



# Tratamento de grãos por técnica de plasma a frio

Fotos e ilustrações cedidas pelos autores

Alteração do comportamento hidrofílico para preservação e controle de germinação

**Alexsander T. Carvalho & Rodrigo. A. M. Carvalho,**

Bolsistas do Depto de Sistemas Eletrônicos  
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo– USP  
São Paulo, SP.  
[rodamoca@ig.com.br](mailto:rodamoca@ig.com.br)

**Maria Lúcia P. Silva, Dra.**

Pesquisadora do Depto de Sistemas Eletrônicos  
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo– USP  
São Paulo, SP  
[malu@lsi.usp.br](mailto:malu@lsi.usp.br)

**Nicole R. Demarquette, Dra.**

Professora assistente do Depto de Eng. Metalúrgica e de Materiais  
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo– USP  
São Paulo, SP  
[nick@usp.br](mailto:nick@usp.br)

**Odílio B. G. Assis, Dr.**

Pesquisador da Embrapa Instrumentação Agropecuária - CNPDIA  
São Carlos, SP  
[odilio@cnpdia.embrapa.br](mailto:odilio@cnpdia.embrapa.br)

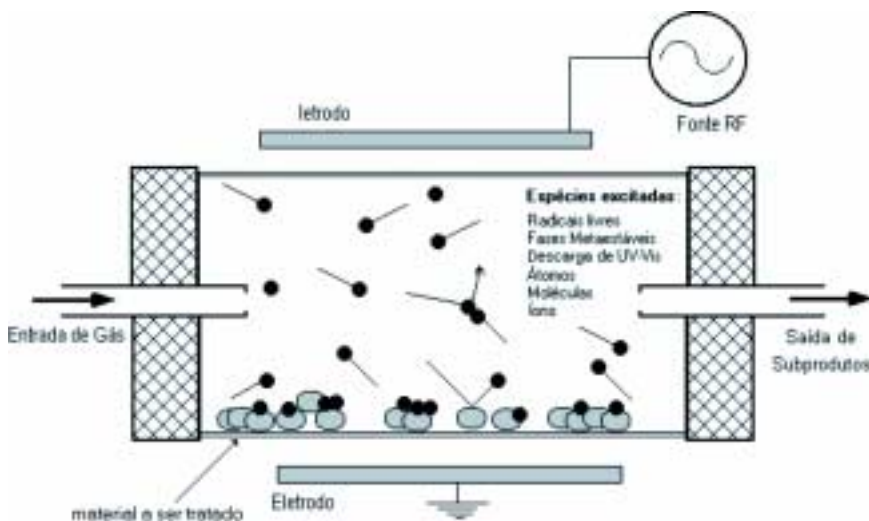
## Introdução

A afinidade por água de uma superfície orgânica, em especial a superfície de uma semente ou grão, é fundamental para a subsistência de microorganismos e para o início e desenvolvimento de sua degradação e germinação (Warren & Bennett, 1997). Essa afinidade pode ser definida pela molhabilidade, que é uma característica energética de uma superfície e que atua em facilitar ou dificultar o espalhamento de um líquido sobre essa superfície (Shimizu & Demarquette, 2000), favorecendo ou não a adsorção e hidratação interna, cujas condições são necessárias à germinação e manutenção de vida de uma semente. Ou seja, as características de hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade da superfície de um grão podem definir, de certa forma, a facilidade e a taxa com que se estabelece sua germinação.

A possibilidade de manipular essas

características superficiais por meio do desenvolvimento de uma barreira de proteção pela implantação de radicais ou grupos hidrofóbicos permanentes, permitiria criar condições desfavoráveis ao início da germinação, o que pode ser consideravelmente vantajoso no que diz respeito à preservação para o transporte, tempo de estocagem e venda de grãos.

Tratamentos para a alteração das características superficiais ou para a formação de filmes em superfícies orgânicas e inorgânicas vêm já há algum tempo, sendo realizados via química úmida convencional por meio de reações, unitárias ou seqüenciadas, com compostos ácidos ou alcalinos diversos. Essas reações promovem a quebra parcial das cadeias poliméricas que constituem a superfície incluindo novos grupos funcionais. Em particular, a potencialização das características hidrofóbicas é conseguida pela formação de radicais alcanos do tipo  $\text{CH}_3$ ,



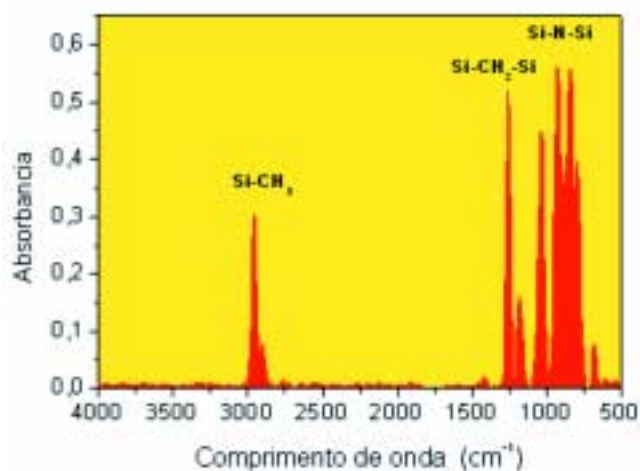
**Figura 1.** Esquema de um reator de plasma a frio e principais espécies reativas geradas durante o processo

CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> ou fluoralcanos, como CF<sub>3</sub> e das hidrofílicas, com radicais de OH e COOH. A presença e a inserção desses grupos em uma superfície tem tido aplicações interessantes em diversos campos da biotecnologia e da agrociência (Assis & Martin, 2001; Carvalho et al., 2002).

No caso de interação, superfícies constituídas por estruturas de polissacarídeos, como madeiras e grãos, o emprego de reações por via úmida nem sempre é apropriado. O baixo controle sobre reações secundárias indesejáveis e seus produtos, a adsorção de reagentes e o volume de espécies a serem tratadas frequentemente dificulta o uso eficiente de processos úmidos, muitas vezes inviabilizando as modificações almejadas. Nesse caso, uma técnica promissora no tratamento de superfícies orgânicas é o plasma a frio e suas combinações (Tan et al., 2001; Poncin-Eppaillard et al., 1992).

### Plasma a frio

O plasma é o estado de manutenção de um gás parcialmente ionizado confinado em um volume definido. Nessas condições, ocorre geração de espécies e de radicais que podem ser direcionalmente acelerados, provocando a incidência, com certa energia, sobre uma amostra, e alterando, por conseguinte, sua estrutura superficial ou gerando a formação de um filme por deposição. Genericamente falando, o plasma pode ser assumido como um ambiente constituído pela mistura de elétrons, demais partículas negativas e positivas e espécies associadas a átomos e moléculas no estado neutro. O plasma tem sido considerado o “quarto estado” da matéria, onde dois tipos podem ser gerados: aquele em altas temperaturas, cuja ionização se dá em função de colisões em altas velocidades, e em baixas temperaturas, onde o estado ionizado torna-se possível pela excitação do gás, ou combinação de gases, por indução via radiofrequência ou por outra fonte variável de potência. No plasma, o ambiente formado é inerentemente instável e extremamen-



**Figura 2.** Espectro de espectroscopia no infravermelho do filme de HMDS obtido nas condições de depósito com os picos identificados

te reativo (Lieberman & Lichtenberg, 1994).

Na prática, o plasma a frio é conseguido por meio de uma câmara, a qual é previamente evacuada e o gás de interesse, a ser ionizado, é controladamente inserido até atingir pressões entre 0,1 a 2 torr. Nessas condições, a tensão externa é imposta ao sistema por meio de placas condutoras (eletrodos). Energia é transferida aos elétrons livres, que irão colidir com as moléculas do gás, iniciando um processo de fragmentação molecular e gerando uma nuvem uniforme de espécies no estado ionizado. Essas espécies são aceleradas em função da polaridade dos eletrodos, bombardeando a superfície de interesse.

Ao se trabalhar em baixas pressões, é estabelecido um relativo “vazio” dentro da câmara, ou seja, um maior caminho livre para que os elétrons e os íons se movimentem em direção aos eletrodos. Nessas condições, poucas colisões ocorrem no percurso, fazendo com que as partículas neutras mantenham-se em temperaturas próximas à ambiente, permanecendo assim as reações em baixas temperaturas, daí o nome plasma a frio. As principais espécies que ocorrem em um reator de plasma a frio estão ilustradas no esquema da Figura 1.

Experimentalmente, a intensidade das reações por plasma está relacionada com a energia necessária para a manutenção das espécies no estado ionizado, assim como a formação e o

crescimento de filmes relacionam-se com o tempo de exposição de superfícies no ambiente reativo e da composição do substrato.

Diversos radicais ou grupos polares podem ser implantados ou “crescidos” sobre superfícies sólidas por plasma a frio. Em particular, a incorporação por ligações covalentes de funcionalidades de grupos organo-silanos pode ser facilmente conseguida a partir da ionização de uma série de gases precursores ricos em Si. Radicais do tipo SiCH<sub>3</sub>, SiCH<sub>2</sub> e Si conferem uma maior hidrofobicidade a uma superfície, reduzindo, por conseguinte, sua molhabilidade ou adesão de microorganismos. Além do mais esses radicais são de baixa toxicidade e ambientalmente não agressivos.

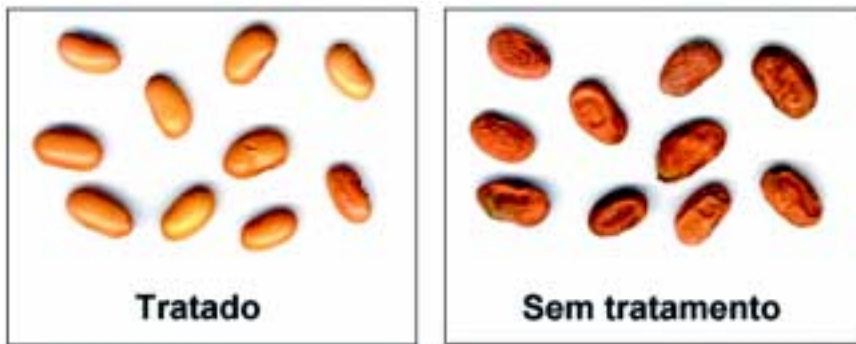
Essa tecnologia tem vários campos de aplicação, mas é particularmente interessante no caso específico de grãos de feijão, embora possa ser aplicado a demais cultivares. O Brasil é o maior produtor mundial de feijão e a estocagem desses grãos tem-se tornado um grande problema, considerando que esses sofrem um rápido processo degenerativo em condições de conservação não adequada. Em ambientes com relativa umidade e sob temperaturas flutuantes, pode ocorrer a germinação indesejável dos grãos estocados, além de que o ataque por fungos e demais microorganismos são favorecidos, inviabilizando os grãos rapidamente para consumo humano.

Neste trabalho, apresentamos os resultados preliminares sobre a aplicabilidade da técnica de plasma a frio sobre grãos comerciais, com formação de filmes com radicais hidrofóbicos, avaliando as variações provocadas na taxa de germinação e conservação em condições úmidas.

### Metodologia

O tratamento por plasma empregado neste estudo foi realizado em um reator rotativo, de câmara cilíndrica, no qual lotes com 200 grãos foram aleatoriamente dispostos. Esse reator é um equipamento não comercial, dispo-





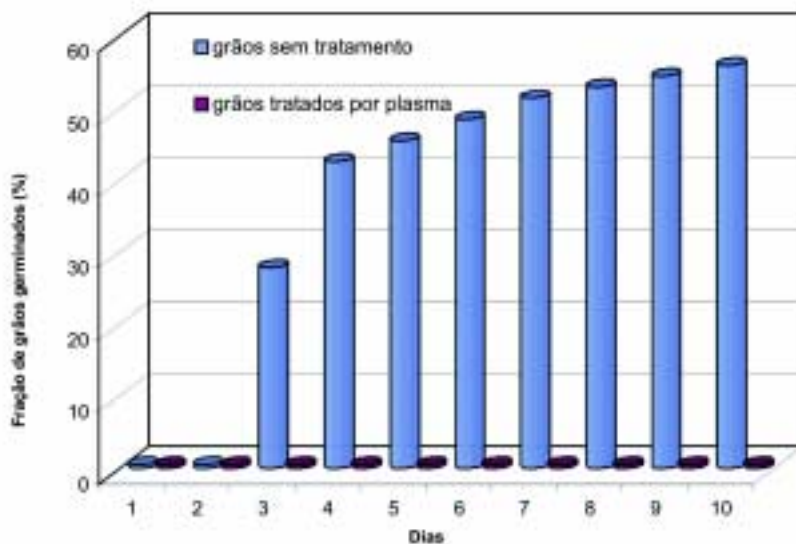
**Figura 5.** Aspecto dos grãos de feijão Jalo, após uma semana em ambiente saturado com vapor d'água. Diferenças significativas no estado de conservação são observadas com relação às amostras tratadas e não tratadas

d'água resultaram em significativa alteração na textura superficial, corrugado e disforme para os grãos não tratados, com início de ataques por fungos e pouca alteração, com manutenção do brilho e aparência inicial, para as amostras submetidas ao depósito, melhor visualizados na Figura 5. Esse resultado é de extrema importância e confirma o caráter hidrofóbico, protetor dos filmes à base de silício formado pelo sistema empregado.

A eficiência dos depósitos para manutenção do estado inerte dos grãos é confirmada em ensaios de germinação sob condições controladas. Lotes imersos em meio úmido foram acompanhados em condições de laboratório, através da medida do surgimento e desenvolvimento da radícula, por um

período de 10 dias. A germinação resultante pode ser visualizada pelos histogramas apresentados na Figura 6. Para a referência (amostras não tratadas), no final do período, a amostragem apresentava uma proporção próxima a 55% de grãos germinados. Já o material tratado com plasma teve uma total ausência de germinação dentro do período de avaliação.

Esses resultados são significativos e confirmam essa técnica como potencialmente importante em aplicações de revestimento de grão para manutenção do estado latente. O conjunto de análises realizado indica a manutenção das características do depósito por períodos indeterminados. Contudo, deverão ser realizados testes adicionais para constatar a permanência e



**Figura 6.** Variação da fração germinada de grãos tratados e não-tratados sob condição de laboratório

manutenção do tratamento, validando assim a técnica, o que, certamente, trará benefícios significativos com respeito a estocagem e preservação fisiológica dos grãos, principalmente em condições de baixa ou relativa umidade e/ou para conservação em depósitos por longos períodos.

## Bibliografia

Assis O.B.G., Martin, A. (2001) *Biocompatibility improvement of inorganic and organic polymeric surface by cold-plasma functional groups incorporation*. Sixth International Conference n Frontiers of Polymers and Advanced Materials. (Gomes, A.S.L. et al., eds) Recife. PE. Technical Digest, p.269.

Carvalho, A.T., Carvalho, R.A.M., Silva, M.L.P., Demarquette, N.R., Assis, O.B.G. (2002). *Evaluation of Oganosilicon combined deposition for hydrophobic coatings of beans*. (Proc. of 4th ISNaPol 2002) São Pedro, SP. Embrapa Instrumentação Agropecuária.

Dumitriu, S (ed.) (1999) *Polysaccharides*. Marcel Dekker Inc. New York.

Lieberman M. A. & Lichtenberg A.J. (1994). *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. J.Wiley & Sons, Inc., New York.

Poncin-Epaillard, F., Legeay, G., Brosse, J.C. (1992) *Plasma modification of cellulose derivatives as biomaterials*. J. of Applied Polymer Science 44: 1513-1522

Shimizu R.N. & Demarquette N. R. (2000). *Evaluation of surface energy of solid polymers using different models*. J. of Applied Polymer Science 76 [12]: 1831-1845

Tan I. H., Silva M. L. P., Demarquette N. R. (2001). *Paper surface modification by plasma deposition of double layers of organic silicon compounds*. J. Mater. Chem., 11: 1019-1025

Tan I. H., Demarquette N., Silva M. L. P., Degasperis F. T., Dallacqua R. (1999). *Adhesion improvement of cellulose to polypropylene: a comparison of plasma treatment of PP and plasma deposition on cellulose*, ISPC-14 Symposium proceedings, p.1907

Warren, J.E., Bennett, M.A. (1997). *Seed hydration using the drum priming system*. HortScience, 32: 1220-1221.