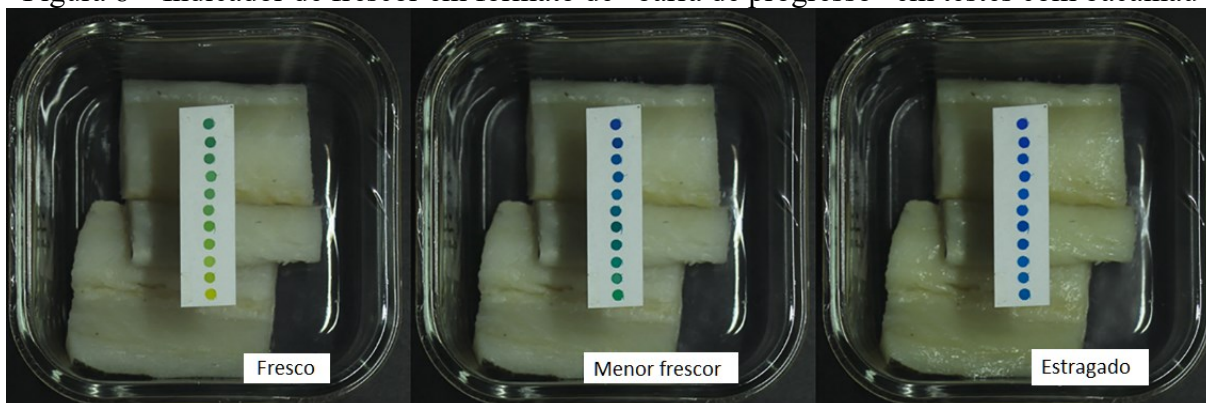


Fonte: Adaptado de Lu *et al.* (2020)

Uma alternativa para o tradicional IF pontual é a confecção de uma barra de progresso utilizando diferentes proporções de pigmentos, como azul de bromofenol (ABF) e VBC. Wang *et al.* (2022) utilizaram 11 proporções diferentes desses pigmentos para confeccionar um IF em formato de “barra de progresso” que se preenche com a cor azul

conforme bacalhau aproxima-se do fim da sua vida de prateleira (Figura 8). O princípio de funcionamento é o mesmo de outros IF, com os pigmentos do indicador interagindo com os compostos nitrogenados oriundos da degradação do alimento, porém se tem maior precisão e facilidade de leitura do seu grau de frescor, comprovado através de testes com possíveis utilizadores do IF.

Figura 8 – Indicador de frescor em formato de “barra de progresso” em testes com bacalhau



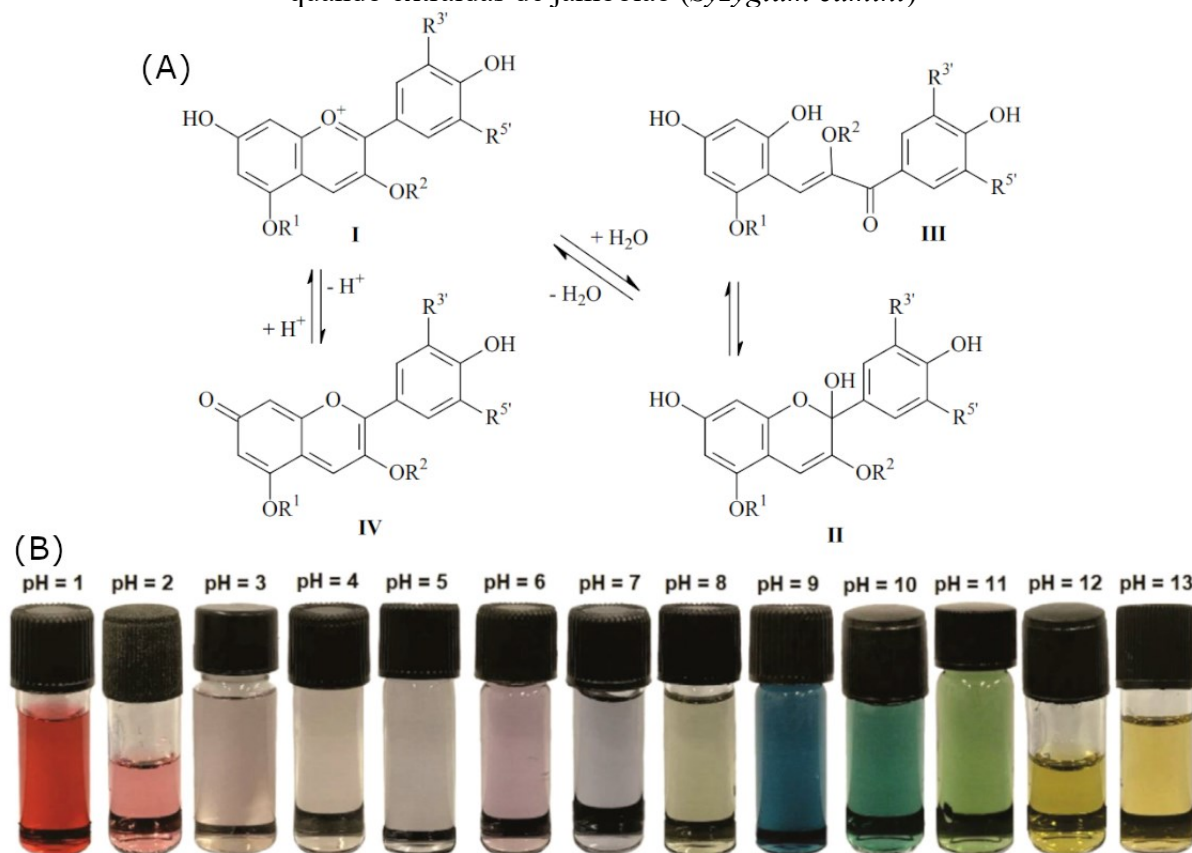
Fonte: Adaptado de Wang et al (2022)

Nota-se que uma determinada formulação pode não ser ideal para mais de um produto e a concentração dos pigmentos utilizados tem consequência direta na resposta do indicador. Logo, cada IF deve ser formulado e ajustado para um produto alvo a fim de otimizar sua mudança de cor e correlacioná-la com as propriedades monitoradas do alimento, sendo comum o monitoramento do nível de nitrogênio básico voláteis totais e quantidade de unidades formadoras de colônias de microrganismos. Percebe-se, inclusive, que é comum o IF não possuir contato direto com o alimento, provavelmente a fim de evitar o contato de pigmentos sintéticos com o produto e diminuir a migração desses para os alimentos, uma vez que são ligados com problemas de saúde. Uma possível solução para esse problema seria a utilização de corantes naturais, agregando segurança ao IF e indo de acordo com a tendência de mercado atual, onde consumidores demandam por produtos menos processados, com menor teor de aditivos e mais naturais (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016; SHAO *et al.*, 2021). Dentre os pigmentos naturais, um grupo com comportamento similar aos sintéticos supracitados são as antocianinas.

2.1.1.4 Antocianinas como Indicador de Frescor

As antocianinas (ACNs) são um grupo de pigmentos naturais que tipicamente fornecem coloração vermelha, azul ou roxa a frutas, vegetais e plantas no geral. Algumas fontes de ACNs incluem amoras, repolho roxo, berinjela, uvas e jambolão. Sendo compostos fenólicos, possuem uma estrutura típica do tipo $C_6C_3C_6$ (Figura 9A) e são conhecidos por possuírem ações antioxidante, antimutagênica, anticâncer, anti-inflamatória e antiobesidade. Entretanto, o uso desse pigmento como IF está associado à sua capacidade de mudança de cor dependendo do pH do meio no qual ele está inserido ou devido a interações com compostos voláteis básicos, como os liberados durante a degradação de alimentos perecíveis. Quatro estruturas diferentes podem ser observadas para ACNs em diferentes pH: Cátion flavilium de cor vermelha (Figura 9A, I), base quinoidal de cor azul (Figura 9A, IV), pseudobase carbinol incolor (Figura 9A, II) e chalcona de coloração amarela (Figura 9A, III). Diferentes grupos químicos podem estar ligados a estrutura principal do pigmento, como hidrogênio (Figura 9A R^1 , $R^{3'}$ e $R^{5'}$), açúcares (Figura 9A R^1 e R^2), hidroxila e metoxilo (Figura 9A $R^{3'}$ e $R^{5'}$) (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016; SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017; WROLSTAD; GIUSTI; KALT, 2016).

Figura 9 – Diferentes estruturas moleculares das antocianinas e suas cores em diferentes pH quando extraídas de jambolão (*Syzygium cumini*)



(A) Estruturas moleculares das antocianinas e (B) cores de um extrato do pigmento proveniente do fruto jambolão (*Syzygium cumini*). Fonte: Adaptado de Merz *et al* (2020) e Wrolstad, Giusti e Kalt (2016).

Esses pigmentos podem ser diretamente em formulações a fim de se obter embalagens ou filmes inteligentes de maneira similar àqueles com compostos sintéticos. Por exemplo, Pourjavaher *et al.* (2017) desenvolveram um IF à base de nanofibras de celulose bacteriana e ACNs extraídas de repolho roxo (*Brassica oleraceae*). Os filmes obtidos claramente demonstraram retenção das propriedades coloríficas do pigmento, sendo possível ver com facilidade a mudança de cor do IF quando inserido em meio com pH superior a 4. Os autores avaliaram também duas concentrações diferentes de ACNs no IF e concluíram que enquanto uma concentração maior (193,37 mg/L) demonstrava somente dois estágios coloríficos, vermelho (pH 2 – 3) e roxo (pH 4 – 10), uma concentração menor (32,10 mg/L) permitia mais estágios, como vermelho (pH 2), rosa (pH 3 – 4), roxo (pH 5 – 7) e azul (pH 8 – 10). Ademais, observou-se uma diminuição da resistência a tração e um aumento da capacidade de absorção de água e da elasticidade com o aumento da concentração de ACNs.

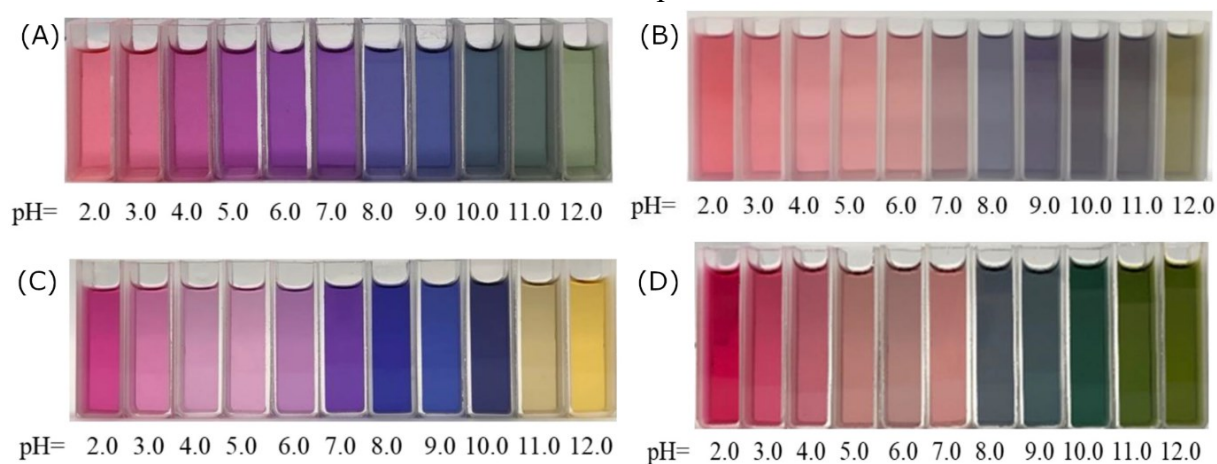
No caso de filmes fabricados quitosana e ACNs de uvas, a resposta colorimétrica foi diferente. Observou-se que os IF possuíam cor rosa em pH 2, verde-azulado em pH neutro a básico (7 – 10) e finalmente amarelo em meios altamente alcalinos (pH > 12). Em relação a propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de quitosana, é possível concluir que a adição de ACNs diminuiu a permeabilidade de vapor de água devido à menor disponibilidade de sítios ativos que poderiam interagir com a água, o que também diminui a umidade do filme e consequentemente a elasticidade (YOSHIDA *et al.*, 2014). Essa diferença na cor dos filmes pode ser tanto devido ao biopolímero utilizado quanto devido a diferente fonte de ACNs, uma vez que frutas e vegetais diferentes possuem tipos diferentes de ACNs e a interação do pigmento com o polímero pode reduzir sua capacidade de alteração de sua estrutura química com a alteração do pH (YOU *et al.*, 2022).

Por exemplo, uva (*Vitis vinifera*) possui cerca de 21 tipos diferentes de antocianinas, sendo malvidina-3-monoglicosídeo a com maior concentração (MAZZA; FRANCIS, 1995). No entanto, para berinjelas (*Solanum melongena* L.) e pimenta roxa (*Capsicum annuum* L.), os pigmentos mais presentes são as delfinidinas, sendo os pigmentos com maior concentração a delfinidina-3-glicosídeo para o primeiro e delfinidina-3-*trans*-cumaroilrutinosídeo-5-glicosídeo para o segundo (SADILOVA; STINTZING; CARLE, 2006). Isso também é observado para repolho roxo (*Brassica oleracea* L.), onde o pigmento mais presente é a cianidina-3-diglicosídeo-5-glicosídeo, e para morangos (*Fragaria × ananassa* Duch.), sendo pelargonidina-3-glicosídeo a ACN de maior concentração (DA SILVA *et al.*, 2007; WICZKOWSKI; SZAWARA-NOWAK; TOPOLSKA, 2013). Outros fatores que podem influenciar nos diferentes tipos de ACNs presentes incluem clima, cultivar, área de produção e rendimento do cultivo (DA SILVA *et al.*, 2007b; MAZZA; FRANCIS, 1995b).

Essa diferença da capacidade colorimétrica de diferentes fontes de ACNs fica evidente no trabalho de (XIAOWEI *et al.*, 2023), onde os autores fabricaram diferentes filmes a base de ágar e poli(vinil álcool) (PVA) contendo ACNs de nove diferentes fontes: goji preto, hibisco, glória-da-manhã, batata doce, rosa, flor de cravo, amoras, repolho roxo e uvas. Além da diferença na coloração quando exposto a um mesmo pH (Figura 10), os autores puderam observar que diferentes fontes possuem diferentes sensibilidades à compostos nitrogenados voláteis, como amônia, dimetilamina e trimetilamina. Adicionalmente, há diferença na resposta colorimétrica das ACNs dependendo do composto volátil que está interagindo com o indicador de frescor, sendo algumas fontes, como as do hibisco, mais sensível aos compostos nitrogenados de maneira geral, enquanto outras, como as da glória-da-

manhã, visivelmente mais resistentes. Logo, uma possibilidade de confecção de IF seria a mistura de diferentes ACNs a fim de modular a velocidade de resposta do indicador.

Figura 10 – Resposta colorimétrica de antocianinas de diferentes fontes quando expostas a diferentes pH.

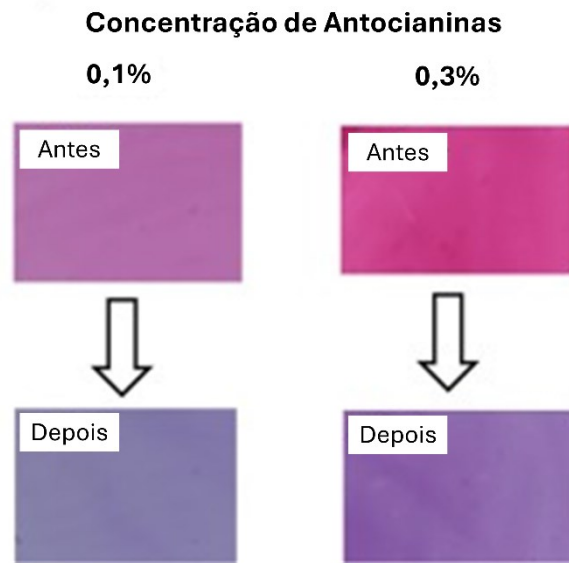


(A) Hibisco; (B) Glória-da-manhã; (C) Rosa; (D) Goji preto. Fonte: Adaptado de Xiaowei *et al.* (2023).

Diversos polímeros diferentes foram utilizados para IF (Quadro 2). Alguns exemplos incluem gelatina (RAWDKUEN *et al.*, 2020), amido (VEDOVE; MANIGLIA; TADINI, 2021), PVA (MERZ *et al.*, 2020), agar (CHOI *et al.*, 2017), quitosana (CAPELLO *et al.*, 2021), celulose (CHEN *et al.*, 2020c), pectina (GUO *et al.*, 2022), e alginato de sódio (SANTOS; ALVES-SILVA; MARTINS, 2022), além da combinação de dois ou mais desses (LIU *et al.*, 2017; ZENG *et al.*, 2019). A adição de ACNs na formulação do IF se faz através, normalmente, da inclusão de extrato ácido líquido do pigmento, uma vez que as ACNs possuem maior estabilidade em meio ácido (MOLDOVAN; DAVID, 2014; ROBERT; FREDES, 2015).

Um dos problemas do emprego de ACNs como composto inteligente é a sua baixa estabilidade colorimétrica. Filmes feitos de PVA, quitosana e antocianinas de jambolão foram expostos a luz por 336 h e a diferença colorimétrica entre após o teste era claramente perceptível (Figura 11), o que poderia prejudicar a capacidade do filme em detectar alterações no alimento ou confundir o consumidor sobre o frescor do produto (MERZ *et al.*, 2020). Essa degradação é típica de ACNs, uma vez que elas são sensíveis a luz, oxigênio, calor e temperatura (RODRIGUEZ-AMAYA, 2016; SIGURDSON; TANG; GIUSTI, 2017; WROLSTAD; GIUSTI; KALT, 2016).

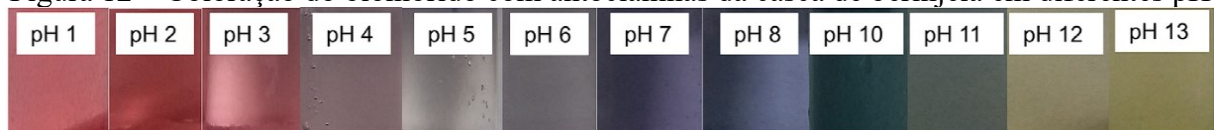
Figura 11 – Degradação colorimétrica de filmes de PVA/quitosana após 336 h de exposição à luz



Fonte: Adaptado de Merz *et al.* (2020).

Uma alternativa ao uso do extrato acidificado é a adsorção do pigmento em um nanosilicato, denominado biohíbrido (Figura 12), tendo como principais vantagens a maior estabilidade do pigmento frente à luz, transporte e armazenamento facilitados, maior simplicidade na adição do pigmento na formulação e redução da sensibilidade do IF à água (CAPELLO *et al.*, 2019, 2021; COELHO LEANDRO *et al.*, 2021).

Figura 12 – Coloração do biohíbrido com antocianinas da casca de berinjela em diferentes pH



Fonte: Adaptado de Capello *et al.* (2019).

Quadro 2 – Formulações de indicadores de frescor, alimentos testados e principais análises realizadas.

Polímero	Pigmento	Alimento Testado	NVB-T	Contagem de Colônias	pH	Fonte
Acetato de celulose	Roxo de bromocresol	Carne de frango	V	V	V	(KIM <i>et al.</i> , 2022)
Acetato de celulose	Vermelho de metila	Carne bovina	V	V	V	(LEE; SHIN, 2019)
Agar e PVA	Antocianinas de goji preto, hibisco, glória-da-manhã, batata doce, rosa, flor de cravo, amoras, repolho roxo ou uvas	Pescado	V	V	V	(XIAOWEI <i>et al.</i> , 2023)
Alginato de Sódio	Antocianinas de <i>Clitoria ternatea</i>	Leite, camarão e carne suína	V	X	V	(SANTOS; ALVES-SILVA; MARTINS, 2022)
Amido	Antocianinas de uva	Carne bovina e pescado	X	X	V	(VEDOVE; MANIGLIA; TADINI, 2021)
Amido e agar	Antocianinas de batata doce	Carne suína	X	X	V	(CHOI <i>et al.</i> , 2017)
Amido e pontos de carbono	Antocianinas de <i>Clitoria ternatea</i>	Carne suína	X	X	V	(KOSHY <i>et al.</i> , 2021a)
Amido e PVA	Antocianinas de batata doce	Leite	X	V	V	(LIU <i>et al.</i> , 2017)
Amido e PVA	Antocianinas de hibisco	Pescado	V	X	X	(ZHAI <i>et al.</i> , 2017)

Celulose (Nanofibras)	Antocianinas de batata doce	N.D.	X	X	X	(CHEN <i>et al.</i> , 2020c)
Celulose bacteriana	Azul de bromofenol	Goiaba	X	X	V	(KUSWANDI <i>et al.</i> , 2013)
EVA	Verde de bromocresol	Carne de frango	V	V	X	(LEE <i>et al.</i> , 2019a)
Gelatina	Antocianinas de batata doce, repolho roxo, pitaia, hibisco, mangostão ou cunhã	N.D.	X	X	X	(RAWDKUEN <i>et al.</i> , 2020)
Gelatina e PVA	Antocianinas de amora	Pescado	V	X	X	(ZENG <i>et al.</i> , 2019)
Metilcelulose	Azul de bromofenol e verde de bromocresol	Pescado	V	X	X	(WANG <i>et al.</i> , 2022)
Metilcelulose	Vermelho de fenol e azul de bromotimol	Carne de frango	V	X	V	(OBAIDI <i>et al.</i> , 2022)
Pectina	Antocianinas de repolho roxo	Carne de ovelha	V	V	V	(GUO <i>et al.</i> , 2022)
Poli(éter-bloco-amida) (PEBA)	Vermelho de metila e azul de bromotimol	Kimchi	X	X	V	(BAEK <i>et al.</i> , 2020)
Quitosana	Antocianinas de berinjela adsorvidas em Laponita®	Carne bovina	V	X	X	(CAPELLO <i>et al.</i> , 2021)
Quitosana e PVA	Antocianinas de jambolão (<i>Syzygium cumini</i>)	Camarão	X	X	V	(MERZ <i>et al.</i> , 2020)

N.D.: Não disponível; V: Análise realizada; X: Análise não realizada.

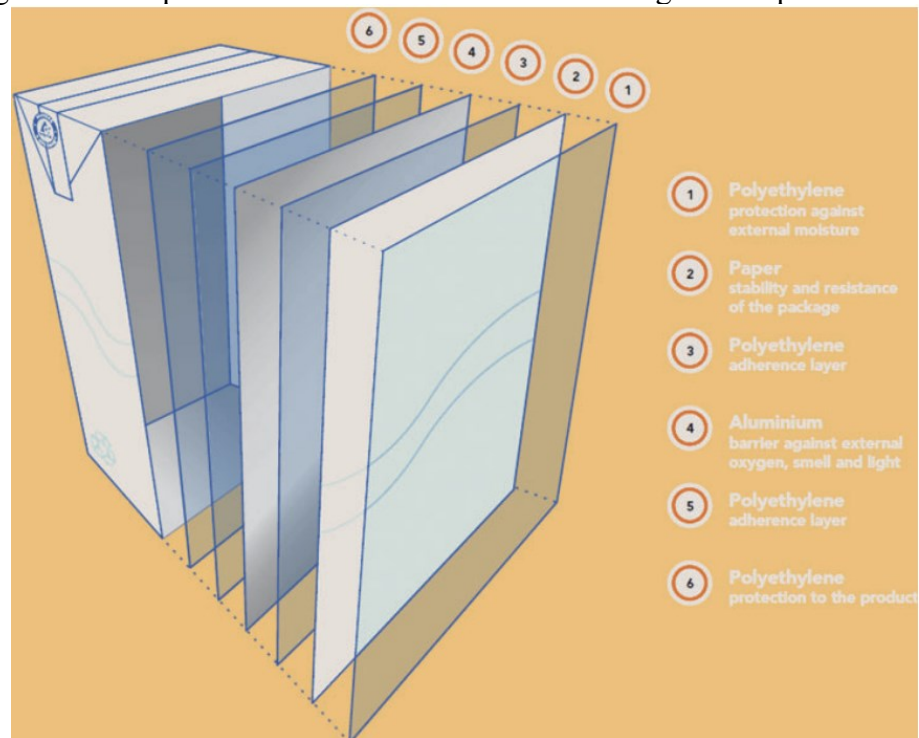
2.1.2 Embalagens Multicamada

Uma embalagem, no geral, deve ser capaz de ser resistente a danos mecânicos, ter uma barreira adequada a permeação de gases e vapores, proteger o produto frente à luz quando necessário, ter boa capacidade de impressão para poder passar ao consumidor as características do produto e ainda ter baixo custo. De maneira geral, é difícil que um único material seja capaz de cumprir todos esses requisitos. Logo, objetivo principal de embalagens multicamadas é prevalecer das propriedades únicas de diversos materiais diferentes com o objetivo de fabricar uma embalagem cujas propriedades são melhores que aquelas dos materiais isolados (ANUKIRUTHIKA *et al.*, 2020; WALKER *et al.*, 2020).

Para realizar a junção de diversos materiais, é comum o uso de adesivos. Exemplos incluem poliolefinas, como polietileno, polipropileno e poliuretano devido às suas boas propriedades mecânicas e de barreira. Na indústria de alimentos, é comum embalagens multicamadas possuírem de 3 a 7 camadas (ANUKIRUTHIKA *et al.*, 2020). Além de adesivos, pode-se ter o uso de outros aditivos, como TiO_2 , cuja fração mássica pode ser menor que 1 % (WALKER *et al.*, 2020). Um exemplo clássico são as embalagens Tetra Pak®, que possuem 6 camadas (Figura 12), sendo elas (EBADI *et al.*, 2016):

- 1) PE: Camada externa que atribui impermeabilidade a água e bactérias;
- 2) Papel Kraft: Rigidez e durabilidade;
- 3) PE: Camada adesiva;
- 4) Alumínio: Impermeabilidade ao oxigênio;
- 5) LDPE: Camada adesiva;
- 6) PE: Camada interna que fica em contato com o líquido.

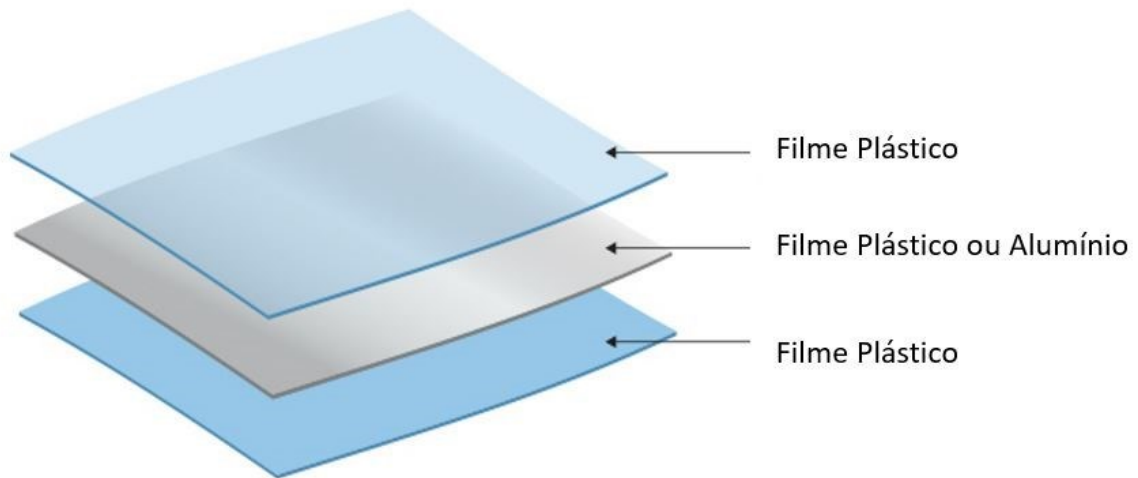
Figura 13 – Esquemática das camadas de uma embalagem do tipo Tetra Pak®



Fonte: Ebadi *et al* (2016)

Há também o uso de materiais laminados em embalagens de carnes frescas embaladas a vácuo. Nesse caso, há a necessidade de embalagens com baixo permeabilidade ao oxigênio, boas propriedades mecânicas e que sejam termossoldáveis, sendo as embalagens de PET/PE adequados para esse fim. No caso de salgadinhos, também há o uso de embalagens multicamadas laminadas de PET/metálico/PE a fim de proporcionar uma ótima barreira a gases e luz e ser termossoldável (Figura 14) (JORGE, 2013).

Figura 14 – Exemplo de embalagem multicamada laminada



Fonte: Google Imagens

Diferentes maneiras de produzir embalagens multicamadas são possíveis. Alguns exemplos incluem coextrusão, laminação e revestimento. A coextrusão é a técnica mais utilizada para esse fim e utilizada dois ou mais materiais em forma de *pellets* ou grânulos que são submetidos a altas temperaturas, sendo derretidos separadamente e em seguida combinados e extrudados como uma única folha de diversas camadas (ANUKIRUTHIKA *et al.*, 2020).

Por sua vez, a laminação é utilizada para juntar pelo menos três materiais distintos em uma única folha. A técnica consiste em realizar o derretimento de um material polimérico, como o LDPE, e utilizá-lo como camada adesiva para outros dois materiais. Após a deposição do polímero, as três camadas são prensadas com o auxílio de um rolo refrigerado para solidificar o polímero. A vantagem dessa técnica é a possibilidade de trabalhar com materiais não plásticos, como o papel (ANUKIRUTHIKA *et al.*, 2020), podendo ser utilizada, por exemplo, para realizar a junção das camadas 2 e 4 da Figura 13, sendo PE utilizada como o polímero adesivo. Ela ainda pode ser subdividida em três diferentes tipos: Laminação a seco, onde o adesivo é seco sobre uma das camadas antes de haver a adesão da terceira camada; laminação sem solvente, onde o adesivo é totalmente sólido e não necessita secagem, sendo necessário somente aquecimento leve para reduzir a viscosidade para facilitar a adesão; e laminação úmida, que utiliza adesivos à base de amido ou proteínas, necessitando uma etapa de secagem (ANUKIRUTHIKA *et al.*, 2020).

As multicamadas produzidas por revestimento se assemelham muito ao processo utilizado na laminação. Porém, temos somente dois materiais, ou camadas, durante o processo. A segunda camada pode ser um polímero derretido, como PEBD, ou alguma solução contendo o polímero, e é depositada sobre uma camada base. Em seguida, há a secagem do solvente, fabricando um material bicamada. Outra possibilidade é o uso de vácuo para realizar a evaporação do solvente, porém o processo passaria de contínuo para batelada. (ANUKIRUTHIKA *et al.*, 2020).

Por volta de 100 milhões de toneladas de plásticos multicamada são produzidos anualmente em todo o mundo. Desses, cerca de 40 % não são utilizados devido a problemas durante a produção, sendo, por exemplo, sobras devido a cortes de embalagens. Como a reciclagem de materiais multicamada não é possível através de métodos clássicos, como reciclagem mecânica, esse desperdício se torna um grande problema. Materiais multicamadas precisam primeiramente ter suas camadas separadas para então poderem ser reciclados de maneira habitual. Entretanto, há falta de tecnologias nessa área que sejam viáveis economicamente (WALKER *et al.*, 2020).

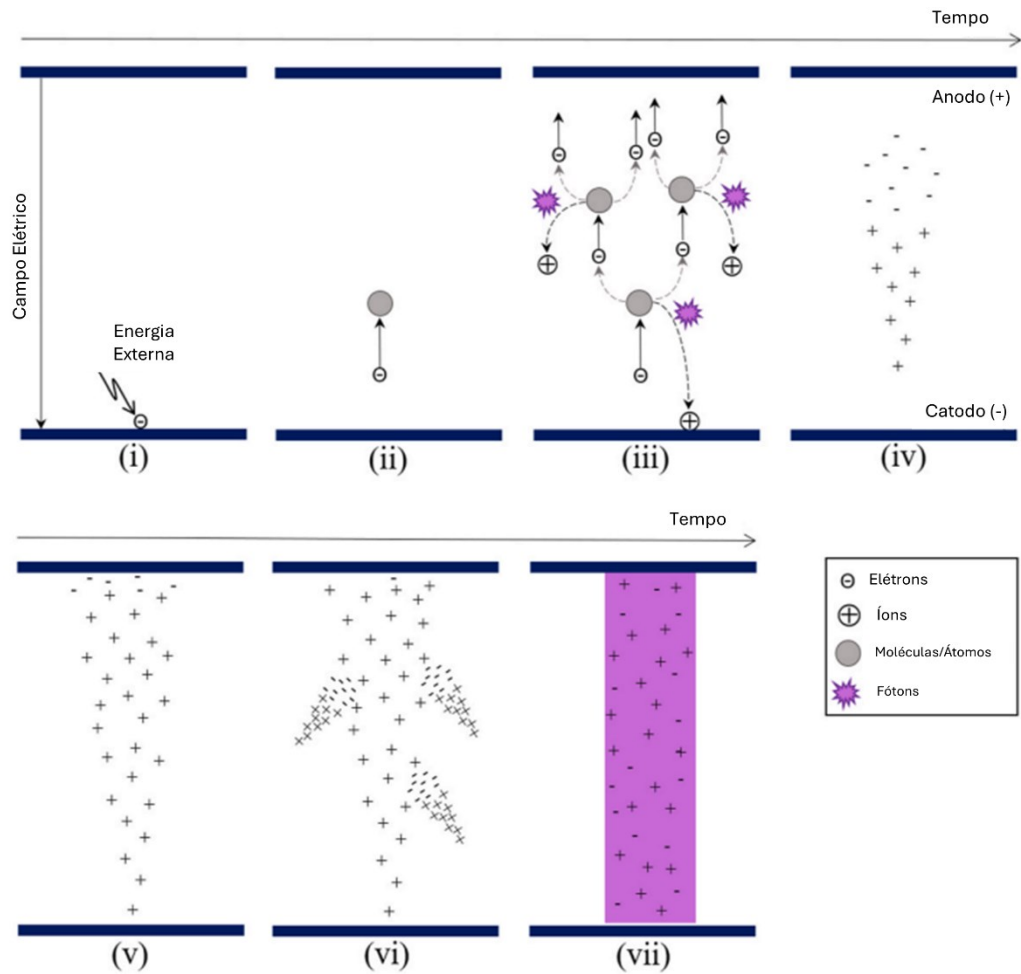
Algumas alternativas existem, como a dissolução seletiva de polímeros mencionada por Walker et al (2020) utilizando diversos solventes, como acetona, tolueno e dimetilsufóxido. Entretanto, o uso desses não tem caráter ecológico, uma vez que são tóxicos ao meio ambiente. É possível também realizar a delaminação dos materiais utilizando solventes para dissolver as camadas de adesivo ou a trituração do material multicamada para a formação de microemulsão em solução contendo surfactante que promove a separação das camadas. Há sempre também a possibilidade de incineração do material, porém esse método promove grande geração de gases que contribuem para o aumento do aquecimento global (SOARES *et al.*, 2022).

Nota-se que alternativas são necessárias para a fabricação de embalagem multicamada, visando um menor uso de materiais e uma maior facilidade no momento da reciclagem. Uma alternativa seria o uso de plasma frio para melhorar a compatibilidade entre camadas. Com ele, seria possível aderir dois materiais sem a necessidade de uma camada adesiva entre eles. Além disso, novos tipos de embalagens multicamadas poderiam ser formados, uma vez que a compatibilização entre polímeros polares, como a maioria dos biopolímeros, e apolares é possível através dessa técnica (CHEN *et al.*, 2020a; HEIDEMANN *et al.*, 2019; HU *et al.*, 2021a).

2.2 PLASMA FRIO

O plasma consiste em um gás completamente ou parcialmente ionizado que resulta da aplicação de energia – principalmente de fontes de campo eletromagnético – em um gás neutro, formando espécies reativas (BRUGGEMAN; IZA; BRANDENBURG, 2017). Uma das possibilidades é o choque de elétrons movidos por um campo elétrico com um gás, gerando espécies altamente reativas, como radicais livre e íons, que formam um efeito em cascata ao reagir com espécies neutras (Figura 15). Logo, o plasma consiste em elétrons livres, radicais livres, íons (positivos e negativos), átomos e moléculas (excitados e neutros), e radiação UV-Vis, sendo classificado em dois tipos: térmico e não térmico. O plasma térmico tem equilíbrio local entre a temperatura do gás e dos elétrons na faixa de milhares de graus celsius. No plasma não térmico – ou plasma frio (PF) – a temperatura está próxima à ambiente, os elétrons (partículas mais leves) estão a uma temperatura muito alta, enquanto as outras partículas de gás (partículas pesadas) estão à temperatura ambiente, criando um desequilíbrio local (LAROQUE *et al.*, 2022). O desequilíbrio é mantido porque a transferência de energia do campo elétrico aplicado é muito mais rápida e eficiente para os elétrons do que pelas colisões entre elétrons e partículas pesadas, assim mantendo o gás a baixas temperaturas. (MISRA; SCHLUTER; CULLEN, 2016).

Figura 15 – Processo de formação de plasma frio com campo eletromagnético



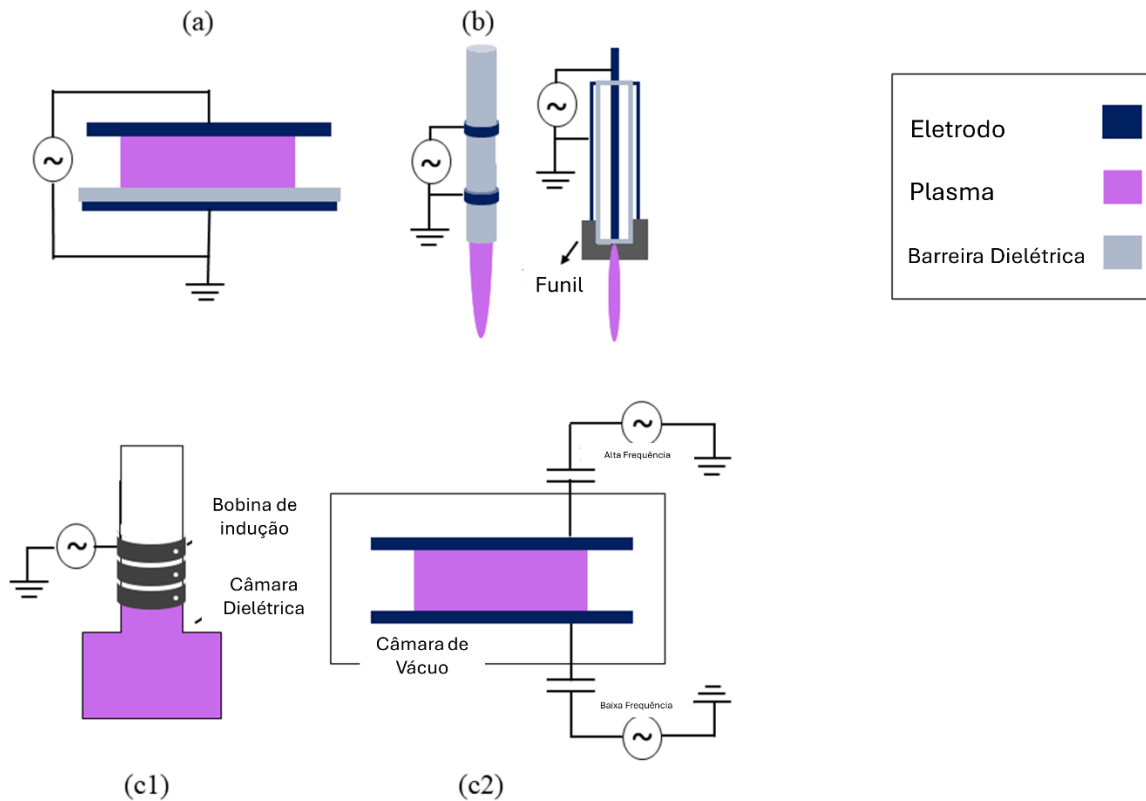
Fonte: Adaptado de Laroque *et al.* (2022)

O PF é uma tecnologia emergente amplamente utilizada em pesquisas para alterar as características de matérias-primas, podendo ser utilizado desde baixas pressões até pressões atmosféricas, aplicando diferentes gases e taxas de fluxo. No entanto, a pressão atmosférica e o ar como gás ionizante são preferidos devido ao baixo custo e disponibilidade. O PF pode ser gerado em diversos tipos de reatores, entre eles descarga de barreira dielétrica (DBD) (CARVALHO *et al.*, 2021; GE *et al.*, 2022; SHEN *et al.*, 2022; SRANGSOMJIT *et al.*, 2022), jato de plasma (PJ) (LARICHEH; FAZEL; GOLI, 2022; WU *et al.*, 2019), e radio frequência (RF) (OKYERE; BERTOFT; ANNOR, 2019; SIFUENTES-NIEVES *et al.*, 2020).

Tipicamente, reatores do tipo DBD consistem em dois eletrodos atuando como polos positivo e negativo em paralelo com uma barreira dielétrica (polímeros, vidro, quartzo) entre eles para melhor distribuir a energia e evitar a formação de arcos elétricos (LAROQUE *et al.*,

2022; MISRA; SCHLUTER; CULLEN, 2016). A amostra a ser tratada é colocada entre os eletrodos e entra em contato direto com o PF. Esse tipo de reator é o mais utilizado atualmente devido ao baixo custo, boa escalabilidade e versatilidade, permitindo diferentes configurações de eletrodos e barreiras dielétricas (Figura 16a) (LAROQUE *et al.*, 2022).

Figura 16 – Diferentes tipos de reatores para a formação de plasma frio



4

(a) Descarga de barreira dielétrica, (b) jato de plasma, (c1) plasma capacitivamente acoplado, (c2) plasma indutivamente acoplado. Fonte: Leandro et al. (2023)

O reator do tipo PJ tem princípio similar ao DBD. No entanto, o reator é cilíndrico, contendo dois eletrodos concêntricos e uma barreira dielétrica entre eles (MISRA; SCHLUTER; CULLEN, 2016). O gás a ser ionizado – geralmente um gás nobre ou uma mistura de gases conhecida – flui através do centro do cilindro sob uma alta taxa de fluxo, sendo soprado para fora do reator, resultando em um jato com alta concentração de espécies reativas. No caso do PJ, a amostra é colocada na ponta do cilindro por onde a espécies reativas são expelidas (Figura 16b).

Diferentes sistemas podem gerar plasma através de RF. Plasma indutivamente acoplado (ICP) e plasma capacitivamente acoplado (CCP) são os mais comuns. No ICP, a tensão RF é aplicada através de dois eletrodos paralelos e a amostra é colocada entre os eletrodos, de maneira muito similar à reatores DBD (Figura 16c). No CCP, a corrente RF circula em bobinas ou antenas e o plasma é conduzido para uma câmara dielétrica onde a amostra é colocada (BERMUDEZ-AGUIRRE, 2020; LAROQUE *et al.*, 2022).

Outros reatores têm sido usados em menor escala, como *glow discharge*, gerado quando uma fonte de energia é usada em rádio frequência ou micro-ondas acoplada a eletrodos ou uma bobina de indução em baixa pressão, e *pin-to-plate* e descarga corona, que são semelhantes ao DBD, usando dois eletrodos, mas pinos formam o polo positivo superior no lugar de uma placa metálica (BERMUDEZ-AGUIRRE, 2020; BRUGGEMAN; IZA; BRANDENBURG, 2017; LAROQUE *et al.*, 2022).

2.2.1 Efeito do Plasma Frio em Filmes Polímeros

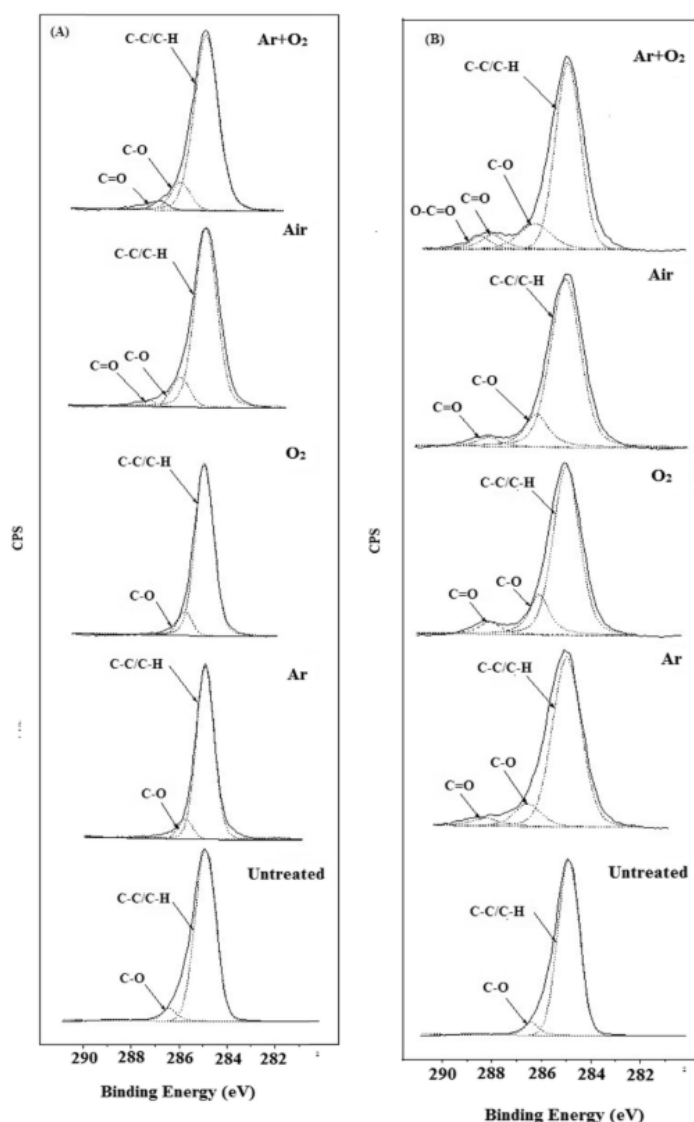
O processo de fabricação de embalagens multicamada por PF é baseado na capacidade das espécies reativas geradas de interagir com o material sendo tratado e modificar sua polaridade e rugosidade superficial. É comum observar uma diminuição do ângulo de contato com a água após o tratamento por PF, sendo o grau de diminuição diretamente ligado à potência aplicada durante o tratamento e à duração desse tratamento (CHEN *et al.*, 2019a; HEIDEMANN *et al.*, 2019; PANDIYARAJ *et al.*, 2016).

2.2.1.1 Modificações Primárias

A diminuição do ângulo de contato e o aumento da polaridade estão diretamente ligados a formação de novos grupos funcionais na superfície do material. Grupos como hidroxila (-OH), carbonila (C=O) e ácido carboxílico são formados a partir da quebra das ligações químicas da matriz polimérica do material tratado pelas espécies altamente reativas do PF, como $\cdot\text{NO}$, O_2^- , $\cdot\text{OH}$, H_2O_2 e O_3 (LAROQUE *et al.*, 2022). Um estudo realizado em PEBD tratado por PF utilizando Ar e O_2 como gases ionizantes por Pandiyaraj et al. (2016) demonstrou os grupos funcionais formados em função do tempo de tratamento e tensão elétrica aplicada através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Observa-se o crescimento de picos relacionados a grupos funcionais oxigenados conforme o tempo de

tratamento se torna mais prolongado (Figura 17A), com a formação de grupos C=O e C-O, e a diminuição do pico centrado em 285 eV, significando uma quebra das ligações C-C e C-H. Além disso, uma maior tensão elétrica gerou um aumento desses picos quando comparado ao mesmo tempo de tratamento com tensão inferior (Figura 17B), além da formação de novos picos, como O-C=O devido a uma provável maior concentração de espécies reativas (PANDIYARAJ *et al.*, 2016).

Figura 17 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X de PEBD tratado por plasma frio



Tratamentos realizados a 12 kV (A) e 14kV (B). Fonte: Pandiyaraj *et al.* (2016)

O aumento da polaridade também foi reportado por Honarvar *et al.* (2017) e Moradi *et al.* (2023) no tratamento de PP e PEBD, respectivamente. Foi observado o aparecimento de

picos e bandas relacionados a grupos hidroxila e carbonila no espectro de infravermelho do PP após o tratamento por PF utilizando ar atmosférico em um sistema chamando de *roll-to-roll*, que é semelhante ao DBD. A formação desses grupos reduziu o ângulo de contato do polímero de 89 para 52° após cerca de 2 minutos de tratamento (HONARVAR *et al.*, 2017). Resultado semelhante foi observado para PEBD, reduzindo de 89 para 42° o ângulo de contato após 45 s de tratamento utilizando um sistema de PF semelhante (MORADI *et al.*, 2023).

Pode-se também medir a energia superficial livre do polímero a fim de verificar o aumento da polaridade. Nesse contexto, nota-se um aumento na componente polar da energia total livre de polímeros após o tratamento com PF, justamente devido à formação de grupos polares. Esse aumento da componente polar tem comportamento similar ao observado para a diminuição do ângulo de contato, com tratamentos mais longos produzindo componentes de valor mais elevado (CHEN *et al.*, 2019a). Apesar do aumento da componente polar ser um fato comum após o tratamento por PF, isso não acontece sempre para a componente dispersiva. Alguns estudos mostram uma diminuição da componente dispersiva com o tratamento de plasma (CHEN *et al.*, 2019a; JURAK *et al.*, 2017), enquanto outros mostram que não há mudanças após o tratamento (NAVANEETHA PANDIYARAJ *et al.*, 2016a), e ainda alguns que mostram um aumento (AROLKAR *et al.*, 2015).

Além do aumento da polaridade, também é observado o aumento da rugosidade superficial após o tratamento, contribuindo para o aumento da compatibilidade entre camadas em embalagens multicamadas devido a maior área superficial. Isso é provocado pelas interações do plasma com a superfície do polímero, causando a quebra de ligações químicas e remoção de partículas de baixo peso molecular (HEIDEMANN *et al.*, 2019; HONARVAR *et al.*, 2017; MORADI *et al.*, 2023). Assim como para a energia superficial livre, tratamentos mais extensos acarretam uma maior alteração da morfologia superficial dos filmes tratados (HEIDEMANN *et al.*, 2019; PANDIYARAJ *et al.*, 2016), assim como uma maior potência (SHI *et al.*, 2011).

2.2.1.2 Modificações Secundárias

Há também a possibilidade de alterações nas propriedades mecânicas e de barreira a gases após o tratamento por PF. Vishnuvarthanan e Rajeswari (2015) observaram mudanças significativas nas propriedades mecânicas de PP após tratamento com PF de oxigênio. Os

autores observaram uma diminuição resistência a tração de até 80 % quando realizaram o tratamento por 300 s com uma potência de 29,6 W. Além disso, notaram que a diminuição era correlacionada com o tempo e potência do tratamento, onde tempo mais longos e tratamento mais intensos produziam filmes menos resistentes, e atribuíram isso à ablação ocasionada pelo PF.

Em contraste, Song et al. (2016) trataram poli(ácido lático) (PLA) por 40 min a uma potência de 900 W a uma pressão de 667 Pa e não reportaram mudanças nas propriedades mecânicas do filme. Apesar disso, um tratamento com PF por 40 min é demasiadamente longo quando comparado a outros autores que normalmente limitam-se a durações na faixa de 0 a 10 min (Quadro 3) (HEIDEMANN *et al.*, 2019; PANDIYARAJ *et al.*, 2016; VISHNUVARTHANAN; RAJESWARI, 2015; YAN *et al.*, 2020).

Em filmes de amido, fora observado um aumento na resistência à tração após o tratamento com PF utilizando tanto ar atmosférico como oxigênio a uma pressão de 80 Pa e potência de 25 W. Tratamentos mais longos resultaram em filmes mais resistentes, aumentando em até 98 % a resistência a tração quando os filmes foram tratados por 12 min com ar atmosférico como gás ionizante. Efeitos semelhantes são obtidos com oxigênio, porém menos expressivos, resultando em um aumento de 54 % após 12 min de tratamento. Entretanto, não foram reportadas diferenças significativas para a elasticidade dos filmes independentemente do tempo de tratamento e gás ionizantes utilizado (SHEIKHI *et al.*, 2021a).

Lu et al. (2018) não observaram diferenças significativas nas propriedades mecânicas de filmes de PP biorientado/PEBD (BOPP/PEBD) com tratamento a 1600 Pa utilizando uma mistura de ar atmosférico com oxigênio e uma potência de 84 W por 120 s. Essa indiferença está atrelada à natureza superficial do tratamento por PF, afetando poucos nanômetros de profundidade em um material (LU *et al.*, 2018). Logo, pode-se concluir que filmes mais finos são mais suscetíveis a mudanças em suas propriedades mecânicas. Também não foram observadas mudanças nas propriedades mecânicas em PEBD tratado por 45 s com uma potência de 300 W em pressão atmosférica (MORADI *et al.*, 2023).

Em relação as propriedades de barreira, alguns estudos mostram mudanças na permeabilidade, enquanto outros reportam nenhuma alteração. Sheikhi et al. (2021) reportaram diminuição da permeabilidade ao oxigênio (OP) em filmes à base de amido em aproximadamente 65 e 72 % após tratamento com ar e oxigênio por 12 min, respectivamente. Essa diminuição foi atribuída a uma possível formação de ligações cruzadas entre cadeias de

amido e ao aumento da energia de coesão, dificultando a passagem de O₂ pelo filme. No entanto, filmes de amido e caprolactona tiveram sua OP aumentada após o tratamento com ar atmosférico, atribuída a ablação do filme pelo plasma (AROLKAR *et al.*, 2015).

PP e PEBD tiveram sua OP aumentada após tratamento (MORADI *et al.*, 2023; VISHNUVARTHANAN; RAJESWARI, 2015). O aumento da OP em PP se mostrou dependente tanto do tempo de tratamento e quanto da potência aplicada, essa última em maior grau. Comparando a OP de PP não tratado e tratado por 300 s a uma potência de 7,2 W, notou-se um aumento de 1 %, enquanto um tratamento por 300 s com potência de 29,6 W resultou em um aumento de 21 % (VISHNUVARTHANAN; RAJESWARI, 2015). No caso do PEBD, foi reportado um aumento de 3200 % após tratamento por 45 s e 350 W, atribuído também ao efeito de ablação do PF (MORADI *et al.*, 2023). Em contrapartida, não foram observadas mudanças na OP de filmes de BOPP/PEBD (LU *et al.*, 2018).

Sobre alterações na permeabilidade ao vapor de água (WVP), foi reportado aumento em filmes de amido com caprolactona e diminuição em filmes de zeína (AROLKAR *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2019a). Quanto mais longo o tratamento em filmes de amido, maior foi a WVP final, necessitando de pelo menos 1 min de tratamento para as mudanças serem significativas. O aumento foi atribuído à ablação de material dos filmes durante o tratamento (AROLKAR *et al.*, 2015). Há uma mesma correlação para os filmes de zeína, entretanto temos a diminuição da WVP, com tratamento de pelo menos 30 s já resultando em mudanças significativas e não havendo mais alterações em tratamentos mais longos que 60 s. A diminuição da permeabilidade foi ligada ao aumento da tortuosidade e densidade do filme (CHEN *et al.*, 2019a). Nota-se que, mesmo com o aumento da polaridade superficial em ambos os estudos, a WVP sofreu alterações diferentes. Logo, não é possível fazer a ligação entre a variação dessas duas propriedades.

No caso de PP e BOPP/PEBD, somente foram reportadas mudanças na WVP para PP quando tratado com 29,6 W por pelo menos 60 s (LU *et al.*, 2018; VISHNUVARTHANAN; RAJESWARI, 2015). Também não foram observadas mudanças em filmes de gelatina, glúten e amido (GOIANA *et al.*, 2021; LEDARI; MILANI; LANBAR, 2020; MOOSAVI *et al.*, 2020). Essas variações nos resultados obtidos podem estar ligadas as diferenças nas matrizes poliméricas dos diferentes polímeros e aos parâmetros do PF aplicado, como potência, pressão, gás ionizante, tempo de tratamento, tipo de reator, entre outros. Nota-se uma grande variação desses ao observar a literatura e ausência de todos os parâmetros utilizados em alguns estudos, o que dificulta tanto a reprodutibilidade quanto a comparação entre estudos

(Quadro 3). Portanto, faz-se necessária a análise de caso a caso ao tratar filmes poliméricos com PF, uma vez que, excluindo as modificações primárias, não se pode generalizar os possíveis resultados.

Quadro 3 – Estudos realizados com plasma frio em diversos polímeros e os principais resultados observados

Polímero	Parâmetros do Plasma Frio	AdC	RS	WVP	OP	RT	AnR	Informações adicionais	Fonte
PEBD 40 µm	DBD Eletrodos: 30 x 30 cm Barreira dielétrica: 2 placas de PP de 3 mm Distância entre eletrodos: 6 mm Pressão: 1 atm Gás: Ar, ar atmosférico, O ₂ , Argônio + O ₂ Tempo: 0 – 60 s Tensão: 12 e 14 kV Frequência: 50 Hz	↓	↑	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Maior formação de grupos polares e rugosidade superficial com maior tempo, tensão e quando Ar + O ₂ aplicados.	(PANDIYARAJ <i>et al.</i> , 2016)
PEBD 40 µm	DBD Eletrodos: 30 x 30 cm Barreira dielétrica: 2 placas de PP de 3 mm Distância entre eletrodos: 6 mm Pressão: 1 atm?	↓	↑	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Rugosidade e energia superficial aumentam até a proporção de 2:0,4 LPM e diminuem quando é utilizado 0,6 LPM de O ₂ na mistura de gases ionizantes, sendo a energia similar àquela do PEBD não tratado. Autores atribuem esse comportamento à	(NAVANEETHA PANDIYARAJ <i>et al.</i> , 2016a)

Gás: Ar + O₂ em diferentes proporções

Tempo: 60 s

Tensão: 14 kV

Frequência: 50 Hz

DBD

Eletrodos: 5 cm de diâmetro?

Barreira dielétrica: 2 placas de quartzo de 3 mm

Distância entre eletrodos: 5 mm

↓

↑

↓

n.a.

↑

↑

Pressão: 1 atm?

Gás: Ar atmosférico?

Tempo: 0 – 150 s

Potência: 100 W

DBD

Eletrodos: ?

Barreira dielétrica: Placa de Pétri

↓

↑

n.a.

n.a.

n.a.

n.a.

Distância entre eletrodos: 5 mm

alta eletronegatividade do oxigênio e à alta perda de energia na excitação em nível vibracional.

Ângulo de contato reduziu até um tempo de tratamento de 90 s (CHEN *et al.*, 2019a)

Poli(caprolactona) e poli(ácido láctica)

Adesão da uma camada de amido melhorou significativamente nos filmes de PCL e PLA após o tratamento com plasma frio. (HEIDEMANN *et al.*, 2019)

Ângulo de contato praticamente não se alterou em tratamento com tempo superior a 5 min para ambos os polímeros tratados.

Radio Frequência

Pressão: 0,001 atm

Gás: Ar atmosférico

n.a.

n.a.

n.a.

n.a.

Tempo: 60 s

Potência: 460 W

Radio frequência

Pressão: 26 – 80 Pa?

Gás: O₂

Tempo: 0 – 300 s

↑

n.a.

Taxa mássica: 2,4 – 4,72

L/min?

Potência: 7,2 a 29,6 W

DBD

bicamada

Elektroden: 8 x 12 cm

$$=$$
$$=$$

$$=$$

Barreira dielétrica: 2?

Distância entre eletrodos: 5

WVP subiu somente quando 29,6 W foram utilizados. Maiores tempos e potência resultaram em maior OP. Nenhuma diferença significativa foi observada para o ângulo de contato com água após 60 s de tratamento. (VISHNUVARTHANAN; RAJESWARI, 2015)

Nenhuma mudança foi observada para as permeabilidades e propriedades mecânicas. Plasma não afetou as propriedades de *bulk* do material. (LU *et al.*, 2018)

cm

Pressão: 1600 Pa

Gás: Ar atmosférico + O₂

Taxa mássica: 200 e 500

mL/min para oxigênio e ar
atmosférico, respectivamente

Tempo: 120 s

Potência: 84 W

PEBD

Roll-to-roll

Eletrodos: Rolos?

Barreira dielétrica: ?

Distância entre eletrodos: ?

Pressão: ?

Gás: Ar atmosférico

Tempo: 45 s

Potência: 350 W

Gelatina

DBD

Eletrodos: 6 x 16 cm de

alumínio

Barreira dielétrica: 2 placas

de teflon de 1 mm

↓ ↑ n.a. ↑ = =

OP apresentou aumento após o tratamento, (MORADI *et al.*, 2023) porém os valores apresentados estão mal apresentados. Nenhuma diferença significativa nas propriedades mecânicas foi apresentada.

↓ ↑ = ↓ ↓ ↓

Autores variaram a potência devido às (LEDARI; MILANI; diferentes energias de ionização LANBAR, 2020) (*breakdown*).

AnR diminuiu para as amostras tratadas com ar, N₂, Argônio e Argônio + etanol, e

Distância entre eletrodos: 6 mm

Pressão: 1 atm

Gás: Ar atmosférico, N₂, O₂, Ar e Ar + etanol.

Tempo: 900 s

Potência: Variada entre 16,5 e 30 W, a depender do gás utilizado.

Amido de milho

DBD

Eletrodos: De alumínio com 8 cm de diâmetro

Barreira dielétrica: 2 placas de acrílico de 5 mm + placa de Petri de acrílico

Distância entre eletrodos: 15 mm

Pressão: 1 atm?

Gás: Ar atmosférico?

↑ ↑ = n.a. ↑ ↓

aumentou para aquelas tratadas com O₂.

RT foi menor em todos os testes, com o tratamento com N₂ produzindo os filmes menos resistentes e menos elásticos.

Ar + etanol foi o gás que mais diminuiu o AdC, seguido por somente Argônio e ar atmosférico.

O₂ foi o gás que mais diminuiu a permeabilidade a oxigênio.

Ar foi o que mais aumentou a rugosidade superficial, seguido por ar atmosférico.

O ângulo de contato dos filmes e a quantidade de matéria insolúvel aumentaram após o tratamento. (GOIANA *et al.*, 2021)

O aumento do ângulo de contato foi ligado a oxidação de grupos hidroxila para carbonila, formando novas ligações de hidrogênio, assim diminuindo a disponibilidade de grupos polares na superfície do filme, aumentando a hidrofobicidade.

Amido com quitosana	Radio frequência Pressão: 80 Pa Gás: Ar sintético e Ar Taxa mássica: 0,005 L/min Tempo: 0 – 1200 s Potência: 25 W Onda senoidal de 20 kHz	↓	n.a.	=	↓	↑	↑	plasma nos “picos” em detrimento aos vales na superfície do filme, resultando em um filme menos rugoso após o tratamento pelos efeitos de ablação do plasma frio Ar sintético foi mais efetivo na redução do AdC e no aumento da AnR. (SHEIKHI <i>et al.</i> , 2021b) Ar foi melhor para aumentar a RTe a barreira ao oxigênio, e não teve efeito na elasticidade dos filmes. Aumento na RT pode estar atrelado ao aumento nas ligações cruzadas entre cadeias e entre polímeros através da formação de radicais de carbono a partir de ligações C-C ou C-H. Como a OP está ligada a densidade do polímero, o aumento nas ligações cruzadas tenderia a reduzir a permeabilidade desse gás. Como Ar foi mais efetivo no aumento da RT, também foi mais efetivo na diminuição da OP
Poli(ácido lático)	Micro-ondas	↑	↑	n.a.	n.a.	=	=	Temperatura dos filmes aumentou cerca de (SONG <i>et al.</i> , 2016)

Pressão: 667 Pa

Gás: O₂

Taxa mássica: 20 L/min

Tempo: 0 – 2400 s

Potência: 900 W

Radio frequência

Pressão: 80 Pa

Gás: Ar atmosférico e O₂

Taxa mássica: ?

Tempo: 0 – 1200 s

Potência: 25 W

Onda senoidal de 20 kHz

Roll-to-roll

Gás: Ar atmosférico

Pressão: 1 atm

Tempo: 45 s

Potência: 350 W

Radio frequência

Pressão: 26,7 Pa

Gás: O₂

Taxa mássica: 0,005 – 0,0010

5 °C após o tratamento.

Aumento do AdC foi atribuído ao aumento da rugosidade dos filmes.

Ar foi mais efetivo na redução do AdC e no aumento da RT. (SHEIKHI *et al.*, 2021a)

Aumento levemente maior na rugosidade superficial quando o tratamento foi realizado com ar.

Aumento da OP ligado à ablação do plasma. (MORADI *et al.*, 2023)

De maneira geral, quanto maior a potência, maior a variação nas propriedades analisadas. (VISHNUVARTHANAN; RAJESWARI, 2015)

Potência foi consideravelmente mais

Amido de trigo

PEBD

PP

↓ ↑ = ↓ ↑ =

↓ ↑ n.a. ↑ = =

↓ ↑ ↑ ↑ ↓ n.a.

Amido com policaprolactona	L/min?							significativa na variação das propriedades analisadas do que o tempo.
	Tempo: 0 – 300 s							WVP somente aumentou quando uma potência de 29,6 W foi aplicada.
	Potência: 7,2 a 29,6 W							Autores reportaram perda de massa dos filmes após o tratamento com plasma. (AROLKAR <i>et al.</i> , 2015)
	Frequência: 8 -12 MHz?							Tratamentos mais longos resultaram em uma perda de massa maior, com um tratamento de 300 s reduzindo a massa dos filmes em aproximadamente 1,1 %.
	Radio frequência							Tratamentos de até 30 s não afetaram as propriedades de barreira.
	Pressão: 15 Pa							Filmes tratados se degradaram mais rapidamente. Tratamentos mais longos resultaram em degradação mais rápida.
	Gás: Ar atmosférico							
	Taxa mássica: ?							
	Tempo: 0 – 300 s							
	Potência: 40 W	↓	↑	↑	↑	n.a	n.a.	
	Frequência: 13,56 MHz							

AdC: Ângulo de contato com água; RS: Rugosidade superficial; WVP: Permeabilidade ao vapor de água; OP: Permeabilidade ao oxigênio; RT: Resistência à tração;

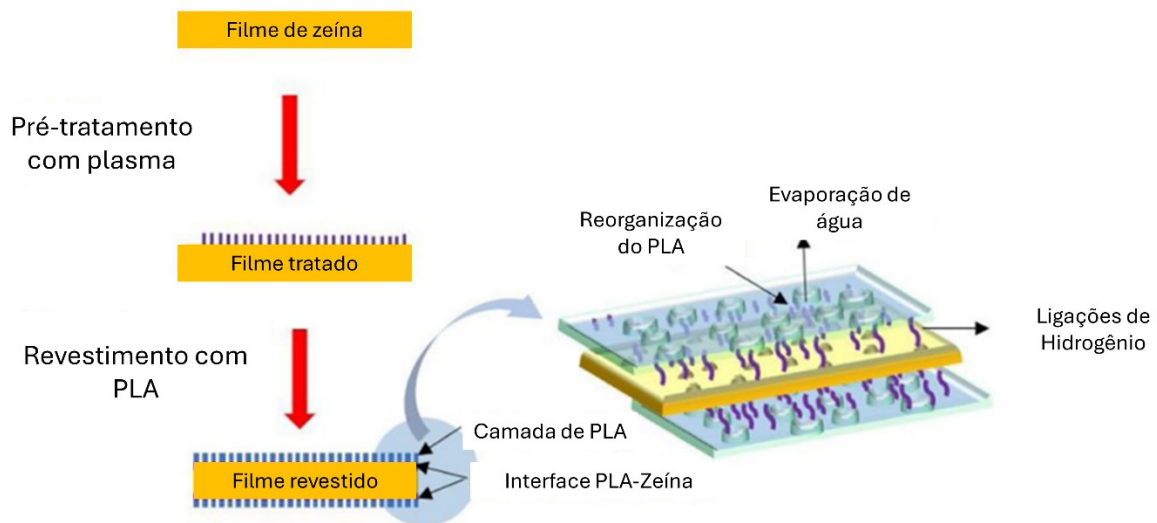
AnR: Alongamento na ruptura; ?: Artigo não indica claramente; n.a.: Não avaliado.

2.2.2 Embalagens Multicamada Produzidas com Plasma Frio

Devido às modificações superficiais induzidas nos polímeros, a fabricação de embalagens multicamada entre materiais originalmente não compatíveis se torna possível. Assim, há a possibilidade de fabricar embalagens utilizando, por exemplo, PET e amido, sem o uso de adesivos ou solventes tóxicos e promovendo o uso de materiais biodegradáveis (WIAÇEK *et al.*, 2017). Além disso, pode-se também modificar polímeros apolares que são utilizados atualmente em embalagens para que possam aumentar a vida de prateleira de produto através do recobrimento com compostos ativos (KARAM *et al.*, 2016).

Polímeros naturais são conhecidos por possuírem propriedades mecânicas e de barreira inferiores às aquelas apresentadas por polímero não-biodegradáveis, como PEBD, PP e PET. Algumas soluções para isso seriam a mistura de biopolímeros, formando filmes compósitos (CHEN *et al.*, 2019a) e a fabricação de filmes multicamada com diferentes polímeros a fim de compensar suas fraquezas. Nesse contexto, um estudo mostrou a possibilidade do recobrimento de zeína com PLA com o auxílio do PF. Isso se torna possível justamente devido a formação de grupos polares na superfície da zeína, o que promove ligações de hidrogênio entre esse polímero e as unidades de ácido láctico (Figura 18). Além da compatibilização, o filme bicamada resultante possui propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água superiores às aquelas observadas para os filmes de zeína (CHEN *et al.*, 2020a).

Figura 18 – Esquemática da funcionalização de filmes de zeína com o tratamento por plasma frio



Fonte: Chen *et al.* (2020)

A compatibilização entre zeína e quitosana também foi avaliada. Chen et al. (2018) trataram filmes de quitosana adicionados de cloridrato de ciprofloxacina utilizando reatores do tipo DBD e constataram que, além da melhor adesão entre os polímeros, não houve quaisquer danos a capacidade antibacteriana do cloridrato após o tratamento com PF. Entretanto, a efetividade do antibiótico foi afetada ao se realizar a fabricação dos filmes bicamada, exibindo esse um halo de inibição menor quando comparado ao filme de quitosana/cloridrato. Os autores atribuíram essa diminuição no halo à formação de ligações cruzadas entre a quitosana e a zeína, o que diminuiu a difusão da droga, evitando rápidas liberações indesejadas (CHEN *et al.*, 2018).

No contexto de biopolímeros, Heidemann et al. (2019) avaliou a adesão entre policaprolactona (PCL) e PLA com amido também utilizando um reator do tipo DBD. Nesse estudo, foi concluído que a adesão entre PCL com amido e PLA com amido aumentou como tratamento e teve correlação com o tempo de exposição do PCL ou PLA ou PF. A força necessária para delaminar a camada de amido aumentou de 0,58 para 1,12 N após 15 min de tratamento no caso do PCL e de 0,84 para 2,29 N após 1 min de tratamento no PLA. Adicionalmente, o grau de adesão segundo a ASTM D3359 – norma técnica para a avaliação de adesão entre camadas de um material – aumentou de 0B (mais de 65 % do material removido) para 4B (menos de 5 % removido) no caso do PCL e de 0B para 5B (nenhuma remoção) no caso do PLA (HEIDEMANN *et al.*, 2019).

Compatibilizações similares foram reportadas para o tratamento em polímeros sintéticos, como PP, PET e PEBD. Filmes de PP e carboximetilcelulose tem propriedades mecânicas melhoradas quando o PP é previamente tratado com PF, com o alongamento na quebra (AnR) aumentando de 11,2 para 20,3 % e a resistência a tração (RT) aumentando de 58,2 para 61,8 MPa. Também houve mudança na WVP, reduzindo em 30 % quando comparado ao filme bicamada sem PF. Essa melhora também fora observada ao comparar filmes de PP com os filmes bicamada com PF (HONARVAR *et al.*, 2017). Os autores não propuseram uma explicação para esses aumentos, focando no efeito da adição de óleo essencial na camada de CMC nas propriedades do filme. Entretanto, a diminuição da WVP pode ser simplesmente devido a adesão de mais material a embalagem, aumentando sua espessura e diminuindo a difusão através do filme. Com o PF, os 2 materiais estão mais compactados, o que contribui para a diminuição da permeabilidade de gases (SHEIKHI *et al.*, 2021b).

Uma quantidade maior de estudos utilizando PET como camada base foi realizada. As compatibilizações foram realizadas com quitosana (JURAK *et al.*, 2017; LEI *et al.*, 2014), CMC (NASIRI *et al.*, 2021), amido (WIAÇEK *et al.*, 2017), e uma mistura de *Whey protein*, CMC e quitosana (HU *et al.*, 2021b). Desses, o único estudo que avaliou diferenças nos filmes com e sem PF feito por Hu *et al.* (2021b). PET recoberto por *Whey*/CMC/quitosana apresentou diferenças significativas com tratamento prévio com PF. Ademais, o tipo de reator utilizado teve influência nos resultados. O PF melhorou a RT e a AnR dos filmes bicamada, entretanto o tratamento utilizando radio frequência apresentou propriedades mecânicas melhores que aqueles tratados com descarga corona. Isso foi observado também para a permeabilidade ao oxigênio e ao dióxido de carbono, porém nenhuma diferença na WVP foi observada, mesmo quando comparado ao filme de somente PET. A RT final foi levemente menor que PET não tratado, enquanto a AnR foi superior. É provável que o tratamento com radio frequência produziu PET com maior energia superficial livre, principalmente sua componente polar, quando comparado àqueles tratados com descarga melhorando interação intermolecular e a redução do volume livre entre camadas (HU *et al.*, 2021b).

Também é possível encontrar estudos que trataram PEBD e fizeram a sua compatibilização com CMC, colágeno (LOKE *et al.*, 2021), quitosana (MORADI *et al.*, 2020; PANDIYARAJ *et al.*, 2019), amido, e amido contendo nanopartículas de ZnO (MÜLLER *et al.*, 2022). Entretanto, nenhum desses estudos avaliou a influência dos parâmetros do PF nas propriedades dos filmes bicamada. É importante realizar essa análise, uma vez que diferentes potências, tempos de aplicação, gases ionizantes e pressões podem vir a alterar as propriedades de superfície do polímero a ser tratado, o que pode influenciar suas propriedades mecânicas e de barreira (HU *et al.*, 2021b), assim como a adesividade entre camadas (HEIDEMANN *et al.*, 2019).

Além do uso de polímeros para a confecção de embalagens multicamadas, pode-se utilizar PF para possibilitar a adesão de compostos ativos. Isso foi realizado em alguns estudos com PEBD, onde foi possível aderir nisina (KARAM *et al.*, 2016), compostos polifenólicos (MORADI *et al.*, 2022, 2023), ácido gálico (WONG *et al.*, 2020), e óleo essencial de nós-moscada (YUDHISTIRA *et al.*, 2022). O tratamento com PF melhorou as propriedades ativas dos filmes, aumentando a taxa de liberação e a atividade antimicrobiana (KARAM *et al.*, 2016; WONG *et al.*, 2020).

Na literatura, foram encontrados pouquíssimos estudos que tenham utilizado PF para a produção de embalagens inteligentes. Além disso, nota-se que a quantidade de estudos ainda

é limitada e alguns polímeros, como PVA, ainda não foram estudados para a confecção de embalagens multicamada por meio dessa técnica.

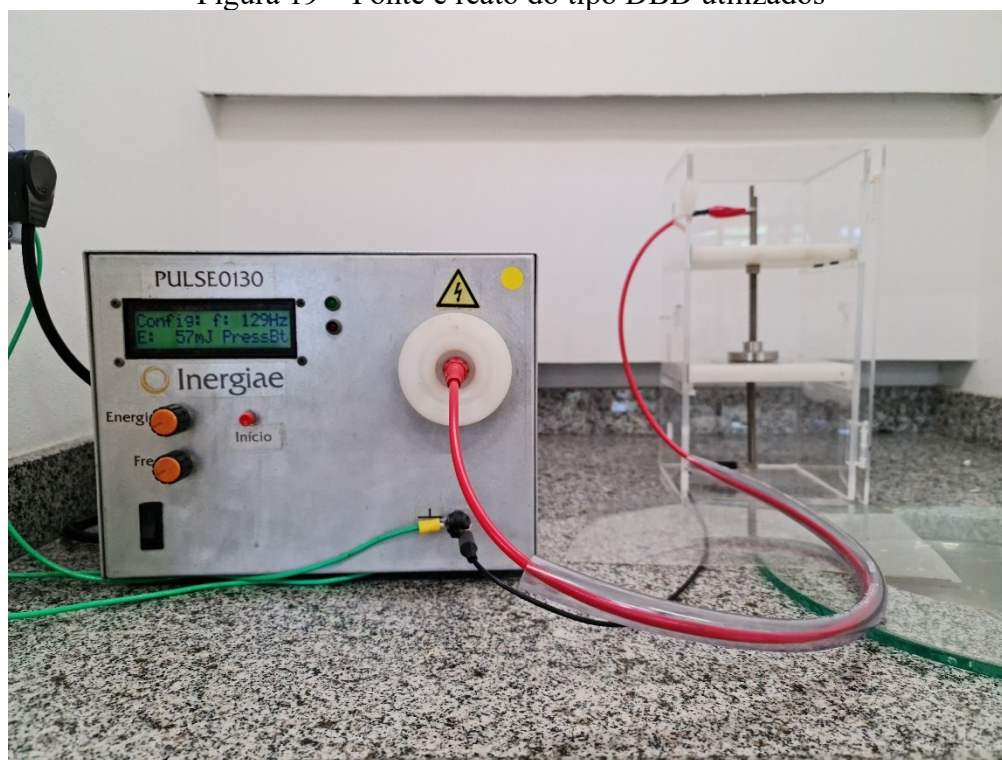
3 MATERIAIS E MÉTODOS

As uvas (*Vitis vinifera*) foram compradas localmente em Florianópolis, SC, Brasil, em julho de 2023. Laponita® S-482 (BYK, Alemanha) foi usada como adsorvente e PEBD com espessura de 100 μm (Videplast, Brasil) foi usado como camada base para o indicador inteligente. HCl 37% (Neon, Brasil), NaOH (Dinâmica, Brasil), glicerol (Dinâmica, Brasil), PVA (Lafan Química, Brasil) e água destilada foram empregados nos experimentos.

3.1 TRATAMENTO COM PLASMA FRIO ATMOSFÉRICO

Os tratamentos com PF foram realizados utilizando um reator do tipo DBD (Figura 19) conectado a uma fonte de alimentação (PLS0130, Inergiae, Brasil) operando a 16 kV e 130 Hz a 1 atm com um espaço de 1 mm entre dois eletrodos circulares de aço inoxidável possuindo 64 e 50 mm de diâmetro para o eletrodo inferior e superior, respectivamente. As amostras de PEBD foram empregadas como barreira dielétrica no eletrodo inferior. Todas as amostras foram limpas com etanol antes dos tratamentos. O ar atmosférico foi usado como gás ionizante em todos os tratamentos, que tiveram duração de 0 a 300 s a uma temperatura de $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa (UR) de $65 \pm 5\%$.

Figura 19 – Fonte e reato do tipo DBD utilizados



Fonte: Autor (2024)

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO PEBD TRATADO

3.2.1 Formação de Grupos Funcionais e Energia Superficial Livre

A formação de grupos funcionais na superfície do PEBD após o PF foi estudada utilizando um espectrofotômetro FTIR equipado com Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR, Cary 660, Agilent, EUA). As amostras foram analisadas na região do infravermelho entre 4000 e 650 cm^{-1} com 20 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} (CAPELLO *et al.*, 2021). As ligações químicas na camada de PVA dos filmes bicamada foram analisados de maneira semelhante.

A energia superficial livre (mJ/m^2) foi medida usando um tensiômetro óptico (Raméhart 250, EUA). Os filmes foram fixados no equipamento e uma gota de 5 μL de água destilada, diiodometano e formamida foi despejada sobre os filmes e o ângulo de contato entre cada líquido e a superfície da amostra foi medido. A energia total de superfície (γ^t), componente polar (γ^p) e componente dispersiva (γ^d) foram calculadas usando Equação 1 (KARBOWIAK; DEBEAUFORT; VOILLEY, 2006):

$$\frac{\gamma^t(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_{lv}^d}} = \sqrt{\gamma^p} \times \sqrt{\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}^d}} + \sqrt{\gamma^d} \quad (1)$$

onde θ (°) é o ângulo formado pela gota do solvente na superfície do filme e γ_{lv}^d e γ_{lv}^p são as componentes dispersiva (apolar) e polar de cada solvente.

3.2.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas do PEBD puro e tratado com PF foram medidas de acordo com a ASTM D882 usando um texturômetro (TA.HD.plus, Stable Micro Systems, Reino Unido). Amostras tratadas por 0, 3, 30, 120 e 300 s foram cortadas em retângulos (4 x 1,5 cm) e fixadas em duas garras metálicas com distância inicial de 2 cm e velocidade de cabeçote de 1 mm/s. A resistência à tração (RT) e o alongamento na ruptura (AnR) foram medidos em pelo menos 10 amostras distintas. (VALENCIA *et al.*, 2019).

3.2.3 Permeabilidade ao Vapor de Água

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) do PEBD puro e tratado com PF foi medida seguindo a norma ASTM E96. (ASTM, 2010a; VALENCIA *et al.*, 2019). Aproximadamente 20 g de água destilada (UR = 100%) foram colocados em cápsulas de alumínio cilíndricas com diâmetro de 6,35 cm, que foram então seladas com amostras tratadas com CAP por 0, 3, 30, 120 ou 300 segundos e armazenadas a 25 °C e UR de $5,1 \pm 1,8\%$. As massas das cápsulas foram monitoradas ao longo de 30 dias e a WVP (g/(dia·m·Pa)) foi calculada com o auxílio da Equação 2:

$$WVP = \frac{\alpha e}{\Delta P} \quad (2)$$

onde α é a perda de massa dada pela regressão linear da massa da capsula medida ao longo do tempo (g/dia), e é a espessura da amostra (m), ΔP é a diferença entre a pressão

interna e externa do vapor de água (3001,63 Pa) e A é a área de troca gasosa da cápsula (aproximadamente 0,0127 m²).

3.3 EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO DE ANTOCIANINAS

As antocianinas foram extraídas da casca de uva (*Vitis vinífera*) seguindo a metodologia descrita por Li et al. (2019), com pequenas alterações. As uvas foram lavadas com água destilada e tiveram sua casca separada da polpa manualmente. Depois disso, a casca foi congelada a -50 °C, liofilizada (Liotop L 101), moída usando um moinho de facas de aço inoxidável (Tecnal TE-631/2, São Paulo, Brasil) e armazenada em frascos escuros a 4 °C até serem utilizadas. Aproximadamente 1 g de casca de uva liofilizada foi adicionada à 50 mL de água acidificada (0,37% HCl, m/v) e mantida sob agitação (120 RPM) com o auxílio de um *shaker* a 40 °C por 80 min. Em seguida, o extrato foi filtrado para remover a casca residual. A concentração antocianinas monoméricas totais (TAC, mg de equivalente de cianidina-3-glicosídeo/L) no extrato foi medida conforme proposto por Giusti e Wrolstad (MÓNICA GIUSTI; WROLSTAD, 2005). Foram diluídos 0,5 mL do extrato em 9,5 mL de tampão de cloreto de potássio 0,020 M (pH = 1,0) e acetato de sódio 0,4 M (pH = 4,5), em tubos de ensaio separados. A absorbância do extrato foi analisada em 522 (A522) e 699 nm (A699), utilizando um espectrofotômetro UV-vis (UV-5100, Metash, China). Em seguida, a TAC foi calculada usando Equação 3:

$$TAC = \frac{[(A_{520}-A_{699})_{pH=1.0}-(A_{520}-A_{699})_{pH=4.5}]M_{\omega}DF}{\varepsilon L} \quad (3)$$

Onde M_{ω} é a massa molecular da cianidina-3-glucosídeo (449,2 g/mol), DF é o fator de diluição (10), ε é o coeficiente de extinção molar (26900 L/(cm mol)) e L é comprimento do caminho ótico (1 cm). Como branco, utilizou-se água destilada (COELHO LEANDRO *et al.*, 2021).

3.4 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOHÍBRIDO

O BH foi obtido adicionando Lap ao extrato de antocianina (pH $\approx$ 2) na proporção de 0,57 g Lap/mg de ACNs e mantendo-o sob agitação a 300 RPM com um agitador

magnético por 15 minutos na ausência de luz (CAPELLO *et al.*, 2019). Esse processo resultou na formação de um gel devido à concentração de Lap de aproximadamente 50%, que foi então seco a 25 °C em um forno convectivo, moído manualmente usando um pilão e padronizado com uma peneira de mesh 100. Logo, as partículas utilizadas possuíam tamanho inferior a 150 µm.

A resposta colorimétrica do BH foi verificada por imersão em tampões com pH de 1 a 12 e a sua dispersividade em água (D , g/L) foi analisada gravimetricamente em diferentes pH pela adição de 0,4 g de BH em 10 mL de solução tampão com pH de 4 a 10. Cada suspensão foi homogeneizada em um vortex por 10 s e então centrifugada a 1700 g por 15 min. Em sequência, o sobrenadante foi recolhido e seco a 105 °C por 24 h. A Equação 4 foi utilizada para calcular a solubilidade do BH (CAPELLO *et al.*, 2019; LEANDRO *et al.*, 2023a):

$$D = \frac{W_d}{V} \quad (4)$$

onde W_d é a massa remanescente de BH no sobrenadante após a secagem (g) e V é o volume de solução tampão utilizado (L).

3.5 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES FORMADORAS DE FILME

As soluções formadoras de filme foram preparadas de maneira similar à Liu *et al.* (2017). Foram adicionados 0,6 g de PVA (3% m/m, PVA:H₂O) e 0,24 g de glicerol (40% m/m, glicerol:PVA) a 20 mL de água destilada e aquecidos em banho-maria a 90 °C sob agitação mecânica (600 RPM) por 30 minutos e depois resfriados até 40 °C. Em seguida, 0,8 g de BH (4% m/v, BH:H₂O) foram adicionados à solução de PVA e agitados (600 RPM) a 40 °C por 30 minutos. Por fim, a solução foi mantida a 40 °C até a fabricação dos filmes indicadores.

Foram preparadas duas soluções diferentes adicionando HCl 0,5 M às soluções indicadoras antes (AB) ou depois (AA) da adição de BH, resultando em soluções com pH de aproximadamente 4,5. Isso foi feito para avaliar o impacto da maior solubilidade do BH em meio básico nas propriedades do indicador (seção 4.2.1), pois a solução contendo BH sem ácido tinha pH de aproximadamente 8,1.

Além disso, foram preparadas três diferentes soluções indicadoras usando o extrato de ACNs seguindo a mesma metodologia. Duas com a mesma concentração de ACNs que AA e AB (aproximadamente 0,07 mg/mL) com pH 2,7 (ACN2.7) e 4,5 (ACN4.5), e uma terceira solução com o dobro da concentração de ACNs e pH 4,5 (2ACN4.5). Esses filmes foram usados como controle nos testes de estabilidade de cor durante armazenamento (seção 3.6.5).

3.5.1 Reologia, Tamanho de Partícula e Potencial Zeta

A distribuição do tamanho de partículas e o potencial zeta do BH nas soluções indicadoras AA e AB foram analisados utilizando um Zetasizer (Zetasizer Nanosizer, Malvern Panalytical, Reino Unido) dispersando BH e Lap modificado (M-Lap) em água deionizada com uma concentração de 0,3 % (m/v) e ajustando o pH da solução para valores entre 4 e 10 (LEANDRO *et al.*, 2023a). A M-Lap é a Lap que adicionada a uma solução de água acidificada (1% HCl, m/m), de maneira similar àquela utilizada para a formação do BH. As curvas de fluxo do PVA acidificado e das soluções indicadoras contendo BH foram realizadas usando um reômetro (MCR 72, Anton Paar, Áustria) com geometria de cilindro concêntrico (PP27). Aproximadamente 15 mL de cada formulação foram submetidos a uma taxa de cisalhamento de 0,1 a 200 s⁻¹ a 20, 30 e 40 °C com duração de 10 minutos para cada varredura (VALENCIA *et al.*, 2015). A lei da potência (Equação 5) foi ajustada aos dados experimentais:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

onde σ é a tensão de cisalhamento (Pa), η é o índice de consistência (Pa·sⁿ), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s⁻¹), e n é o índice de comportamento do fluido (adimensional).

3.6 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES INDICADORES BICAMADA

Os filmes bicamada foram fabricados gotejando 0,3 mL de uma solução indicadora sobre o PEBD tratado com PF. Os filmes indicadores foram então secos a 30 °C em uma estufa convectiva por 24 horas e resultaram em um filme com espessura total de aproximadamente 130 µm, sendo 100 devido à espessura do PEBD e 30 referentes ao indicador. Os filmes foram acondicionados a 58 e 95 % de UR para avaliar a adesão após a

fabricação e durante a vida de prateleira, pois as embalagens contendo alimentos frescos tendem a possuir atmosferas com alta UR.

3.6.1 Cristalinidade

A estrutura cristalina dos filmes AA e AB foi analisada usando um difratômetro de raios-x (Miniflex, Rigaku, Japão) operando a 40 kV e 15 mA (radiação $\text{CuK}\alpha$ 1 $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram registrados a 25 °C entre 2θ de 2 e 70° com aumento na angulação a uma taxa de 20°/min. A distância interplanar d (nm) foi calculada com base no ângulo de difração na intensidade máxima de picos ou halos usando a lei de Bragg. (Equação 6) (CAPELLO *et al.*, 2021):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (6)$$

onde λ é o comprimento de onda (nm) e n ordem de reflexão (1, adimensional).

3.6.2 Umidade e Solubilidade em Água

O teor de umidade (TU, %) dos filmes AA e AB foi determinado gravimetricamente. Para o MC, os filmes foram confeccionados conforme descrito na Seção 3.6 com cadinhos em vez de PEBD. Depois, as amostras foram armazenadas a 25 °C e 95 % de UR por 7 dias antes de serem secas em uma estufa convectiva a 105 °C por 24 horas.

A solubilidade (S, %) foi avaliada por imersão em água destilada. Amostras quadradas de 1 x 1 cm com peso seco conhecido foram imersas em 50 mL de água destilada e colocadas em um agitador sob agitação de 100 RPM a 25 °C por 24 horas. Depois, os filmes foram removidos da água destilada e secos em forno a 105 °C por 24 horas. MC e S foram calculados usando a Equação 7 (CAPELLO *et al.*, 2021):

$$X = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} * 100 \quad (7)$$

onde X é TU ou S, m_i é a massa inicial (g) e m_f é a massa final da amostra (g).

3.6.3 Adesividade

A aderência dos filmes AA e AB no PEBD tratado com PF foi avaliada por inspeção visual e manual, e por teste de fita, conforme descrito pela ASTM D3359. Para as amostras condicionadas em atmosfera mais seca, foram feitos seis cortes com 2 mm entre eles. Depois, foram feitos da mesma forma seis novos cortes perpendicularmente aos cortes anteriores. Em seguida, fita adesiva foi colada no filme cortado e esfregada por 60 segundos para garantir uma boa aderência entre a fita e o filme. Finalmente, a fita foi rapidamente removida em um ângulo de 180° em um único movimento e a aderência foi classificada de 0B (mais de 65 % do filme removido) a 5B (0 % do filme removido) (ASTM, 2010b).

O teste de fita não pôde ser seguido para amostras condicionadas em 95 % de UR devido ao alto teor de umidade, fazendo com que a fita não aderisse adequadamente ao indicador, interferindo nos resultados. Portanto, a adesão dessas amostras foi avaliada dobrando manualmente e exercendo uma leve força de cisalhamento sobre os indicadores. Os filmes foram aprovados se não se separassem do PEBD.

3.6.4 Resposta Colorimétrica

A resposta colorimétrica dos filmes AA e AB foi verificada expondo-os à amônia. Os filmes foram colados na tampa de uma placa de Petri contendo hidróxido de amônia 30 % (m/m) ou um líquido simulante de alimento estragado contendo 30 mg de NH₃/100 g de solução, o qual é limite máximo permitido pela legislação brasileira segundo a Instrução Normativa DAS – 23 de 20/08/2019 (KOSHY *et al.*, 2021b). Em seguida, fotos foram tiradas 30, 60, 120, 300, 600 e 3000 segundos após o fechamento das placas. A mudança de cor foi analisada usando o software ImageJ v1.53k com medições baseadas nas coordenadas CIELab, ou seja, L* (índice de luminosidade), a* (tonalidades de cor de vermelho a verde) e b* (tonalidades de cor de amarelo a azul). A variação de cor (ΔE) foi calculada usando a Equação 8 (MERZ *et al.*, 2020):

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_i^* - L_t^*)^2 + (a_i^* - a_t^*)^2 + (b_i^* - b_t^*)^2} \quad (8)$$

onde os sobescritos i e t são os valores iniciais e no tempo t (s) de cada coordenada, respectivamente.

3.6.5 Estabilidade Colorimétrica Durante Armazenamento

A estabilidade da cor dos filmes bicamada com BH e daqueles fabricados com extrato de ACNs sob exposição à luz foi verificada medindo a cor dos filmes semanalmente durante o armazenamento a 25 °C e 58 % de UR ao longo de dois meses. Os filmes foram mantidos a uma distância de aproximadamente 40 cm de uma lâmpada fluorescente de 15 W. As medições de cor foram baseadas nas coordenadas CIELab e realizadas usando um colorímetro (Delta Vista 450G, Delta Color, Brasil). A variação de cor (ΔE) foi calculada usando a Equação 8.

3.6.6 Filmes Bicamada Como Indicadores de Frescor de Camarões

A capacidade dos filmes AA como indicador de frescor para camarões foi verificada monitorando a cor do indicador durante o armazenamento de camarões frescos a 4 °C por 7 dias. Foram confeccionadas embalagens de PEBD contendo o indicador de frescor AA. Os filmes AB não foram implantados nesse teste, pois sua aderência era fraca em ambiente de alta UR (seção 4.3.2). A análise foi realizada em embalagens contendo 22 ou 160 g de camarão, visando avaliar a velocidade de reação de mudança de cor em diferentes ambientes. O pH do camarão e a cor do indicador foram medidos diariamente, sendo este último medido usando um colorímetro (Delta Vista 450G, Delta Color, Brasil), e sua variação calculada usando a Equação 8.

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todos os testes foram realizados pelo menos em triplicata para cada amostra e os resultados foram expressos como médias $\pm$ desvio padrão. A análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey de comparações múltiplas foram realizados a um nível de significância de 5 % usando o software OriginPro 2018®.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

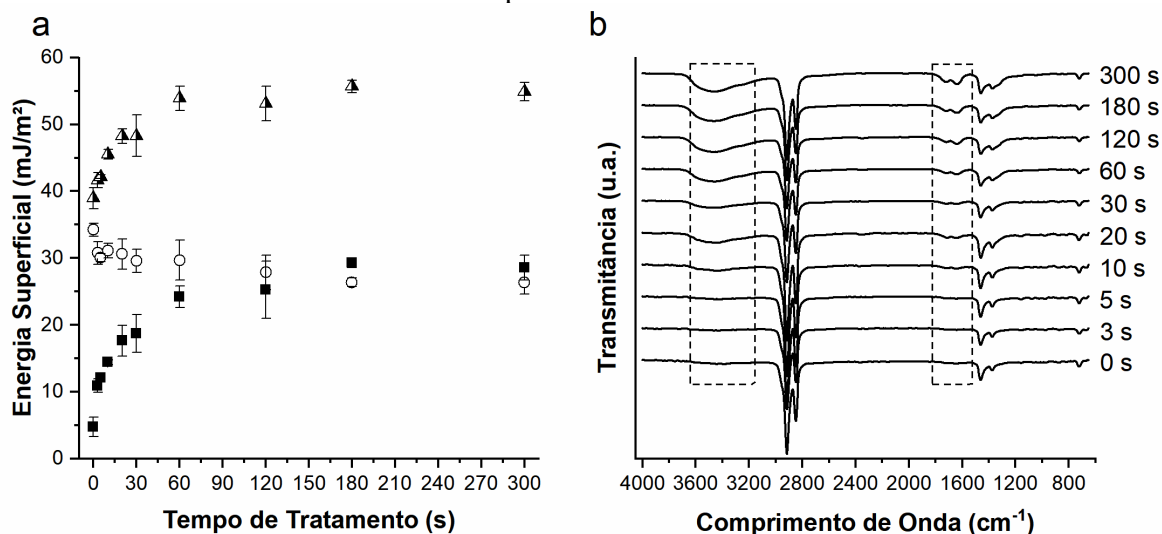
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO PEBD

4.1.1 Energia Superficial Livre

O tratamento com PF aumentou a energia superficial livre do PEBD, com tratamentos mais longos resultando em maior energia superficial (Figura 20a). Tratamentos de até 60 s resultaram em um aumento da energia de superfície, caracterizado por um claro aumento da componente polar com diminuição simultânea da componente dispersiva. Após 60 s de PF, a energia superficial total do PEBD sem tratamento aumentou de $38,96 \pm 1,57$ mJ/m² para $53,88 \pm 1,85$ mJ/m², enquanto seu componente polar aumentou de $4,73 \pm 1,47$ para $24,20 \pm 1,63$ mJ/m² (Tabela 2). Além disso, verificou-se uma diminuição do componente dispersivo do PEBD após o tratamento, sendo reduzido para $29,58 \pm 1,75$ mJ/m² após 30 s de PF em comparação com $34,23 \pm 0,94$ do PEBD sem tratamento. Tratamentos com mais de 60 s não resultaram em mudança significativa na energia superficial total e na componente polar do PEBD, embora ainda seja possível haver um aumento na rugosidade superficial. (MÜLLER *et al.*, 2022; PANDIYARAJ *et al.*, 2016; RAHMANI *et al.*, 2017).

Resultados similares foram encontrados por Navaneetha Pandiyaraj *et al.* (2016a, 2016b) e por Ramkumar *et al.* (2018) pós o tratamento de PP e PEBD com PF de Argônio (Ar), ar atmosférico e O₂. Resultados semelhantes foram relatados para filmes feitos de biopolímeros, como zeína e amido/policaprolactona, com aumento da energia superficial total e da componente polar, havendo simultaneamente uma diminuição no ângulo de contato com a água (AdC) (CHEN *et al.*, 2019b, 2020b). Diminuições no AdC após PF também foram relatados para filmes de policaprolactona (PCL), PLA, quitosana, gelatina, PP e politetrafluoretileno (PTFE) (CHAMCHOI *et al.*, 2018; HEIDEMANN *et al.*, 2019; LEDARI; MILANI; LANBAR, 2020; MORADI *et al.*, 2023; SHI *et al.*, 2011). Esse fenômeno pode ser explicado pela formação de grupos funcionais polares na superfície do PEBD, o que pode ser confirmado por análise na região do infravermelho.

Figura 20 – Espectro de FTIR e energia superficial do PEBD após tratamento com plasma frio por até 300 s



(a) Energia superficial livre e (b) espectro de FTIR. (Δ) Energia total, (○) componente dispersiva e (■) componente polar. Fonte: Autor (2024).

4.1.2 Grupos Funcionais na Superfície do PEBD

O espectro infravermelho do PEBD tratado por PF (Figura 20b) revelou a formação de grupos hidroxila e carbonila devido à presença de picos centrados em 3500 e 1641 cm^{-1} , atribuídos à vibração de estiramento do grupo O-H, e um pico em 1720 cm^{-1} , relacionado com a vibração tensional do grupo C=O, que não estava presente no espectro PEBD não tratado. (AROLKAR *et al.*, 2015; COELHO LEANDRO *et al.*, 2021; GOIANA *et al.*, 2021; MORADI *et al.*, 2022). Além disso, o tratamento formou ligações C=C devido à presença do pico em 1638 cm^{-1} , que está relacionado à vibração de estiramento deste grupo. Picos típicos de PEBD também foram observados, com 2850 e 2915 cm^{-1} sendo relacionados à vibração de estiramento simétrico e assimétrico de C-H em cadeias $-(\text{CH}_2)-$, respectivamente, e 1463 , 1375 e 720 cm^{-1} ligados à vibração de deformação de C-H em cadeias $-(\text{CH}_2)-$ (AROLKAR *et al.*, 2015; MORADI *et al.*, 2022).

Picos relacionados aos grupos hidroxila e carbonila podem ser vistos nos espectros de FTIR do PEBD tratado por pelo menos 10 s, com intensidade aumentando quanto maior o tratamento. Embora isso não seja observado para tratamentos menores que 10 s, o aumento da energia livre de superfície, principalmente devido ao aumento do componente polar, sugere a formação desses grupos funcionais em menor concentração. Portanto, o aumento da energia

livre de superfície pode ser atribuído à formação de grupos funcionais polares na superfície do PEBD devido à interação entre as espécies reativas de oxigênio do PF e o polímero, rompendo as ligações C-H e C-C e formando grupos polares contendo oxigênio (PANDIYARAJ *et al.*, 2016). Essa combinação de maior polaridade e possível maior rugosidade superficial pode permitir a combinação do PEBD com biopolímeros polares, como amido, gelatina e quitosana (MORADI *et al.*, 2020; MÜLLER *et al.*, 2022; PÉREZ-HUERTAS *et al.*, 2020).

4.1.3 Propriedades Mecânicas e Permeabilidade ao Vapor de Água do PEBD

As propriedades mecânicas e a WVP do PEBD foram avaliados para verificar a possibilidade de fragilidade da embalagem após o tratamento PF devido às modificações induzidas em sua superfície. Houve diferenças significativas ($p < 0,05$) no RT e AnR do PEBD tratado em comparação ao PEBD controle (Tabela 2). No entanto, a magnitude dessa variação ($\pm 10\%$) não impactaria a viabilidade do PEBD tratado como embalagem. Também não foi observada uma correlação entre as mudanças nas propriedades mecânicas e a duração do tratamento. Portanto, as mudanças encontradas podem estar ligadas à aleatoriedade na estrutura do PEBD devido às condições de processamento e não necessariamente ao tratamento com PF. Lu *et al.* (2018) não observou diferença significativa ($p > 0,05$) nas propriedades mecânicas do PEBD após PF com ar atmosférico rico em oxigênio e atribuiu a isso às características superficiais do tratamento de plasma frio, afetando apenas alguns nanômetros de profundidade do material, não alterando suas propriedades de *bulk*. Resultados semelhantes foram encontrados após o tratamento de PEBD com PF por Moradi *et al.* (2023).

Tabela 2 – Propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e energia superficial do PEBD após tratamento com plasma frio.

Duração do Tratamento (s)	RT (MPa)	AnR (%)	WVP (10^{-9} g/(dia·m·Pa))	γ^p (mJ/m²)	γ^d (mJ/m²)	γ^t (mJ/m²)
0	33,72 ± 2,01 ^{ac}	1305,82 ± 25,47 ^{ab}	13,15 ± 0,66 ^a	4,73 ± 1,47 ^a	34,23 ± 0,94 ^a	38,96 ± 1,57 ^a
3	30,53 ± 1,34 ^a	1236,06 ± 45,02 ^{ac}	12,52 ± 0,94 ^a	10,92 ± 1,04 ^a	30,75 ± 1,71 ^{ab}	41,67 ± 1,12 ^a
30	37,88 ± 1,32 ^b	1342,56 ± 42,44 ^b	12,00 ± 1,03 ^a	20,59 ± 3,12 ^b	29,30 ± 1,30 ^{ab}	49,89 ± 4,33 ^b
120	36,10 ± 3,39 ^{bc}	1305,34 ± 92,25 ^b	13,41 ± 0,60 ^a	24,96 ± 3,74 ^b	27,71 ± 2,72 ^{ab}	52,66 ± 1,68 ^b
300	33,93 ± 3,18 ^{ac}	1211,31 ± 81,30 ^c	13,90 ± 0,65 ^a	30,13 ± 4,20 ^b	24,84 ± 2,97 ^b	54,97 ± 1,56 ^b

RT: Resistência à tração; AnR: Alongamento na ruptura; WVP: permeabilidade ao vapor de água; γ^p : componente polar da energia superficial;

γ^d : componente dispersiva da energia superficial; γ^t : Energia superficial total livre. Fonte: Autor (2024).

Em contraste, PP tratado com PF de oxigênio apresentou uma diminuição nas propriedades mecânicas, com dependência do tempo e da potência do tratamento, sendo atribuído à corrosão causada pelo plasma (VISHNUVARTHANAN; RAJESWARI, 2015). A diferença de resposta nas propriedades mecânicas entre o atual estudo e o conduzido por Vishnuvarthanan e Raheswari pode estar ligada à espessura dos filmes. O primeiro usou PEBD com espessura média de 100 μm , enquanto o segundo usou PP com 48 μm . Um filme de menor espessura pode ser mais suscetível a mudanças nas propriedades de *bulk* devido à corrosão causada pelo plasma, pois os poucos nanômetros afetados representam uma porcentagem maior em filmes mais finos. (LU *et al.*, 2018).

Em relação ao WVP do PEBD, não foram observadas mudanças significativas após o PF (Tabela 2), mesmo que sua superfície tenha se tornado significativamente mais hidrofílica. Como visto para as propriedades mecânicas, nenhuma mudança foi realizada na estrutura do PEBD, portanto, o WVP permaneceu o mesmo após o tratamento (LU *et al.*, 2018). Também não foram observadas mudanças na taxa de transmissão de água e na taxa de transmissão de oxigênio para PEBD tratado com PF com ar rico em oxigênio. (LU *et al.*, 2018). Também não houve alterações na WVP de filmes de gelatina, *whey protein*, gluten e amido. (GOIANA *et al.*, 2021; LEDARI; MILANI; LANBAR, 2020; MOOSAVI *et al.*, 2020).

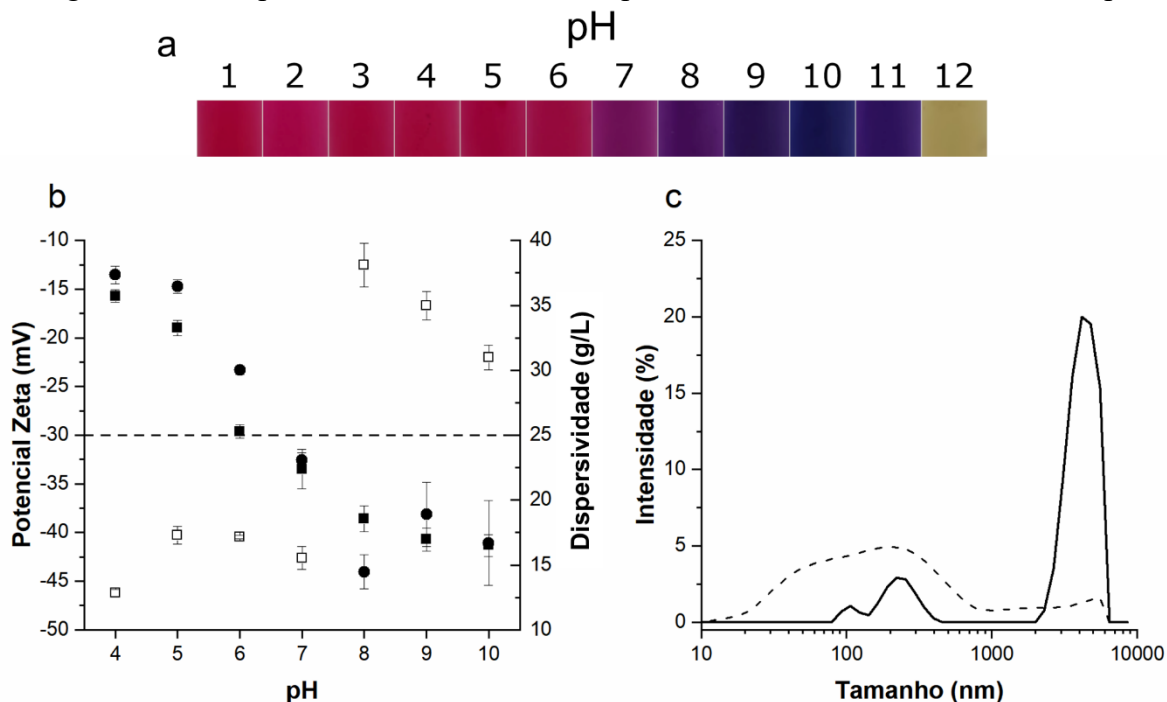
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO BIOHÍBRIDO E DAS SOLUÇÕES INDICADORAS

4.2.1 Resposta Colorimétrica, Solubilidade e Tamanho de Partícula do Biohíbrido

A resposta colorimétrica ao pH foi observada no BH, no entanto, foi distinta quando comparada às soluções típicas de ACNs. Normalmente, a cor dos ACNs varia dependendo do pH do meio, tendo cor avermelhada em pH ácido, rosa em condições neutras e azul em pH básico. (ROY; RHIM, 2021). Dependendo da fonte dos ACNs, diferentes moléculas podem ser encontradas com concentração diferentes, portanto, alterando a cor do extrato e sua variabilidade devido ao pH. (XIAOWEI *et al.*, 2023). Para o BH, a imersão em pH de 1 a 6 resultou em cor rosa, roxo em pH 7, azul para pH entre 8 e 11 e verde em pH 12 (Figura 21a). Um comportamento similar foi reportado por Coelho Leandro *et al.* (2021) para BH produzido com ACNs do jambolão (*Syzygium cumini*) e Lap. Capello *et al.* (2021) também foi relatada a capacidade de mudança de cor para o BH composto por ACNs da casca de berinjela

(*Solanum melongena* L.) e Lap. No entanto, a imersão em pH entre 4 e 6 resultou em cor roxa.

Figura 21 – Cor, potencial zeta e tamanho de partícula do biohíbrido em diferentes pH



(a) Cor do biohíbrido em pH de 1 a 12; (b) Potencial zeta do biohíbrido (■) e da Laponita® modificada (●), e dispersividade do biohíbrido (□) em pH 4 a 10; (c) Tamanho de partícula do biohíbrido em pH 8.1 (--) e 4.5 (—). Fonte: Autor (2024).

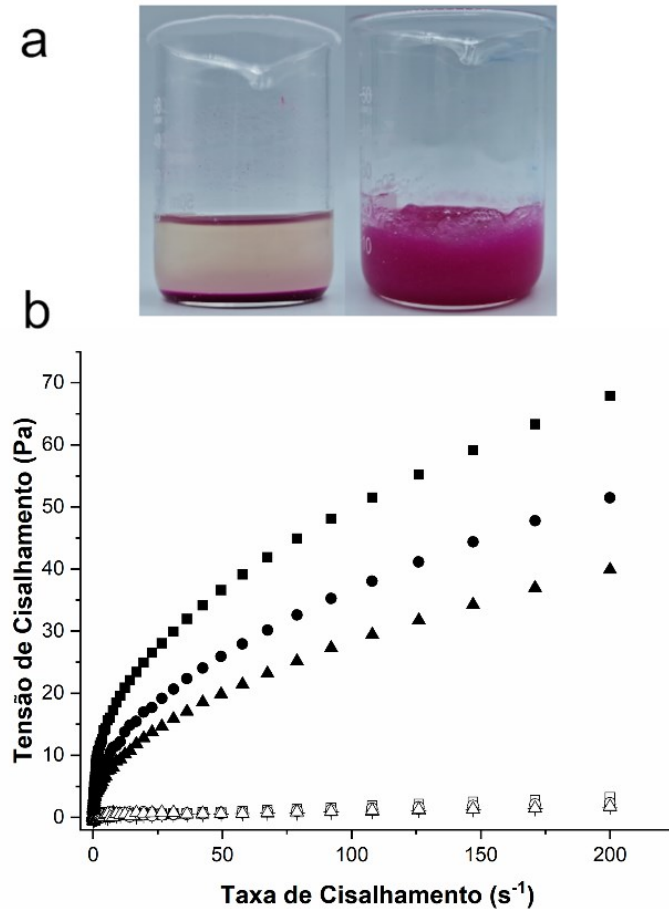
A solubilidade do BH foi analisada em pH de 4 a 10 para estudá-la em condições ácidas, neutras e básicas. Foi observado um claro aumento da solubilidade do BH em meio básico (Figura 21b), e foi consideravelmente menor em pH ácido e neutro quando comparado ao pH básico, onde o aumento do pH de 4 para 8 aumentou a solubilidade em 297,7 %. Isso se traduziu em partículas menores em pH básico (Figura 21c) e um filme mais homogêneo quando seco. Esse comportamento pode estar ligado ao potencial zeta mais negativo do BH em pH básico, produzindo suspensões mais estáveis devido à maior repulsão entre as partículas. (CANO-SARMIENTO *et al.*, 2018). Um comportamento semelhante foi observado para a M-Lap, com o potencial zeta do BH sendo ligeiramente mais negativo em pH ácido (4 a 6), o que pode estar ligado à maior presença de grupos hidroxila na estrutura no BH devido a presença de ACNs (Figura 21a). O potencial zeta do BH é próximo ao relatado para a Lap, que tem potencial zeta negativo e se torna mais negativo com o aumento do pH, variando de -

12 a -55 mV em pH 4 e 12, respectivamente, principalmente devido à faces negativamente carregadas da Lap. (JAFARI; NAMAZI, 2023; JIA *et al.*, 2023; LIU *et al.*, 2022).

4.2.2 Curva de Fluxo das Soluções Formadoras de Filme

O comportamento do BH foi diferente entre as soluções indicadoras. No AB, o BH precipitou rapidamente quando nenhuma agitação era realizada, enquanto no AA ele permaneceu suspenso em devido à formação de um gel (Figura 22a). A curva de fluxo das soluções indicadoras também mostrou uma clara diferença na viscosidade, que também pôde ser verificada pela análise visual (Figura 22b). A viscosidade das soluções de AA e AB apresentou dependência com a temperatura, com redução em temperaturas mais altas. As soluções de AA eram mais viscosas e tinham comportamento típico de soluções pseudoplásticas. Além disso, não foi observada viscosidade inicial para ambas as soluções e a equação da lei de potência se ajustou adequadamente aos dados experimentais apenas para AA (Tabela 3). As soluções de AB também apresentaram comportamento pseudoplástico e exibiram viscosidade próxima à do PVA acidificado, indicando que o BH teve pouca influência na viscosidade.

Figura 22 – Soluções formadoras de filme e suas curvas de fluxo em 20, 30 e 40 °C



(a) Esquerda: Solução filmogênica com acidificação antes da adição de biohíbrido (AB); Direita: Solução filmogênica com acidificação após a adição de biohíbrido (AA); (b) Curva de fluxo da solução AA (símbolos fechados), AB (símbolos abertos), e soluções de poli(vinil álcool) acidificadas (sobrepostas pelos símbolos de AB) em 20 (■), 30 (●), e 40 °C (▲).

Fonte: Autor (2024).

Um aumento na viscosidade geralmente ocorre após a adição de Lap a uma solução devido à formação de matriz do tipo castelo de cartas, já que as placas do silicato têm faces negativas e suas bordas possuem carga positivas enquanto abaixo de pH 11. (JATAV; JOSHI, 2017; VALENCIA *et al.*, 2015). Para a solução AA, o pH era aproximadamente 8,1 antes da acidificação, o que promoveu uma maior dissolução do BH e menor tamanho de partícula (Figura 21c). Por outro lado, a solução de AB era ácida antes da adição de BH, resultando em sua precipitação. Essa melhor dispersão do BH nas soluções AA resultou em um aumento da matriz castelo de cartas, aumentando assim a viscosidade.

Tabela 3 – Parâmetros da lei da potência para PVA acidificado e as soluções formadoras de filme contendo biohíbrido em 20, 30 e 40 °C

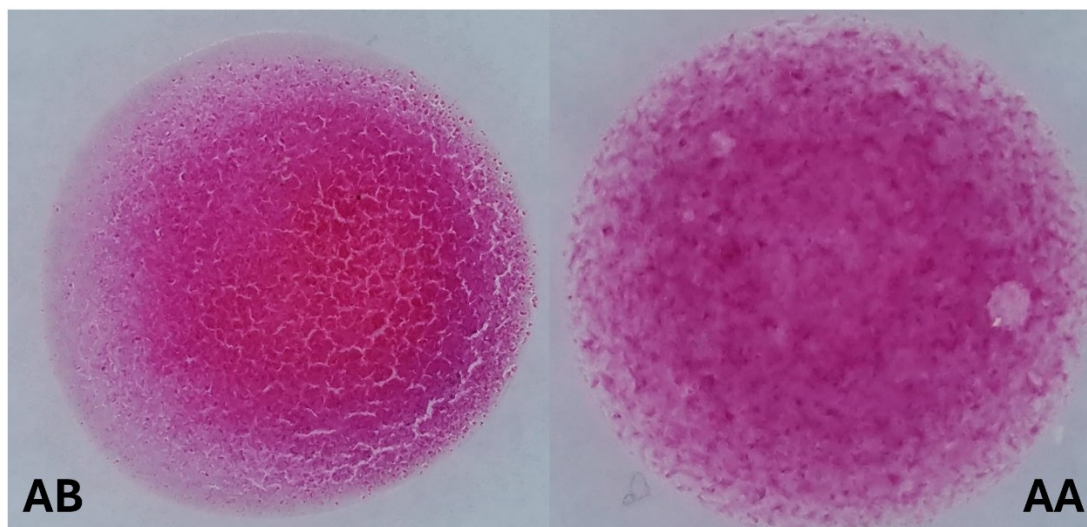
Solução	20 °C			30 °C			40 °C		
	η	n	R^2	η	n	R^2	η	n	R^2
AB	0,1787 ±	0,5025 ±	0,7197	0,0538 ±	0,7048 ±	0,8677	0,1472 ±	0,4406 ±	0,8611
	0,0426	0,0531		0,0144	0,0565		0,0218	0,0337	
AA	7,3289 ±	0,4169 ±	0,9990	4,3400 ±	0,4636 ±	0,9981	3,1760 ±	0,4751 ±	0,9984
	0,0827	0,0026		0,0777	0,0040		0,0532	0,0038	
PVA	0,2038 ±	0,4533 ±	0,7172	0,2811 ±	0,3274 ±	0,7441	0,0372 ±	0,7089 ±	0,7534
	0,0419	0,0466		0,0387	0,0333		0,0182	0,1036	

PVA: poli(vinil álcool); AB: Acidificado antes da adição de biohíbrido; AA: Acidificado após a adição de biohíbrido; η : Índice de consistência (Pa.sⁿ); n : Índice de comportamento do fluido (adimensional).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES INDICADORES BICAMADA

Os filmes apresentaram características visuais distintas (). Enquanto AB aparentava ser mais duro e quebradiço devido às rachaduras presentes em sua superfície, AA possuía aspecto mais maleável e coloração mais homogênea.

Figura 23 – Filmes indicadores secos



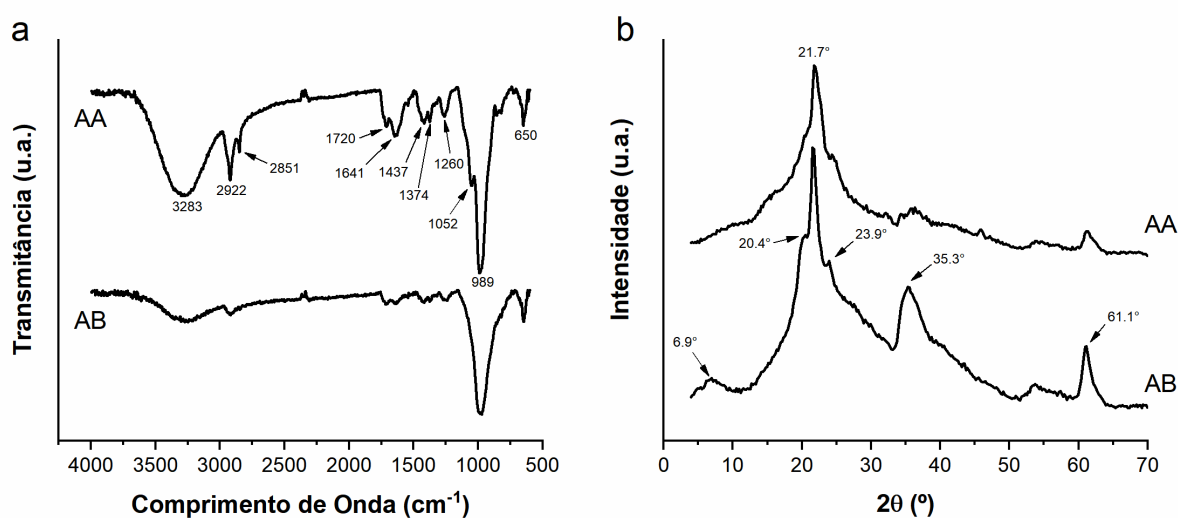
Fonte: Autor (2024)

4.3.1 Ligações Químicas e Cristalinidade

Os espectros de infravermelho dos filmes bicamada não revelaram novas ligações químicas, embora uma clara diferença na intensidade do pico entre os espectros de AA e AB possa ser observado (Figura 24a). Picos e bandas ligados à presença de PVA foram observados em 3283, 2922 e 1437 cm^{-1} relacionados à vibração de estiramento O-H e ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares, vibração C-H de grupos alquila e CH_2 da estrutura do PVA, respectivamente. (MANSUR *et al.*, 2008). Dois picos localizados em 1260 e 1052 cm^{-1} ligados à vibração de estiramento de C-O também podem ser atribuídos à presença de PVA. Picos relacionados ao PEBD foram encontrados em 2922 cm^{-1} , atribuídos à vibração de estiramento das cadeias $-(\text{CH}_2)-$, e em 2851 e 1374 cm^{-1} , ligados à vibração de estiramento de C-H e à deformação de C-H nas cadeias $-(\text{CH}_2)-$, respectivamente. (AROLKAR *et al.*, 2015; MORADI *et al.*, 2022). Picos característicos do BH podem ser vistos em 989 e 650 cm^{-1} , relacionados ao estiramento Si-O. (COELHO LEANDRO *et al.*,

2021). Os filmes AB tinham BH com menor potencial zeta, tendo maior aglomeração de partículas e resultando em menor interação entre BH e PVA. Isso pode estar relacionado à menor intensidade das bandas de hidroxila (3283 e 1641 cm^{-1}) nos espectros de AB em comparação com os filmes AA, enquanto os picos correlacionados com BH (989 e 650 cm^{-1}) tinham uma altura equivalente (Figura 24a). Portanto, é possível que os filmes AA tenham maior interação entre BH e PVA através de ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila na estrutura do polímero e grupos hidroxila das folhas de Lap em BH.

Figura 24 – Espectro de FTIR e difratograma de raios-X dos filmes bicamada



(a) Espectro de FTIR; (b) Difração de raios-X; AB: Acidificado antes da adição de biohíbrido; AA: Acidificado após a adição de biohíbrido. Fonte: Autor (2024).

Os difratogramas de AA e AB (Figura 24b) revelaram picos típicos de Lap em $2\theta = 6,9^\circ$ ($d_{001} = 12,8\text{ Å}$) e $61,1^\circ$ ($d_{060} = 1,52\text{ Å}$) associados à distância entre discos e ao caráter trioctaédrico de Lap, respectivamente, picos típicos de PEBD em $2\theta = 21,7^\circ$ ($d_{110} = 4,1\text{ Å}$) e $23,9^\circ$ ($d_{200} = 3,7\text{ Å}$) associados à estrutura ortorrômbica do polietileno, e um ombro fraco em $2\theta = 20,4^\circ$ relacionado à estrutura semicristalina do PVA (Figura 24b) (FERNANDES *et al.*, 2011; GUADAGNO *et al.*, 2001; POPESCU, 2017). Comparando os 2 difratogramas, os picos de AB são mais nítidos do que os de AA, indicando maior cristalinidade, possivelmente associado à menor dispersividade do BH em meio ácido, aglomerando e resultando em maior cristalinidade. Além disso, o pico centrado em $6,9^\circ$ não está presente no difratograma de AA, sendo possivelmente deslocado para um ângulo menor. Um resultado semelhante foi observado por Coelho Leandro *et al.* (2021) ao comparar Lap com BH. Isso indica uma maior

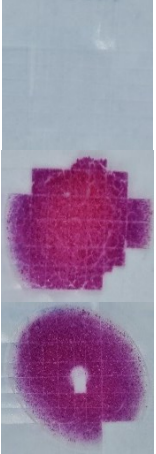
distância entre as placas de BH, que pode estar associada ao seu maior potencial zeta durante a fabricação dos filmes AA e à inserção de PVA entre as folhas de BH, aumentando ainda mais a distância entre elas. A presença de picos de PEBD pode indicar possíveis buracos na camada indicadora, embora não sejam perceptíveis a olho nu.

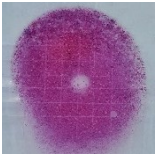
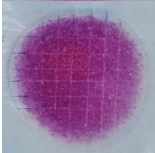
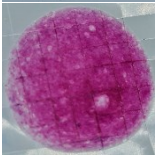
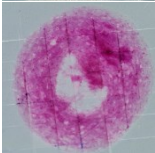
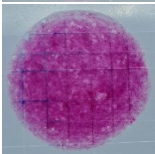
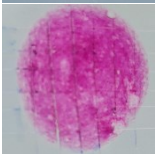
4.3.2 Adesividade dos Filmes Indicador no PEBD

O tratamento com PF melhorou a adesão de ambos os filmes indicadores ao PEBD. Quando condicionados a 58 % de UR, os filmes AB foram classificados como 0B (remoção completa) após a realização do teste de fita nos casos em que não houve tratamento com PF. No entanto, quando o PEBD foi tratado por 120 s, a classificação melhorou para 4B (menos de 5% foi removido).

Quanto ao AA, a mesma tendência foi observada. Se nenhum PF foi aplicado ao PEBD, os filmes AA alcançaram uma classificação de 0B, que melhorou para 4B após 30 s de tratamento com PF (Tabela 4). Melhorias na adesividade também foram reportados por Heidemann et al. (2019) para PLA e PCL tratados com PF e revestidos com amido. A adesão melhorou de 0B para 4B nos filmes de PCL e para 5B no PLA após 15 e 10 minutos de PF, respectivamente. Resultados comparáveis foram observados para PET tratado com plasma frio e alumínio recobertos com tinta (MUI *et al.*, 2017; SANDANUWAN *et al.*, 2021).

Tabela 4 – Adesividade dos filmes indicadores no PEBD tratado por plasma frio em umidade relativa de 58 %

Formulação	Duração do tratamento (s)	Classificação			Filme após teste
		1	2	3	
AB	0	0B	0B	0B	
	3	1B	1B	0B	
	30	1B	1B	3B	

AA	120	5B	4B	5B	
	300	5B	5B	5B	
	0	2B	0B	2B	
	3	4B	4B	5B	
	30	5B	5B	4B	
	120	5B	5B	5B	
	300	5B	5B	5B	

Classificação segundo ASTM D3359. AB: Acidificado antes da adição de biohíbrido; AA: Acidificado após a adição de biohíbrido. Fonte: Autor (2024)

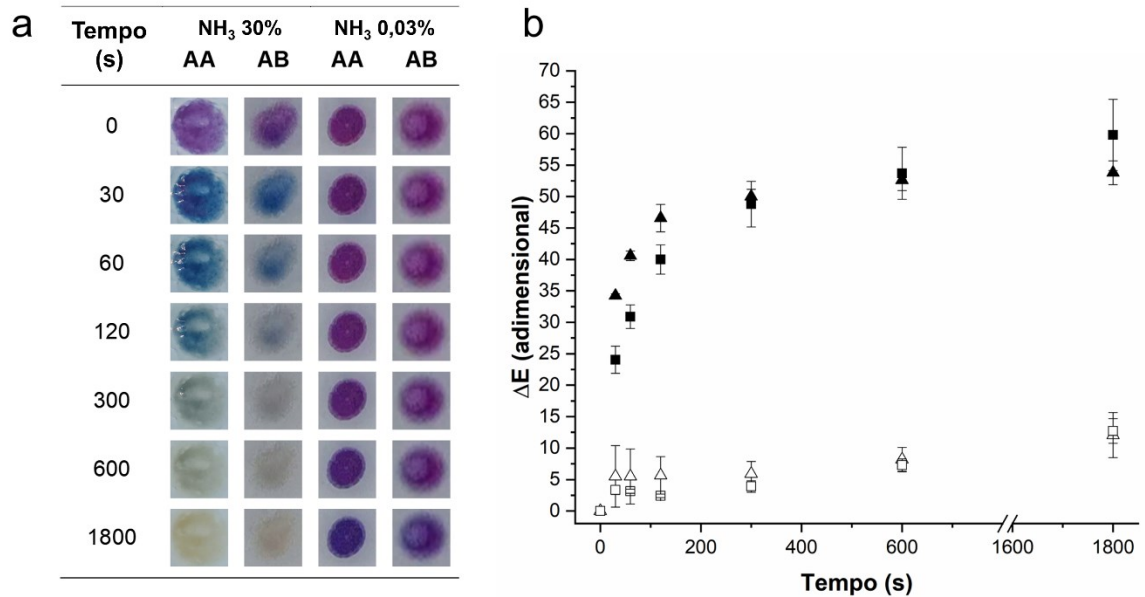
Em relação à adesão em ambiente de alta umidade, os filmes AB foram completamente removidos da camada base de PEBD para todos os tempos de tratamento analisados. Por outro lado, não foi observada delaminação para AA quando PEBD foi tratado por pelo menos 20 s. Visualmente, os filmes AB eram mais rugosos quando condicionados em alta UR, enquanto os filmes AA permaneceram inalterados. Isso pode estar ligado à melhor dispersão e menor tamanho de partícula de BH nos filmes AA (Figura 21c), melhorando a interação entre BH e PVA, e atuando como um nano preenchedor, reduzindo assim a interação entre os locais polares de PVA e água. Esse efeito pode ser observado comparando a solubilidade em água de AA e AB, sendo que o primeiro possui $28,16 \pm 2,65 \%$ e o último $45,29 \pm 1,76 \%$.

Estudos anteriores demonstraram que a adição de Lap em filmes melhora sua resistência à água, o que se reflete em sua solubilidade. Valencia et al. (2016) observaram que a solubilidade de filmes de gelatina em água pode ser reduzida em aproximadamente 9 % após a adição de 4,5 % (m/m, gelatina:Lap) de Lap e Capello et al. (2021) conseguiram reduzir a solubilidade de filmes de quitosana em 58 % ao adicionar M-Lap ou BH feito com Lap e ACNs da casca de berinjela em uma proporção de 1:1 em relação à quitosana. Ambos os estudos não observaram mudanças no teor de umidade após a adição do nano preenchedor. Nesse contexto, também não foi observada diferença no teor de umidade dos filmes AA e AB, com ambos exibindo uma umidade de aproximadamente 50 % quando armazenados a 95 % de UR. Além disso, a precipitação de BH nas soluções AB pode ter impactado a interação entre PVA e a camada base de PEBD, reduzindo a interação entre PVA e PEBD, diminuindo assim a adesão.

4.3.3 Resposta Colorimétrica dos Filmes Indicadores à Amônia e Estabilidade Colorimétrica Durante Armazenamento

Os filmes bicamada mudaram de cor rapidamente quando expostos ao hidróxido de amônia (30 % NH_3). Ambos os filmes inicialmente tinham cor roxa, que mudou para azul e verde após 30 e 120 s de exposição, respectivamente (Figura 25a). Quando expostos ao líquido simulante (0,03 % NH_3), a resposta colorimétrica foi mais lenta. AA e AB apresentaram uma diferença de cor visualmente detectável ($\Delta E > 3$) apenas após 600 s de exposição, mudando de roxo para azul e permanecendo inalterados após 1800 s de exposição (Figura 25b) (KOOP *et al.*, 2022a). Essa mudança ocorre devido à difusão da amônia no filme, que é então hidratada, formando NH_4^+ e OH^- . Essa reação aumenta o pH do indicador, fazendo com que as ACNs mudem sua estrutura molecular, alterando assim a cor do filme. (KOSHY *et al.*, 2021a). Koshy et al. (2021a) e Wu et al. (2024) também relataram mudança de cor em seus filmes indicadores após interação com amônia e observaram uma variação de cor semelhante ao monitorar a deterioração de alimentos frescos. O BH também sofreu mudança de cor quando exposto à amônia em filmes feitos de amido de mandioca, mudando de roxo para azul (KOOP *et al.*, 2022b).

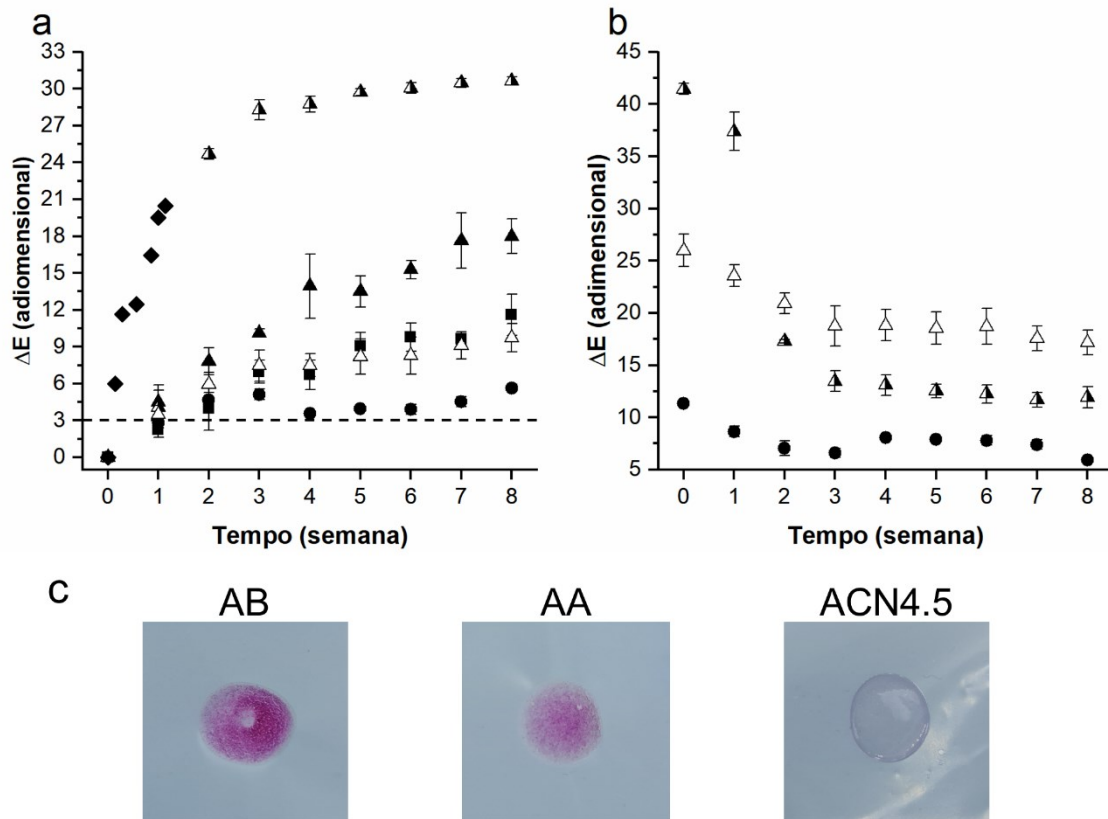
Figura 25 – Resposta colorimétrica dos filmes e sua variação de cor quando expostos a NH_3 30 e 0,03 %



(a) Resposta colorimétrica; (b) Variação da cor (ΔE). AB: Acidificado antes da adição de biohíbrido (■); AA: Acidificado após a adição de biohíbrido (▲). Símbolos fechados representam a interação com NH_3 30 % e abertos com NH_3 0,03 %. Fonte: Autor (2024)

Coelho Leandro et al. (2021) avaliaram a estabilidade colorimétrica do BH e concluíram que ele era estável por pelo menos 14 dias em exposição à luz, sem variação significativa nos parâmetros L^* , a^* e b^* das coordenadas CIELab. Por outro lado, o presente estudo observou uma mudança de cor significativa ($\Delta E > 3$) em ambos os filmes AA e AB após 1 e 2 semanas de armazenamento sob luz, respectivamente. Os filmes AB apresentaram maior proteção em comparação aos AA (Figura 26a), provavelmente devido ao maior tamanho de partícula (Figura 21c), reduzindo a área de superfície disponível para as ACNs interagirem com O_2 .

Figura 26 – Variação colorimétrica dos filmes bicamada durante o armazenamento com exposição à luz por 8 semanas



(a) Variação colorimétrica (ΔE) dos filmes de filmes com acidificação antes da adição de biohíbridos (AB, ■), após a adição de biohíbridos (AA, ▲), filmes elaborados com extrato de antocianina em pH 4,5 (ACN4,5, ●), pH 2,7 (ACN2,7, ▲) e duas vezes a concentração de antocianina em pH 4,5 (2ACN4,5, △) e extrato de antocianina em pH 4,5 (◆); (b) Diferença de cor entre ACN2.7 (▲), ACN4.5 (●), 2ACN4.5 (△) e o fundo branco; (c) AA, AB e ACN4.5 após 8 semanas de exposição à luz a 25 °C e UR de 58 %. Fonte: Autor (2024)

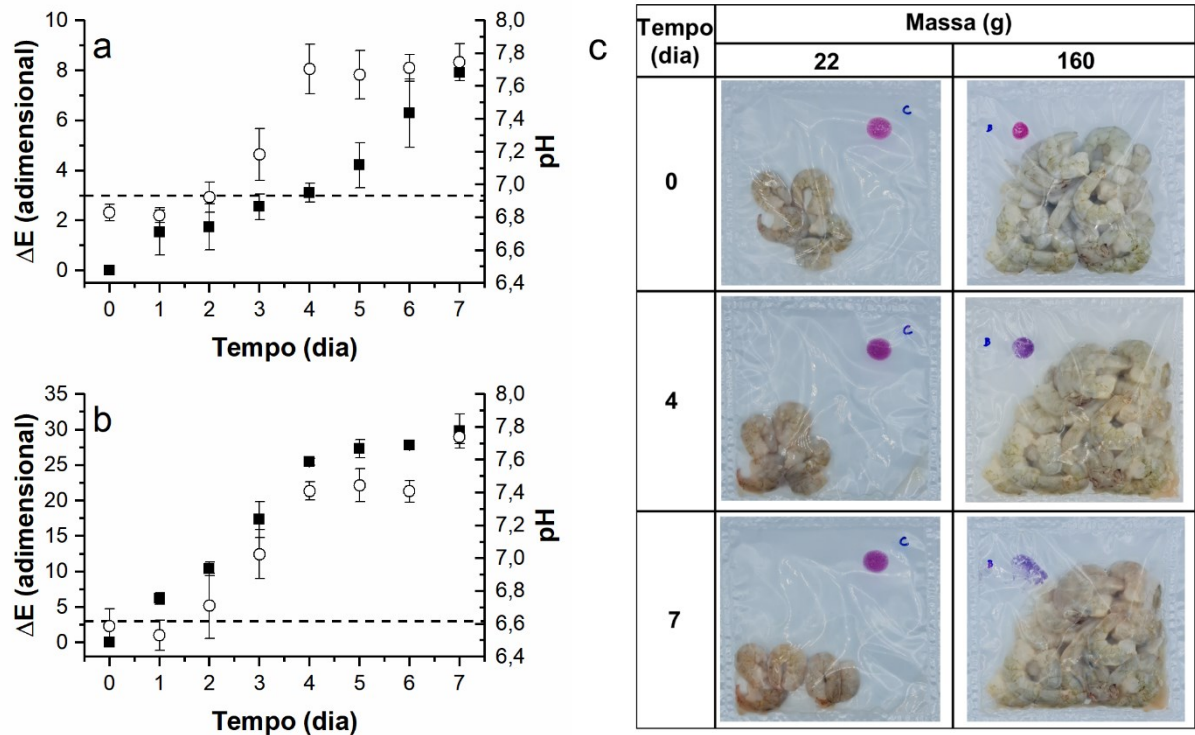
Para AB, a degradação colorimétrica foi comparável à de ACN4.5 até a terceira semana (Figura 26a). Em contraste com AA e AB, a cor do ACN4.5 permaneceu estável após a terceira semana. No entanto, isso pode estar associado à degradação total do pigmento no ACN4.5, uma vez que sua cor após dois meses de exposição ($L^* = 82,44 \pm 0,20$, $a^* = 1,29 \pm 0,05$, $b^* = -2,64 \pm 0,20$) estava próxima ao fundo branco nas coordenadas CIELab ($L^* = 87,47 \pm 0,15$, $a^* = -1,54 \pm 0,19$, $b^* = -1,46 \pm 0,11$) (Figura 22b). Após 8 semanas, tanto AA quanto AB sofreram uma mudança de cor significativa. Ainda assim, eles apresentaram coloração, enquanto ACN4.5 era praticamente transparente (Figura 26c).

Além disso, os filmes AA e AB apresentaram uma estabilidade de cor muito maior quando comparados ao extrato de ACNs com concentração de aproximadamente 500 mg/L. Em pH 4,5, o extrato exibiu um ΔE de cerca de 20 após apenas 8 dias de exposição à luz, enquanto nenhum filme com BH atingiu tal grau de degradação (Figura 26a). Finalmente, comparando AA e AB com ACN2.7 e 2ACN4.5, pode-se observar novamente a maior estabilidade das ACNs adsorvidos no BH. ACN2.7 havia degradado severamente após apenas 2 semanas de exposição ($\Delta E = 24,69 \pm 0,42$), enquanto o 2ACN4.5 apresentava taxa de degradação comparável aos filmes AB (Figura 26a). Portanto, pode-se concluir que a adsorção de ACNs no Lap melhora a estabilidade colorimétrica do pigmento e o produto dessa adsorção é capaz de mudar de cor, similarmente ao extrato de ACNs, mesmo quando empregado com polímeros.

4.3.4 Monitorando o Frescor de Camarões

Os valores de pH do camarão ao longo de 7 dias indicam sua deterioração após 4 dias sob refrigeração a 4 °C. Inicialmente, o pH era aproximadamente $6,71 \pm 0,15$, aumentando para $7,62 \pm 0,19$ no dia 4 e finalmente para $7,74 \pm 0,09$ no dia 7 (Figura 27ab). Para referência, o camarão é considerado impróprio para consumo quando seu pH é 7,6 ou superior (MOHSENI-SHAHRI; MOEINPOUR, 2023). Merz et al. (2020) observaram aumento do pH dos camarões in natura de 7,1 para 8,1 após 93 h de armazenamento a 4 °C. Mohseni-Shahri e Moeinpour (2023) também relataram aumento no pH dos camarões armazenados na mesma temperatura, embora o pH de suas amostras só tenha atingido valores críticos após 8 dias. Além disso, seu estudo relatou que os níveis de nitrogênio básico volátil total (N-BVT) aumentaram com o aumento do pH, atingindo o limite superior de 20 mg/100 g de camarão após 8 dias, coincidindo com o aumento do pH para 7,6. O aumento do nitrogênio volátil deve-se à degradação proteica causada pela atividade microbiológica e reações enzimáticas que ocorrem normalmente em produtos cárneos, resultando em desaminação de aminoácidos (CAPELLO *et al.*, 2021; MOHSENI-SHAHRI; MOEINPOUR, 2023).

Figura 27 – Variação colorimétrica dos filmes bicamada AA e o pH de camarões durante o armazenamento a 4 °C por 7 dias



(■) Variação colorimétrica; (○) pH dos camarões; (a) embalagem contendo 22 g e (b) 160 g de camarão; (c) Fotos das embalagens nos dias 0, 4, e 7. Fonte: Autor (2024)

Em relação à eficácia do indicador de frescor AA, observou-se ΔE maior que 3 no 4º dia quando 22 e 160 g de camarão foram acondicionados na embalagem de PEBD contendo o indicador (Figuras 23a e 23b). Quando 22 g foram usados, a diferença de cor só foi perceptível no 4º dia, mudando de rosa para roxo. No caso de 160 g, uma mudança mais rápida na cor foi observada de rosa para roxo, resultando em uma cor mais distinguível no dia 4. Esta diferença deve-se, provavelmente, à maior concentração de compostos voláteis à base de nitrogênio neste último devido à maior quantidade de camarão, aumentando drasticamente o pH do indicador. Embora o AA tenha funcionado em ambos os casos, ele ainda é bastante sensível à umidade, resultando em sua fragmentação quando interagido mecanicamente (Figura 27c). Filmes de quitosana com BH também foram capazes de detectar o fim da vida útil de carne bovina quando diretamente em contato com o produto, alterando sua cor de roxo para amarelo. Essa mudança colorimétrica foi diretamente relacionada com os níveis de N-BVT atingindo níveis de carne estragada (CAPELLO *et al.*, 2021). Correlação entre mudança de cor e deterioração do camarão também foi relatada por Merz *et al.* (2020) para filmes feitos

com PVA, quitosana e ACNs. Os filmes mudaram de rosa para azul após 20 h a 4 °C, enquanto o pH dos camarões aumentou de 7,1 para 7,5, próximo ao valor máximo aceitável.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo, a superfície do polietileno de baixa densidade (PEBD) foi modificada por plasma atmosférico frio (PF) de descarga de barreira dielétrica (DBD) para permitir a adesão de um indicador de frescor à base de poli(álcool vinílico) (PVA) e biohíbridos (BH) à base de Laponita® (Lap) e antocianinas (ACNs) da casca da uva. O tratamento com PF aumentou a energia de superfície do PEBD através da formação de grupos funcionais polares em sua superfície, principalmente hidroxila, carbonila e ácido carboxílico. Isso resultou em um aumento do componente polar de 4,73 para 30,13 mJ/m² após 300 s de tratamento. Não foram encontradas alterações nas propriedades mecânicas ou na permeabilidade ao vapor de água do PEBD após o tratamento com PF. Duas metodologias diferentes para a confecção do indicador de frescor foram testadas acidificando antes (AB) ou após (AA) a adição de BH à solução de PVA, uma vez que o BH apresentou potencial zeta mais negativo (-38,58 mV) em pH 8 do que em pH 4 (-15,72 mV), o que reduziu seu tamanho de partícula devido à maior repulsão entre partículas. Isso levou a um indicador mais homogêneo e uma melhor adesão à camada de base do PEBD. A interação entre BH e PVA devido as ligações de hidrogênio resultou em maior distanciamento dos discos de Lap, resultado em uma intercalação entre BH e PVA. Os indicadores feitos com BH apresentaram melhor estabilidade de cor quando comparados aos indicadores feitos com o extrato de ACNs. AB apresentou maior estabilidade de cor quando comparado ao AA, provavelmente devido ao maior tamanho de partícula, portanto, menor área superficial, resultando em menor exposição das ACNs à oxidação. A adesão do indicador ao PEBD em condições secas foi melhorada de 0B (mais de 65% removido) para 5B (sem delaminação) após 120 s de tratamento com PF, de acordo com a norma ASTM D3359. Para ambientes de alta umidade (UR = 95 %), não foi observada delaminação para filmes AA após 20 s de tratamento e filmes AB sofreram delaminação mesmo em PEBD tratados por 300 s. Isso provavelmente está ligado à capacidade do BH de atuar como um nano preenchedor, reduzindo as interações entre PVA e água. Como o AA apresentou menor tamanho de partícula, esse efeito foi mais pronunciado quando comparado ao AB, o que foi perceptível na menor solubilidade em água do AA. Finalmente, ambas as formulações apresentaram resposta de cor à amônia e os filmes AA foram capazes de informar visualmente a deterioração do camarão a 4 °C em embalagens com diferentes massas de produto (22 e 160 g), com mudança de cor ligada ao aumento do pH do camarão até níveis consideráveis máximos toleráveis para consumo (pH = 7,6).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estabelecer uma concentração mínima de voláteis detectável pelo indicador;
- Analisar quais espécies reativas são formadas no plasma frio e a influência dos parâmetros do plasma na concentração delas;
- Avaliar a possibilidade de aumento da hidrofobicidade de filmes biopolimérico utilizando plasma frio com HMDSO como gás ionizante;
- Fabricar filmes indicadores com plasma frio sem a utilização de polímeros no recobrimento, possivelmente com curcumina;
- Estudar a influência dos parâmetros do plasma frio nas propriedades mecânicas de filmes bicamada;

REFERÊNCIAS

ABIPLAST. **Perfil 2021 - As indústrias de transformação e reciclagem de plástico no Brasil.** [s. l.], 2022. Disponível em: <https://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2022/10/Perfil-2021-PT-vs2.pdf>. Acesso em: 8 mar. 2023.

ABRE. **ESTUDO ABRE MACROECONÔMICO DA EMBALAGEM E CADEIA DE CONSUMO.** [s. l.], 2022a. Disponível em: <https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2021-2/>. Acesso em: 8 mar. 2023.

ABRE. **ESTUDO ABRE MACROECONÔMICO DA EMBALAGEM E CADEIA DE CONSUMO.** [s. l.], 2022b. Disponível em: <https://www.abre.org.br/dados-do-setor/2022-2/>. Acesso em: 8 mar. 2023.

AKBAR, S. A.; SATRIA, E. Uv-vis study on polyaniline degradation at different pHs and the potential application for acid-base indicator. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 1212–1218, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.31788/RJC.2019.1235370>

ANUKIRUTHIKA, T.; SETHUPATHY, P.; WILSON, A.; KASHAMPUR, K.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 19, n. 3, p. 1156–1186, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12556>

AROLKAR, G. A.; SALGO, M. J.; KELKAR-MANE, V.; DESHMUKH, R. R. The study of air-plasma treatment on corn starch/poly(ϵ -caprolactone) films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 120, p. 262–272, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.07.016>

ASTM. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. In: **ASTM International**. [S. l.: s. n.]. v. i, p. 1–12. Disponível em: https://doi.org/10.1520/E0096_E0096M-10

ASTM. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. In: [S. l.: s. n.]. p. 1–8. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/D3359-09E02.2>

BAEK, S.; MARUTHUPANDY, M.; LEE, K.; KIM, D.; SEO, J. Freshness indicator for monitoring changes in quality of packaged kimchi during storage. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 25, n. April 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100528>

BERMUDEZ-AGUIRRE, D. **Advances in cold plasma applications for food safety and preservation**. [S. l.]: Academic Press - Elsevier, 2020.

BRUGGEMAN, P. J.; IZA, F.; BRANDENBURG, R. Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas. **Plasma Sources Science and Technology**, v. 26, n. 12, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa97af>

CANO-SARMIENTO, C.; TÉLLEZ-MEDINA, D. I.; VIVEROS-CONTRERAS, R.; CORNEJO-MAZÓN, M.; FIGUEROA-HERNÁNDEZ, C. Y.; GARCÍA-ARMENTA, E.; ALAMILLA-BELTRÁN, L.; GARCÍA, H. S.; GUTIÉRREZ-LÓPEZ, G. F. Zeta Potential of Food Matrices. **Food Engineering Reviews**, v. 10, n. 3, p. 113–138, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12393-018-9176-z>

CAPELLO, C.; LEANDRO, G. C.; GAGLIARDI, T. R.; VALENCIA, G. A. Intelligent Films from Chitosan and Biohybrids Based on Anthocyanins and Laponite®: Physicochemical Properties and Food Packaging Applications. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 12, p. 3988–3999, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02168-5>

CAPELLO, C.; LEANDRO, G. C.; MADURO CAMPOS, C. E.; HOTZA, D.; MATTAR CARCIOFI, B. A.; VALENCIA, G. A. Adsorption and desorption of eggplant peel anthocyanins on a synthetic layered silicate. **Journal of Food Engineering**, v. 262, p. 162–169, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.06.010>

CARVALHO, A. P. M. G.; BARROS, D. R.; DA SILVA, L. S.; SANCHES, E. A.; PINTO, C. da C.; DE SOUZA, S. M.; CLERICI, M. T. P. S.; RODRIGUES, S.; FERNANDES, F. A. N.; CAMPELO, P. H. Dielectric barrier atmospheric cold plasma applied to the modification of Ariá (*Goeppertia allouia*) starch: Effect of plasma generation voltage. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p. 1618–1627, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.165>

CHAMCHOI, N.; TEANCHAI, K.; KONGSRIPRAPAN, S.; CHOEYSUPPAKET, A.; SIRIPROM, W. The surface modification by cold argon plasma jet on the biodegradable films from *Perna Viridis* shell. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 6, p. 13904–13908, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.038>

CHEN, G.; ALI, F.; DONG, S.; YIN, Z.; LI, S.; CHEN, Y. Preparation, characterization and functional evaluation of chitosan-based films with zein coatings produced by cold plasma. **Carbohydrate Polymers**, v. 202, n. 29, p. 39–46, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.122>

CHEN, G.; CHEN, Y.; JIN, N.; LI, J.; DONG, S.; LI, S.; ZHANG, Z.; CHEN, Y. Zein films with porous polylactic acid coatings via cold plasma pre-treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 150, n. 29, p. 112382, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112382>

CHEN, G.; CHEN, Y.; JIN, N.; LI, J.; DONG, S.; LI, S.; ZHANG, Z.; CHEN, Y. Zein films with porous polylactic acid coatings via cold plasma pre-treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 150, n. 29, p. 112382, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112382>

CHEN, G.; DONG, S.; ZHAO, S.; LI, S.; CHEN, Y. Improving functional properties of zein film via compositing with chitosan and cold plasma treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 129, n. 29, p. 318–326, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.072>

CHEN, G.; DONG, S.; ZHAO, S.; LI, S.; CHEN, Y. Improving functional properties of zein film via compositing with chitosan and cold plasma treatment. **Industrial Crops and Products**, v. 129, n. 29, p. 318–326, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.072>

CHEN, S.; WU, M.; LU, P.; GAO, L.; YAN, S.; WANG, S. Development of pH indicator and antimicrobial cellulose nanofibre packaging film based on purple sweet potato anthocyanin and oregano essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 149, p. 271–280, 2020 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.231>

CHOI, I.; LEE, J. Y.; LACROIX, M.; HAN, J. Intelligent pH indicator film composed of agar/potato starch and anthocyanin extracts from purple sweet potato. **Food Chemistry**, v. 218, p. 122–128, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.050>

COELHO LEANDRO, G.; CAPELLO, C.; LUIZA KOOP, B.; GARCEZ, J.; RODRIGUES MONTEIRO, A.; AYALA VALENCIA, G. Adsorption-desorption of anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit in laponite® platelets: Kinetic models, physicochemical characterization, and functional properties of biohybrids. **Food Research International**, v. 140, n. March, p. 109903, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109903>

DA SILVA, F. L.; ESCRIBANO-BAILÓN, M. T.; PÉREZ ALONSO, J. J.; RIVAS-GONZALO, J. C.; SANTOS-BUELGA, C. Anthocyanin pigments in strawberry. **LWT -**

Food Science and Technology, v. 40, n. 2, p. 374–382, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.09.018>

EBADI, M.; FARSI, M.; NARCHIN, P.; MADHOUSHI, M. **The effect of beverage storage packets (Tetra Pak™) waste on mechanical properties of wood-plastic composites.** [S. l.]: SAGE Publications Ltd, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0892705715618745>

EMBLEM, A. Plastics properties for packaging materials. **Packaging Technology**, p. 287–309, 2012 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857095701.2.287>

EMBLEM, A. Plastics properties for packaging materials. **Packaging Technology**, p. 287–309, 2012 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857095701.2.287>

FABRA, M. J.; LÓPEZ-RUBIO, A.; AMBROSIO-MARTÍN, J.; LAGARON, J. M. Improving the barrier properties of thermoplastic corn starch-based films containing bacterial cellulose nanowhiskers by means of PHA electrospun coatings of interest in food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 61, p. 261–268, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.05.025>

FERNANDES, D. M.; HECHENLEITNER, A. A. W.; LIMA, S. M.; ANDRADE, L. H. C.; CAIRES, A. R. L.; PINEDA, E. A. G. Preparation, characterization, and photoluminescence study of PVA/ZnO nanocomposite films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, n. 3, p. 371–376, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.03.002>

GAROFALO, E.; SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; INCARNATO, L. Tuning of co-extrusion processing conditions and film layout to optimize the performances of PA/PE multilayer nanocomposite films for food packaging. **Polymer Composites**, v. 39, n. 9, p. 3157–3167, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pc.24323>

GE, X.; GUO, Y.; ZHAO, J.; ZHAO, J.; SHEN, H.; YAN, W. Dielectric barrier discharge cold plasma combined with cross-linking: An innovative way to modify the multi-scale structure and physicochemical properties of corn starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 215, n. February, p. 465–476, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.06.060>

GOIANA, M. L.; DE BRITO, E. S.; ALVES FILHO, E. G.; MIGUEL, E. de C.; FERNANDES, F. A. N.; AZEREDO, H. M. C. de; ROSA, M. de F. Corn starch based films treated by dielectric barrier discharge plasma. **International Journal of Biological**

Macromolecules, v. 183, n. May, p. 2009–2016, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.05.210>

GUADAGNO, L.; NADDEO, C.; VITTORIA, V.; CAMINO, G.; CAGNANI, C. Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, n. 1, p. 175–186, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00024-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00024-6)

GUO, Z.; ZUO, H.; LING, H.; YU, Q.; GOU, Q.; YANG, L. A novel colorimetric indicator film based on watermelon peel pectin and anthocyanins from purple cabbage for monitoring mutton freshness. **Food Chemistry**, v. 383, n. December 2021, p. 131915, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131915>

HEIDEMANN, H. M.; DOTTO, M. E. R.; LAURINDO, J. B.; CARCIOFI, B. A. M.; COSTA, C. Cold plasma treatment to improve the adhesion of cassava starch films onto PCL and PLA surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 580, n. August, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123739>

HONARVAR, Z.; FARHOODI, M.; KHANI, M. R.; MOHAMMADI, A.; SHOKRI, B.; FERDOWSI, R.; SHOJAEE-ALIABADI, S. Application of cold plasma to develop carboxymethyl cellulose-coated polypropylene films containing essential oil. **Carbohydrate Polymers**, v. 176, n. August, p. 1–10, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.054>

HU, Y.; WANG, Z.; ZHANG, X.; BAI, X.; LI, X.; REN, D. F. Development of whey protein isolate/chitosan/microcrystalline cellulose-based bilayer films using surface-pretreated polyethylene terephthalate substrate. **Journal of Food Process Engineering**, v. 44, n. 1, p. 1–10, 2021 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jfpe.13600>

HU, Y.; WANG, Z.; ZHANG, X.; BAI, X.; LI, X.; REN, D. F. Development of whey protein isolate/chitosan/microcrystalline cellulose-based bilayer films using surface-pretreated polyethylene terephthalate substrate. **Journal of Food Process Engineering**, v. 44, n. 1, 2021 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/jfpe.13600>

JAFARI, H.; NAMAZI, H. pH-sensitive biosystem based on laponite RD/chitosan/polyvinyl alcohol hydrogels for controlled delivery of curcumin to breast cancer cells. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 231, n. September, p. 113585, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2023.113585>

JATAV, S.; JOSHI, Y. M. Phase Behavior of Aqueous Suspension of Laponite: New Insights with Microscopic Evidence. **Langmuir**, v. 33, n. 9, p. 2370–2377, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00151>

JIA, C.; FAN, Y.; CHI, J.; PUTNIS, C. V.; HUANG, C.; ZHANG, W. Molecular mechanisms of phosphorus immobilization by nano-clay mediated by dissolved organic matter. **Chemical Geology**, v. 641, n. October, p. 121786, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121786>

JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2013. *E-book*. Disponível em: <http://www.santoandre.sp.gov.br/pesquisa/ebooks/360234.PDF>

JURAK, M.; WIĄCEK, A. E.; MROCZKA, R.; ŁOPUCKI, R. Chitosan/phospholipid coated polyethylene terephthalate (PET) polymer surfaces activated by air plasma. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, n. February, p. 155–164, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.061>

KALPANA, S.; PRIYADARSHINI, S. R.; MARIA LEENA, M.; MOSES, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Intelligent packaging: Trends and applications in food systems. **Trends in Food Science & Technology**, São Paulo, v. 93, n. October 2018, p. 145–157, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.008>

KARAM, L.; CASETTA, M.; CHIHIB, N. E.; BENTISS, F.; MASCHKE, U.; JAMA, C. Optimization of cold nitrogen plasma surface modification process for setting up antimicrobial low density polyethylene films. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 64, p. 299–305, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.04.018>

KARBOWIAK, T.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A. Importance of surface tension characterization for food, pharmaceutical and packaging products: A review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, n. 5, p. 391–407, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408390591000884>

KIM, Y.-Y.; PARK, S.-J.; KIM, J.-S.; SHIN, H.-S. Development of freshness indicator for monitoring chicken breast quality and freshness during storage. **Food Science and Biotechnology**, v. 31, n. 3, p. 377–385, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10068-022-01034-x>

KOOP, B. L.; ZENIN, E.; CESCO, K.; VALENCIA, G. A.; MONTEIRO, A. R. Intelligent labels manufactured by thermo-compression using starch and natural biohybrid

based. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 220, n. June, p. 964–972, 2022 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.127>

KOOP, B. L.; ZENIN, E.; CESCO, K.; VALENCIA, G. A.; MONTEIRO, A. R. Intelligent labels manufactured by thermo-compression using starch and natural biohybrid based. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 220, n. June, p. 964–972, 2022 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.127>

KOSHY, R. R.; KOSHY, J. T.; MARY, S. K.; SADANANDAN, S.; JISHA, S.; POTHAN, L. A. Preparation of pH sensitive film based on starch/carbon nano dots incorporating anthocyanin for monitoring spoilage of pork. **Food Control**, v. 126, n. March, p. 108039, 2021 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108039>

KOSHY, R. R.; KOSHY, J. T.; MARY, S. K.; SADANANDAN, S.; JISHA, S.; POTHAN, L. A. Preparation of pH sensitive film based on starch/carbon nano dots incorporating anthocyanin for monitoring spoilage of pork. **Food Control**, v. 126, n. March, p. 108039, 2021 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108039>

KUSWANDI, B.; MARYSKA, C.; JAYUS; ABDULLAH, A.; HENG, L. Y. Real time on-package freshness indicator for guavas packaging. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 7, n. 1, p. 29–39, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11694-013-9136-5>

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; DE MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polimeros**, v. 26, p. 82–92, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1897>

LARICHEH, R.; FAZEL, M.; GOLI, M. Corn starch structurally modified with atmospheric cold-plasma and its use in mayonnaise formulation. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 16, n. 3, p. 1859–1872, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11694-022-01296-3>

LAROQUE, D. A.; SEÓ, S. T.; VALENCIA, G. A.; LAURINDO, J. B.; CARCIOFI, B. A. M. Cold plasma in food processing: Design, mechanisms, and application. **Journal of Food Engineering**, v. 312, n. July 2021, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110748>

LEANDRO, G. C.; CESCO, K.; MONTEIRO, A. R.; VALENCIA, G. A. Morphological and Physicochemical Properties of Pine Seed Starch Nanoparticles.

Starch/Staerke, v. 2200225, p. 1–7, 2023 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/star.202200225>

LEANDRO, G. C.; LAROQUE, D. A.; MONTEIRO, A. R.; CARCIOFI, B. A. M.; VALENCIA, G. A. **Current Status and Perspectives of Starch Powders Modified by Cold Plasma: A Review**. [S. l.]: Springer, 2023 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-023-03027-1>

LEDARI, S. A.; MILANI, J. M.; LANBAR, F. S. Improving gelatin-based emulsion films with cold plasma using different gases. **Food Science & Nutrition**, v. 8, n. 12, p. 6487–6496, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/fsn3.1939>

LEE, E. J.; SHIN, H. S. Development of a freshness indicator for monitoring the quality of beef during storage. **Food Science and Biotechnology**, v. 28, n. 6, p. 1899–1906, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10068-019-00633-5>

LEE, K.; BAEK, S.; KIM, D.; SEO, J. A freshness indicator for monitoring chicken-breast spoilage using a Tyvek® sheet and RGB color analysis. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, n. July 2018, p. 40–46, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.11.016>

LEE, S. B.; KIM, D. H.; JUNG, S. W.; LEE, S. J. Air-activation of printed time–temperature integrator: A sandwich package case study. **Food Control**, v. 101, n. January, p. 89–96, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.02.021>

LEI, J.; YANG, L.; ZHAN, Y.; WANG, Y.; YE, T.; LI, Y.; DENG, H.; LI, B. Plasma treated polyethylene terephthalate/polypropylene films assembled with chitosan and various preservatives for antimicrobial food packaging. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 114, p. 60–66, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.09.052>

LI, F.; ZHAO, H.; XU, R.; ZHANG, X.; ZHANG, W.; DU, M.; LIU, X.; FAN, L. Simultaneous optimization of the acidified water extraction for total anthocyanin content, total phenolic content, and antioxidant activity of blue honeysuckle berries (*Lonicera caerulea* L.) using response surface methodology. **Food Science and Nutrition**, v. 7, n. 9, p. 2968–2976, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/fsn3.1152>

LIU, B.; XU, H.; ZHAO, H.; LIU, W.; ZHAO, L.; LI, Y. Preparation and characterization of intelligent starch/PVA films for simultaneous colorimetric indication and antimicrobial activity for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 842–849, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.067>

LIU, P.; DU, M.; CLODE, P.; YUAN, P.; LIU, J.; LEONG, Y.-K. Yield stress and microstructure of composite halloysite-LAPONITE® gels: Effects of mixing ratio, surface chemistry, and ageing time. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 640, n. February, p. 128472, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128472>

LOKE, X. J.; CHANG, C. K.; HOU, C. Y.; CHENG, K. C.; HSIEH, C. W. Plasma-treated polyethylene coated with polysaccharide and protein containing cinnamaldehyde for active packaging films and applications on tilapia (*Oreochromis niloticus*) fillet preservation. **Food Control**, v. 125, n. September 2020, p. 108016, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108016>

LU, P.; GUO, M.; XU, Z.; WU, M. Application of Nanofibrillated Cellulose on BOPP/LDPE Film as Oxygen Barrier and Antimicrobial Coating Based on Cold Plasma Treatment. **Coatings**, v. 8, n. 6, p. 207, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings8060207>

LU, P.; YANG, Y.; LIU, R.; LIU, X.; MA, J.; WU, M.; WANG, S. Preparation of sugarcane bagasse nanocellulose hydrogel as a colourimetric freshness indicator for intelligent food packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 249, n. May, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116831>

MANSUR, H. S.; SADAHIRA, C. M.; SOUZA, A. N.; MANSUR, A. A. P. FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. **Materials Science and Engineering C**, v. 28, n. 4, p. 539–548, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.088>

MAZZA, G.; FRANCIS, F. J. Anthocyanins in grapes and grape products. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 35, n. 4, p. 341–371, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408399509527704>

MERZ, B.; CAPELLO, C.; LEANDRO, G. C.; MORITZ, D. E.; MONTEIRO, A. R.; VALENCIA, G. A. A novel colorimetric indicator film based on chitosan, polyvinyl alcohol and anthocyanins from jambolan (*Syzygium cumini*) fruit for monitoring shrimp freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 625–632, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.048>

MISRA, N. N.; SCHLUTER, O.; CULLEN, P. J. **Cold Plasma in Food and Agriculture**. [S. l.]: Elsevier, 2016. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/C2014-0-00009-3>

MOHSENI-SHAHRI, F. S.; MOEINPOUR, F. Development of a pH-sensing indicator for shrimp freshness monitoring: Curcumin and anthocyanin-loaded gelatin films. **Food Science and Nutrition**, v. 11, n. 7, p. 3898–3910, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/fsn3.3375>

MOLDOVAN, B.; DAVID, L. Influence of temperature and preserving agents on the stability of cornelian cherries anthocyanins. **Molecules**, v. 19, n. 6, p. 8177–8188, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules19068177>

MÓNICA GIUSTI, M.; WROLSTAD, R. E. Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-visible Spectroscopy. **Handbook of Food Analytical Chemistry**, v. 2–2, p. 19–31, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/0471709085.ch18>

MOOSAVI, M. H.; KHANI, M. R.; SHOKRI, B.; HOSSEINI, S. M.; SHOJAEE-ALIABADI, S.; MIRMOGHHTADAIE, L. Modifications of protein-based films using cold plasma. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 142, p. 769–777, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.017>

MORADI, D.; RAMEZAN, Y.; ESKANDARI, S.; MIRSAEEDGHAZI, H.; DAKHELI, M. J. Optimization of polyphenol recovery from potato peel and its incorporation into low-density polyethylene films activated by cold plasma. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03492-z>

MORADI, D.; RAMEZAN, Y.; ESKANDARI, S.; MIRSAEEDGHAZI, H.; JAVANMARD DAKHELI, M. Plasma-treated LDPE film incorporated with onion and potato peel extract – A food packaging for shelf life extension on chicken thigh. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 35, n. December 2022, p. 101012, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.101012>

MORADI, E.; MOOSAVI, M. H.; HOSSEINI, S. M.; MIRMOGHHTADAIE, L.; MOSLEHISHAD, M.; KHANI, M. R.; JANNATYHA, N.; SHOJAEE-ALIABADI, S. Prolonging shelf life of chicken breast fillets by using plasma-improved chitosan/low density polyethylene bilayer film containing summer savory essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 321–328, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.226>

MUI, T. S. M.; SILVA, L. L. G.; PRYSIAZHNYI, V.; KOSTOV, K. G. Surface modification of aluminium alloys by atmospheric pressure plasma treatments for enhancement of their adhesion properties. **Surface and Coatings Technology**, v. 312, p. 32–36, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.024>

MÜLLER, L.; ZANGHELINI, G.; LAROQUE, D. A.; LAURINDO, J. B.; VALENCIA, G. A.; COSTA, C. da; CARCIOFI, B. A. M. Cold atmospheric plasma for producing antibacterial bilayer films of LLDPE/cassava starch added with ZnO-nanoparticles. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 34, n. 1, p. 100988, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100988>

MÜLLER, P.; SCHMID, M. Intelligent packaging in the food sector: A brief overview. **Foods**, v. 8, n. 1, 2019 a. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods8010016>

MÜLLER, P.; SCHMID, M. Intelligent packaging in the food sector: A brief overview. **Foods**, v. 8, n. 1, 2019 b. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods8010016>

MÜLLER, P.; SCHMID, M. Intelligent packaging in the food sector: A brief overview. **Foods**, v. 8, n. 1, 2019 c. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods8010016>

NASIRI, S. L.; AZIZI, M. H.; MOVAHEDI, F.; RAHIMIFARD, N.; TAVAKOLIPOUR, H. Potential perspectives of CMC-PET/ZnO bilayer nanocomposite films for food packaging applications: physical, mechanical and antimicrobial properties. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 15, n. 4, p. 3731–3740, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11694-021-00880-3>

NAVANEETHA PANDIYARAJ, K.; ARUN KUMAR, A.; RAMKUMAR, M. C.; DESHMUKH, R. R.; BENDAVID, A.; SU, P. G.; UDAY KUMAR, S.; GOPINATH, P. Effect of cold atmospheric pressure plasma gas composition on the surface and cyto-compatible properties of low density polyethylene (LDPE) films. **Current Applied Physics**, v. 16, n. 7, p. 784–792, 2016 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2016.04.014>

NAVANEETHA PANDIYARAJ, K.; RAM KUMAR, M. C.; ARUN KUMAR, A.; PADMANABHAN, P. V. A.; DESHMUKH, R. R.; BAH, M.; ISMAT SHAH, S.; SU, P. G.; HALLELUYAH, M.; HALIM, A. S. Tailoring the surface properties of polypropylene films through cold atmospheric pressure plasma (CAPP) assisted polymerization and immobilization of biomolecules for enhancement of anti-coagulation activity. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 545–556, 2016 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.137>

OBAIDI, A. Al; KARACA, I. M.; AYHAN, Z.; HASKARACA, G.; GULTEKIN, E. Fabrication and validation of CO₂-sensitive indicator to monitor the freshness of poultry meat. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 34, n. May, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100930>

OKYERE, A. Y.; BERTOFT, E.; ANNOR, G. A. Modification of cereal and tuber waxy starches with radio frequency cold plasma and its effects on waxy starch properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 223, n. April, p. 115075, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115075>

PANDIYARAJ, K. N. *et al.* Evaluation of surface properties of low density polyethylene (LDPE) films tailored by atmospheric pressure non-thermal plasma (APNTP) assisted co-polymerization and immobilization of chitosan for improvement of antifouling properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 94, n. August 2018, p. 150–160, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.062>

PANDIYARAJ, K. N.; RAMKUMAR, M. C.; ARUN KUMAR, A.; PADMANABHAN, P. V. A.; DESHMUKH, R. R.; BENDAVID, A.; SU, P. G.; SACHDEV, A.; GOPINATH, P. Cold atmospheric pressure (CAP) plasma assisted tailoring of LDPE film surfaces for enhancement of adhesive and cytocompatible properties: Influence of operating parameters. **Vacuum**, v. 130, p. 34–47, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2016.04.029>

PÉREZ-HUERTAS, S.; TERPIŁOWSKI, K.; TOMCZYŃSKA-MLEKO, M.; MLEKO, S. Surface modification of albumin/gelatin films gelled on low-temperature plasma-treated polyethylene terephthalate plates. **Plasma Processes and Polymers**, v. 17, n. 3, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ppap.201900171>

POPESCU, M.-C. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 783–790, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.03.168>

POURJAVAHHER, S.; ALMASI, H.; MESHKINI, S.; PIRSA, S.; PARANDI, E. Development of a colorimetric pH indicator based on bacterial cellulose nanofibers and red cabbage (*Brassica oleraceae*) extract. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 193–201, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.027>

RAHMANI, B.; HOSSEINI, H.; KHANI, M.; FARHOODI, M.; HONARVAR, Z.; FEIZOLLAHI, E.; SHOKRI, B.; SHOJAEE-ALIABADI, S. Development and characterisation of chitosan or alginate-coated low density polyethylene films containing *Satureja hortensis* extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 105, p. 121–130, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.002>

RAMKUMAR, M. C.; PANDIYARAJ, K. N.; ARUN KUMAR, A.; PADMANABHAN, P. V. A.; UDAY KUMAR, S.; GOPINATH, P.; BENDAVID, A.;

COOLS, P.; DE GEYTER, N.; MORENT, R.; DESHMUKH, R. R. Evaluation of mechanism of cold atmospheric pressure plasma assisted polymerization of acrylic acid on low density polyethylene (LDPE) film surfaces: Influence of various gaseous plasma pretreatment. **Applied Surface Science**, v. 439, p. 991–998, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.096>

RAWDKUEN, S.; FASEHA, A.; BENJAKUL, S.; KAEWPRACHU, P. Application of anthocyanin as a color indicator in gelatin films. **Food Bioscience**, v. 36, n. February 2018, p. 100603, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2020.100603>

ROBERT, P.; FREDES, C. The encapsulation of anthocyanins from berry-type fruits. Trends in foods. **Molecules**, v. 20, n. 4, p. 5875–5888, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules20045875>

RODRIGUEZ-AMAYA, D. B. Natural food pigments and colorants. **Current Opinion in Food Science**, v. 7, p. 20–26, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2015.08.004>

ROY, S.; RHIM, J. W. Anthocyanin food colorant and its application in pH-responsive color change indicator films. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 61, n. 14, p. 2297–2325, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1776211>

SADILOVA, E.; STINTZING, F. C.; CARLE, R. Anthocyanins, colour and antioxidant properties of eggplant (*Solanum melongena* L.) and violet pepper (*Capsicum annuum* L.) peel extracts. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section C Journal of Biosciences**, v. 61, n. 7–8, p. 527–535, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/znc-2006-7-810>

SANDANUWAN, T.; HENDENIYA, N.; ATTYGALLE, D.; AMARASINGHE, D. A. S.; WERAGODA, S. C.; SAMARASEKARA, A. M. P. B. Atmospheric cold plasma to improve printability of polyethylene terephthalate. In: 2021, **MERCon 2021 - 7th International Multidisciplinary Moratuwa Engineering Research Conference, Proceedings**. : Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2021. p. 654–658. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/MERCon52712.2021.9525797>

SANTOS, L. G.; ALVES-SILVA, G. F.; MARTINS, V. G. Active-intelligent and biodegradable sodium alginate films loaded with *Clitoria ternatea* anthocyanin-rich extract to preserve and monitor food freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**,

v. 220, n. August, p. 866–877, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.08.120>

SHAO, P.; LIU, L.; YU, J.; LIN, Y.; GAO, H.; CHEN, H.; SUN, P. An overview of intelligent freshness indicator packaging for food quality and safety monitoring. **Trends in Food Science & Technology**, v. 118, n. October, p. 285–296, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.10.012>

SHEIKHI, Z.; HOSSEINI, S. M.; KHANI, M. R.; FARHOODI, M.; ABDOLMALEKI, K.; SHOKRI, B.; SHOJAEI-ALIABADI, S.; MIRMOGHHTADAIE, L. Treatment of starch films with a glow discharge plasma in air and O₂ at low pressure. **Food Science and Technology International**, v. 27, n. 3, p. 276–285, 2021 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/1082013220948641>

SHEIKHI, Z.; MIRMOGHHTADAIE, L.; ABDOLMALEKI, K.; KHANI, M. R.; FARHOODI, M.; MORADI, E.; SHOKRI, B.; SHOJAEI-ALIABADI, S. Characterization of physicochemical and antimicrobial properties of plasma-treated starch/chitosan composite film. **Packaging Technology and Science**, v. 34, n. 7, p. 385–392, 2021 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pts.2559>

SHEN, H.; GE, X.; ZHANG, Q.; ZHANG, X.; LU, Y.; JIANG, H.; ZHANG, G.; LI, W. Dielectric barrier discharge plasma improved the fine structure, physicochemical properties and digestibility of α -amylase enzymatic wheat starch. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 78, p. 102991, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2022.102991>

SHI, T.; SHAO, M.; ZHANG, H.; YANG, Q.; SHEN, X. Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film via cold plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 4, p. 1474–1479, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.110>

SIFUENTES-NIEVES, I.; VELAZQUEZ, G.; FLORES-SILVA, P. C.; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, E.; NEIRA-VELÁZQUEZ, G.; GALLARDO-VEGA, C.; MENDEZ-MONTEALVO, G. HMDSO plasma treatment as alternative to modify structural properties of granular starch. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 144, p. 682–689, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.111>

SIGMA-ALDRICH. **List of Indicators from Supelco®**. [s. l.], 2023. Disponível em:

https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/indicator?facet=facet_brand%3ASupelco&focus

=products&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=indicator&type=product. Acesso em: 11 maio. 2023.

SIGURDSON, G. T.; TANG, P.; GIUSTI, M. M. Natural Colorants: Food Colorants from Natural Sources. **Annual Review of Food Science and Technology**, v. 8, n. 1, p. 261–280, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev-food-030216-025923>

SOARES, C. T. de M.; EK, M.; ÖSTMARK, E.; GÄLLSTEDT, M.; KARLSSON, S. Recycling of multi-material multilayer plastic packaging: Current trends and future scenarios. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 176, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105905>

SONG, A. Y.; OH, Y. A.; ROH, S. H.; KIM, J. H.; MIN, S. C. 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. E86–E96, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13172>

SRANGSOMJIT, N.; BOVORN RATANARAKS, T.; CHOTINEERANAT, S.; ANUNTAGOOL, J. Solid-state modification of tapioca starch using atmospheric nonthermal dielectric barrier discharge argon and helium plasma. **Food Research International**, v. 162, n. PA, p. 111961, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111961>

VAIKOUSI, H.; BILIADERIS, C. G.; KOUTSOUMANIS, K. P. Applicability of a microbial Time Temperature Indicator (TTI) for monitoring spoilage of modified atmosphere packed minced meat. **International Journal of Food Microbiology**, v. 133, n. 3, p. 272–278, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2009.05.030>

VALENCIA, G. A.; LOURENÇO, R. V.; BITTANTE, A. M. Q. B.; DO AMARAL SOBRAL, P. J. Physical and morphological properties of nanocomposite films based on gelatin and Laponite. **Applied Clay Science**, v. 124–125, p. 260–266, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.023>

VALENCIA, G. A.; LUCIANO, C. G.; LOURENÇO, R. V.; BITTANTE, A. M. Q. B.; DO AMARAL SOBRAL, P. J. Morphological and physical properties of nanobiocomposite films based on collagen loaded with laponite®. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 19, n. November 2018, p. 24–30, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.11.013>

VALENCIA, G. A.; MORAES, I. C. F.; HILLIOU, L. H. G.; LOURENÇO, R. V.; SOBRAL, P. J. D. A. Nanocomposite-forming solutions based on cassava starch and laponite:

Viscoelastic and rheological characterization. **Journal of Food Engineering**, v. 166, p. 174–181, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.06.006>

VEDOVE, T. M. A. R. D.; MANIGLIA, B. C.; TADINI, C. C. Production of sustainable smart packaging based on cassava starch and anthocyanin by an extrusion process. **Journal of Food Engineering**, v. 289, n. August 2020, p. 110274, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2020.110274>

VISHNUVARTHANAN, M.; RAJESWARI, N. Effect of mechanical, barrier and adhesion properties on oxygen plasma surface modified PP. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 30, p. 119–126, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2015.05.007>

WALKER, T. W.; FRELKA, N.; SHEN, Z.; CHEW, A. K.; BANICK, J.; GREY, S.; KIM, M. S.; DUMESIC, J. A.; VAN LEHN, R. C.; HUBER, G. W. Recycling of multilayer plastic packaging materials by solvent-targeted recovery and precipitation. **Science Advances**, v. 6, n. 47, p. 1–10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aba7599>

WANG, G.; HUANG, S.; HE, H.; CHENG, J.; ZHANG, T.; FU, Z.; ZHANG, S.; ZHOU, Y.; LI, H.; LIU, X. Fabrication of a “progress bar” colorimetric strip sensor array by dye-mixing method as a potential food freshness indicator. **Food Chemistry**, v. 373, n. October 2021, p. 131434, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131434>

WANG, L.; CHEN, C.; WANG, J.; GARDNER, D. J.; TAJVIDI, M. Cellulose nanofibrils versus cellulose nanocrystals: Comparison of performance in flexible multilayer films for packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 23, n. September 2019, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100464>

WIĄCEK, A. E.; JURAK, M.; GOZDECKA, A.; WORZAKOWSKA, M. Interfacial properties of PET and PET/starch polymers developed by air plasma processing. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 532, n. February, p. 323–331, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.074>

WICZKOWSKI, W.; SZAWARA-NOWAK, D.; TOPOLSKA, J. Red cabbage anthocyanins: Profile, isolation, identification, and antioxidant activity. **Food Research International**, v. 51, n. 1, p. 303–309, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.12.015>

WONG, L. W.; HOU, C. Y.; HSIEH, C. C.; CHANG, C. K.; WU, Y. S.; HSIEH, C. W. Preparation of antimicrobial active packaging film by capacitively coupled plasma

treatment. **Lwt**, v. 117, n. April 2019, p. 108612, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108612>

WROLSTAD, R. E.; GIUSTI, M. M.; KALT, W. **Anthocyanins**. 1. ed. Basel: MDPI, 2016. *E-book*. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/books978-3-03842-229-7>

WU, T.-Y.; CHANG, C.-R.; CHANG, T.-J.; CHANG, Y.-J.; LIEW, Y.; CHAU, C.-F. Changes in physicochemical properties of corn starch upon modifications by atmospheric pressure plasma jet. **Food Chemistry**, v. 283, n. December 2018, p. 46–51, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.043>

WU, W.; LIU, L.; ZHOU, Y.; SHAO, P. Highly ammonia-responsive starch/PVA film with gas absorption system as the “bridge” for visually spoilage monitoring of animal-derived food. **Food chemistry**, v. 430, n. April 2023, p. 137032, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137032>

XIAOWEI, H.; LIUZI, D.; ZHIHUA, L.; JIN, X.; JIYONG, S.; XIAODONG, Z.; JUNJUN, Z.; NING, Z.; HOLMES, M.; XIAOBO, Z. Fabrication and characterization of colorimetric indicator for Salmon freshness monitoring using agar/polyvinyl alcohol gel and anthocyanin from different plant sources. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 239, n. January, p. 124198, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124198>

YAN, S.; CHEN, G.; HOU, Y.; CHEN, Y. Improved solubility of banana starch by dielectric barrier discharge plasma treatment. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 55, n. 2, p. 641–648, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/ijfs.14318>

YANG, J. H.; KIM, D. H.; LEE, S. J. Heat-activated time-temperature integrator indicating instant cup noodle doneness. **Journal of Food Engineering**, v. 256, n. March, p. 37–45, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.03.020>

YOSHIDA, C. M. P.; MACIEL, V. B. V.; MENDONÇA, M. E. D.; FRANCO, T. T. Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 83–89, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.09.015>

YOU, P.; WANG, L.; ZHOU, N.; YANG, Y.; PANG, J. A pH-intelligent response fish packaging film: Konjac glucomannan/carboxymethyl cellulose/blackcurrant anthocyanin antibacterial composite film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 204, n. January, p. 386–396, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.02.027>

YUDHISTIRA, B.; SULAIMANA, A. S.; PUNTHI, F.; CHANG, C. K.; LUNG, C. T.; SANTOSO, S. P.; GAVAHIAN, M.; HSIEH, C. W. Cold Plasma-Based Fabrication and Characterization of Active Films Containing Different Types of *Myristica fragrans* Essential Oil Emulsion. **Polymers**, v. 14, n. 8, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym14081618>

ZENG, P.; CHEN, X.; QIN, Y. R.; ZHANG, Y. H.; WANG, X. P.; WANG, J. Y.; NING, Z. X.; RUAN, Q. J.; ZHANG, Y. S. Preparation and characterization of a novel colorimetric indicator film based on gelatin/polyvinyl alcohol incorporating mulberry anthocyanin extracts for monitoring fish freshness. **Food Research International**, v. 126, n. July, p. 108604, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.108604>

ZHAI, X.; SHI, J.; ZOU, X.; WANG, S.; JIANG, C.; ZHANG, J.; HUANG, X.; ZHANG, W.; HOLMES, M. Novel colorimetric films based on starch/polyvinyl alcohol incorporated with roselle anthocyanins for fish freshness monitoring. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 308–317, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.02.014>