

UFSCar - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CCET - CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DQ - DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
*Trabalho de Conclusão de Curso*

Fernanda Milanez Brugnari

**Efeitos da Modificação a Plasma Sobre Superfícies de  
Nanocelulose Bacteriana: Fundamentos e Aplicações**

Novembro - 2025

São Carlos

Fernanda Milanez Brugnari

Efeitos da Modificação a Plasma Sobre Superfícies de Nanocelulose  
Bacteriana: Fundamentos e Aplicações

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra A. Cruz

Co-Orientadora: Dr<sup>a</sup> Fiana Martins

Novembro - 2025

São Carlos

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS****DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET/R**

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 29/2025/DQ/CCET/R

**Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso****Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)****FOLHA DE APROVAÇÃO****FERNANDA MILANEZ BRUGNARI****EFEITOS DA MODIFICAÇÃO A PLASMA SOBRE SUPERFÍCIES DE NANOCELULOSE BACTERIANA: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES****Trabalho de Conclusão de Curso****Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos**

São Carlos, 19 de novembro de 2025

**ASSINATURAS E CIÊNCIAS**

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo
Membro da Banca 2	Dr. Maciel Lima Barbosa



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Samuel Schwab, Professor(a)**, em 26/11/2025, às 11:28, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **2083639** e o código CRC **BF7DBEFC**.

**Referência:** Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.001933/2024-38

SEI nº 2083639

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

# Dedicatória

Dedico este trabalho, primeiramente, à minha família, por despertar em mim o fascínio pelo mundo e por sempre me guiarem na realização dos meus sonhos. Em especial, à minha mãe, por nunca desistir e transmitir essa força aos seus filhos, e ao meu irmão, por ser minha maior inspiração de bondade.

Aos meus amigos, dentro e fora da graduação, agradeço pelas conversas que acalmaram meu coração e pela luz que trouxeram à minha jornada.

Ao meu namorado, João Víctor Campos, por viver o amor comigo e me apoiar todos os dias, com carinho e compreensão.

Aos professores do ensino fundamental e superior que fizeram parte da minha trajetória e me mostraram que é possível acreditar na transformação do mundo — vocês fizeram toda a diferença.

Ao grupo do Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo, minha primeira família científica, por me introduzirem à ciência e por todo o aprendizado compartilhado. Dedico adicionalmente aos alunos de grupo, Arthur Martins, Daniella Morgado, Guilherme Arioli, Maria Antônia Rodrigues, Pedro Lopes e Renata Sala.

Dedico também à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ana Paula de Lima Batista, pelo conhecimento transmitido e pela excelência com que me orientou durante o tempo em que estive em seu grupo. Agradeço também aos colegas de pesquisa, que me fizeram crescer e evoluir como pessoa e como pesquisadora.

Por fim, dedico à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Sandra Andrea Cruz, minha orientadora neste trabalho, ao seu grupo, e à minha Co-Orientadora Fiana Martins por me acolherem e me fazerem ter certeza de que tudo até aqui valeu a pena.

## **Agradecimentos**

Agradeço à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela oportunidade de aprendizado e crescimento profissional ao longo desta jornada. Aos professores, por compartilharem seus conhecimentos com dedicação e entusiasmo. Agradeço por cada orientação, palavra de incentivo e exemplo de excelência acadêmica.

Aos membros da banca examinadora, Dr. Maciel Barbosa e Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo, expresse minha sincera gratidão por comporem a banca avaliadora.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sandra A. Cruz, por me orientar neste trabalho e à minha co-orientadora Dr<sup>a</sup>. Fiana Martins por aceitar fazer parte deste trabalho.

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

---

A nanocelulose bacteriana (BNC) destaca-se como um dos biopolímeros mais promissores, devido à sua ampla gama de aplicações que abrangem desde os setores têxtil e alimentício até áreas biomédicas e de engenharia tecidual. Suas propriedades intrínsecas, como alta resistência mecânica, biocompatibilidade, biodegradabilidade e elevada capacidade de retenção de água, a tornam um material versátil e de grande interesse. No entanto, essas mesmas características podem representar limitações, sobretudo quando as propriedades de superfície não são adequadas à aplicação desejada. Nesse contexto, modificações por plasma configuram-se como uma estratégia eficaz para a modificação de superfícies de BNC, permitindo tanto reduzir quanto aumentar sua molhabilidade, além de conferir novas funcionalidades como atividade antimicrobiana. Esta revisão aborda a estrutura, parâmetros de síntese e propriedades que tornam a BNC um material singular, destacando como técnicas de plasma *etching* e deposição de filmes finos podem modular suas características superficiais, ampliando seu potencial de aplicação em diferentes áreas, destacando-se aplicações têxteis, biomédicas e para embalagens alimentícias.

---

**Palavras-chave:** Nanocelulose bacteriana, tratamento à plasma, química de superfície, plasma *etching*, deposição de filmes finos.

## Abstract

---

Bacterial nanocellulose (BNC) stands out as one of the most promising biopolymers due to its wide range of applications, spanning from the textile and food sectors to biomedical and tissue engineering fields. Its intrinsic properties, such as high mechanical strength, biocompatibility, biodegradability, and high water-holding capacity, make it a versatile and highly attractive material. However, these same characteristics may pose limitations, especially when the surface properties are not suitable for the intended application. In this context, plasma modification emerges as an effective strategy for tailoring BNC surface properties, enabling both the reduction and enhancement of its wettability, as well as introducing new functionalities such as antimicrobial activity. This review discusses the structure, synthesis parameters, and properties that make BNC a unique material, emphasizing how plasma etching and thin-film deposition techniques can modulate its surface characteristics, thus expanding its potential for applications in various fields, particularly in textiles, biomedical devices, and food packaging.

---

**Keywords:** Bacterial nanocellulose, plasma treatment, surface chemistry, plasma etching, thin film deposition.

## Lista de Figuras

Figura 1:	Estrutura em rede tridimensional da Nanocelulose Bacteriana. Adaptada da Referência 30. ....	13
Figura 2:	Aplicações da nanocelulose bacteriana em diferentes contextos industriais.	14
Figura 3:	Obtenção da nanocelulose bacteriana a partir da glicose. Adaptado da Referência 25.....	18
Figura 4:	Processo simplificado de produção da BNC. Adaptado da Referência 26.	19
Figura 5:	Obtenção da nanocelulose bacteriana em meio (a) estático e (b) dinâmico.	21
Figura 6:	Espectro de FT-IR para BNC produzida em diferentes meios de cultivo. Adaptado da Referência 36. ....	22
Figura 7:	(a) Espectro de XPS (b) C1s e (c) O1s para BNC pura. Adaptado da Referência 41.....	23
Figura 8:	Representação dos processos de modificação de superfícies por a) plasma <i>etching</i> e b) deposição de filmes por plasma. ....	26
Figura 9:	Relação entre espessura do filme/profundidade do <i>etching</i> em nanômetros e tempo de tratamento em minutos. Adaptado da Referência 54. ....	26
Figura 10:	Fórmulas químicas para polietileno de alta densidade, parileno C e poliuretano (R1 = isocianato, R2 = polioliol).....	30
Figura 11:	Análises de (a) XPS (b) AFM e (c) ângulo de contato para amostras tratadas e não tratadas de Polietileno de alta densidade, parileno C e poliuretano. Adaptado da Referência 49. ....	31
Figura 12:	Estrutura química da celulose e amilose. ....	33
Figura 13:	Mecanismo proposto por Yasuda para a deposição de filmes por plasma. Adaptado da Referência 80. ....	36

Figura 14:	Ângulo de contato: (a) celulose bacteriana não tratada (BC);(b), (c), (d), (e) celulose bacteriana tratada por plasma (BC-C1, BC-C2, BC-C3, BC-C4, respectivamente); (f) couro sintético. Adaptado da Referência 86. ....	39
Figura 15:	Espectro de FT-IR para BNC não tratada e BNC tratada (30.0 min, Ar + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ). Adaptada da Referência 86. ....	40
Figura 16:	Análise de TGA para BNC não tratada e BNC tratada (30.0 min, Ar + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ). Adaptada da Referência 86. ....	40
Figura 17:	Espectro de XPS C 1s de alta resolução para (a) BNC não tratada e (b) BNC tratada (30.0 min, Ar + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ).Adaptada da Referência 86. ...	41
Figura 18:	Espectro de XPS O 1s de alta resolução para (a) BNC não tratada e (b) BNC tratada (30.0 min, Ar + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ).Adaptada da Referência 86. ...	42
Figura 19:	Imagens de MEV da superfície de BNC para (a) BNC não tratada e (b) BNC tratada (30.0 min, Ar + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ). Adaptado da Referência 86. ...	43
Figura 20:	Análise de FT-IR para superfícies de BNC tratadas por plasma de argônio. Adaptado da Referência 90. ....	46
Figura 21:	Imagens de MEV para (a) BNC tratada por plasma de argônio e (b) BNC não tratada. Adaptado da Referência 90. ....	46
Figura 22:	Análise de ângulo de contato para filme de BNC pura e BNC após tratamento por plasma de oxigênio (2,5 e 5 min). Adaptado da Referência 92. ....	48
Figura 23:	Micrografias de AFM de (a) filme de BNC pura e das plataformas à base de BC tratadas com plasma de oxigênio por (a) 2,5 min e (c) 5 min. Adaptado da Referência 92. ....	48

Figura 24: Representação esquemática da relação entre gota depositada em uma análise de WCA e substrato pelos modelos de (a) Young, (b) Wenzel e (c) Cassie-Baxter. Adaptado da Referência 96..... 50

## Lista de Tabelas

1	Comparativo das principais descargas utilizadas em tratamentos de plasma para modificação de superfícies poliméricas. Adaptado da Referência 55. ...	28
2	Comparação de métodos de funcionalização de superfícies. Adaptado da Referência 54. ....	30
3	Concentrações elementares superficiais (%) descritas por XPS para PP e PS tratados por plasma SF <sub>6</sub> . Adaptado da Referência 67.....	32
4	Concentrações atômicas obtidas por XPS para a amostra tratada com plasma de SF <sub>6</sub> . Adaptado da Referência 66. ....	33

## Lista de Siglas e Abreviações

BNC	Nanocelulose Bacteriana ( <i>Bacterial Nanocellulose</i> )
G6P	Glicose-6-Fosfato
G1P	Glicose-1-fosfato
UDPG	Glicose de difosfato de uridina
Cs	Celulose Sintase
Bcs	Celulose bacteriana sintase ( <i>Bacterial cellulose synthase</i> )
FT-IR	Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infra-Red</i> )
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X ( <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> )
TGA	Análise Termogravimétrica ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
WCA	Ângulo de Contato ( <i>Water Contact Angle</i> )
CV	Celulose Vegetal
DBD	Barreira Dielétrica ( <i>Dielectric Barrier Discharge</i> )
MW	Micro-ondas ( <i>Microwave</i> )
CD	Corrente Contínua ( <i>Continuous Discharge</i> )
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

## Sumário

<b>1. Introdução</b> .....	<b>13</b>
<b>2. Metodologia</b> .....	<b>15</b>
2.1. Estratégia de revisão .....	15
<b>3. Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>17</b>
3.1. A Nanocelulose bacteriana .....	17
3.1.1 Biossíntese .....	17
3.1.2 Propriedades .....	19
3.2. Modificação a plasma para polímeros .....	25
3.2.1 Geração e condições de operação .....	25
3.2.2 <i>Etching</i> .....	29
3.2.3 Deposição de filmes finos .....	34
3.3. Modificação de superfícies de BNC em casos selecionados .....	37
3.3.1 Indústria Têxtil .....	38
3.3.2 Embalagens para alimentos .....	44
3.3.3 Biomedicina .....	45
<b>4. Considerações Finais</b> .....	<b>51</b>
<b>5. Perspectivas futuras</b> .....	<b>51</b>
<b>Referências</b> .....	<b>53</b>

## 1. Introdução

A celulose é um dos polímeros naturais mais abundantes na superfície terrestre, com uma produção superior a 20 milhões de toneladas em 2024 apenas no Brasil.<sup>1</sup> Tradicionalmente, a obtenção deste polímero é associado à biomassa vegetal. Entretanto, também pode ser sintetizado por microrganismos, em especial por bactérias Gram-negativas dos gêneros *Rhizobium*, *Acetobacter*, *Aerobacter*, *Azotobacter* e *Salmonella* além de algumas Gram-positivas, como as do gênero *Sarcina*.<sup>2,3</sup> Esta forma de celulose é constituída por meros de glicose que se unem formando uma rede tridimensional por meio de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, o que pode ser observado na **Figura 1**. A primeira descrição científica da síntese de nanocelulose bacteriana (BNC) ocorreu em 1886, quando A. J. Brown observou a formação de um material gelatinoso e translúcido durante o processo de fermentação do vinagre, posteriormente identificado como celulose.<sup>4</sup> Embora a produção de BNC já tivesse sido observada em processos fermentativos tradicionais, como na bebida kombucha, utilizada historicamente na China, o interesse científico e tecnológico por esse biopolímero consolidou-se apenas no século XX.<sup>5</sup>

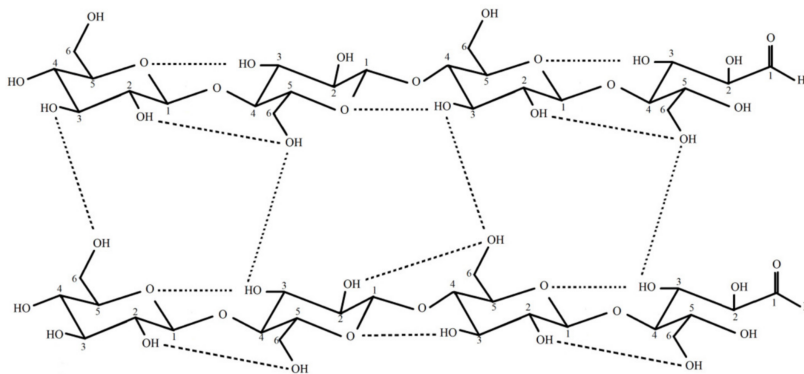


Figura 1: Estrutura em rede tridimensional da Nanocelulose Bacteriana. Adaptada da Referência 30.

Em comparação à celulose de origem vegetal, a nanocelulose produzida por bactérias apresenta maior grau de pureza, uma vez que componentes típicos da biomassa vegetal, como lignina e hemicelulose, estão ausentes na estrutura da BNC. Além disso, a BNC é naturalmente produzida em nanofibras, enquanto a celulose vegetal pode ou não ser nanoestruturada.<sup>6</sup> Ainda, propriedades intrínsecas como biocompatibilidade, biodegra-

dabilidade, elevado grau de cristalinidade, alta porosidade e flexibilidade, capacidade de formação de fibras, facilidade de funcionalização e elevada resistência mecânica tornam a BNC um material promissor para diferentes aplicações, incluindo embalagens alimentícias, curativos, tecidos artificiais e na indústria têxtil e veterinária (**Figura 2**).<sup>2,7-11</sup>

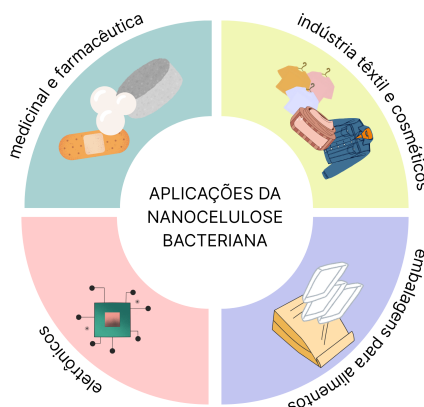


Figura 2: Aplicações da nanocelulose bacteriana em diferentes contextos industriais.

Outro aspecto relevante é a alta quantidade de grupos hidroxila presentes em sua estrutura, que confere à BNC grande capacidade de retenção de moléculas polares, como a água.<sup>12-14</sup> Essa característica é vantajosa em aplicações biomédicas, como curativos, pois favorece a interação do material com a pele e o processo de cicatrização.<sup>15,16</sup> Por outro lado, em alguns tipos de embalagens para alimentos, a alta retenção de umidade pode ser indesejável, visto que pode acelerar a degradação dos produtos armazenados.<sup>17</sup>

Uma estratégia para modular as propriedades superficiais de polímeros, incluindo sua molhabilidade, é a modificação por plasma. Este tipo de tratamento pode alterar tanto as propriedades físicas quanto químicas do material. Ademais, a modificação por plasma pode ser empregada para introduzir grupos funcionais na superfície do material (*etching*) ou para depositar fina camada de filme sobre o substrato.<sup>18</sup> Dessa forma, é possível ajustar as propriedades de superfície dos materiais, tornando-os mais hidrofílicos ou hidrofóbicos, conforme a aplicação de interesse.<sup>19-22</sup>

A modificação por plasma apresenta inúmeras vantagens em relação aos métodos de tratamento químico, como por exemplo reações de silanização ou fosforilação.<sup>18</sup> Entre as principais, destacam-se sua natureza sustentável, já que não há geração de resíduos

sólidos ou líquidos, a capacidade de promover alterações apenas na superfície sem comprometer as propriedades de *bulk* do material e a versatilidade da técnica a partir dos diferentes gases e misturas que podem ser utilizados.<sup>23</sup> Essas características tornaram o tratamento a plasma o foco de muitos estudos, em especial para a fabricação de superfícies biocompatíveis e produtos biodegradáveis.<sup>12,24</sup>

Apesar da vasta literatura que menciona a BNC, com 18 mil artigos publicados apenas na base de dados Scopus (2010-2025), a modificação deste biopolímero por plasma é um tema relativamente recente na literatura, atingindo apenas 100 publicações no mesmo período pela Scopus. Entretanto, o número de estudos envolvendo simultaneamente tratamentos à plasma de BNC vêm crescendo nos últimos anos.

Dessa maneira, o presente trabalho consiste em uma revisão bibliográfica foca em aplicações na áreas biomédica, indústria têxtil e de embalagens para alimentos. Considerando que a modificação da BNC por plasma é uma área bastante emergente, serão discutidos os principais avanços e perspectivas futuras para esse campo de pesquisa.

## 2. Metodologia

O presente trabalho consiste em uma revisão bibliográfica cujo objetivo é fornecer um panorama geral envolvendo técnicas de plasma na modificação de superfícies poliméricas, em especial a BNC, elucidar o mecanismo de funcionamento que possibilita essa modificação, além de estudar como essa modificação contribui para ampliar a aplicabilidade do material. Para tanto, foram abordados tópicos relacionados à estrutura e propriedades da BNC, aos mecanismos de plasma, incluindo *etching* e deposição de filmes finos em diferentes polímeros, e, por fim, estudos que aplicam essas tecnologias em superfícies de BNC para aplicações nas indústrias têxtil, médica e de embalagens para alimentos.

### 2.1. Estratégia de revisão

Esta revisão foi conduzida nos seguintes bancos de dados: *Scopus*, *ScienceDirect*, *Springer Nature* e *Google Scholar*. Dessa forma, para revisar a literatura, foram escolhidos diferentes termos de busca para cada seção.

Para as Seções 3.1 e 3.2, que abordam a estrutura e propriedades da nanocelulose bacteriana e os fundamentos do tratamento a plasma (*etching* e deposição de filmes), foram selecionadas referências publicadas entre 2010 e 2025. Para os estudos de aplicabilidade da BNC modificada por plasma, foram incluídos artigos publicados entre 2020 e 2025, considerando o recente interesse científico na integração desses dois temas.

Foram adotados critérios de inclusão e exclusão: a leitura dos resumos foi realizada para garantir a relevância dos estudos; apenas artigos publicados em inglês foram considerados; e foram selecionados estudos que abordassem os polímeros em sua forma pura, sem a presença de aditivos, como nanopartículas ou outros polímeros, que pudessem influenciar suas propriedades.

Dessa forma, os resultados desta revisão foram organizados da seguinte forma: análise da estrutura e propriedades da BNC (Seção 3.1), fundamentos do plasma *etching* e deposição de filmes (Seção 3.2) e estudos de aplicabilidade em diferentes setores, como indústria têxtil, médica e de embalagens para alimentos (Seção 3.3 e subseções). Todos os descritores utilizados nas buscas foram aplicados de maneira consistente em todas as bases de dados consultadas.

(a) “3.1 A Nanocelulose Bacteriana”: Bacterial Cellulose OR Bacterial Nanocellulose AND properties AND characterization AND production

(b) “3.2 Modificação a plasma para polímeros”: Plasma treatment AND polymer AND hydrophobicity OR hydrophilicity

(c) “3.3.1 Indústria Têxtil”: Bacterial Cellulose AND textile AND plasma treatment AND surface

(d) “3.3.2 Embalagens para alimentos”: Bacterial Cellulose AND food packaging AND plasma treatment AND surface

(e) “3.3.3 Biomedicina”: Bacterial Cellulose AND tissue engineering OR biomedical

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. A Nanocelulose bacteriana

##### 3.1.1 Biossíntese

A Nanocelulose bacteriana é sintetizada por bactérias em múltiplas etapas, que são reguladas por proteínas e catalizadas por enzimas.<sup>25</sup> As bactérias mais utilizadas na produção de celulose são as do gênero *Acetobacter*, posteriormente denominadas *Komagataeibacter*. Este processo de síntese cruza o caminho de diversos processos metabólicos, como gliconeogênese, ciclo de Krebs, via do fosfogliconato, entre outras.<sup>26</sup>

A produção de celulose requer quatro passos regulados por enzimas. As unidades de glicose são convertidas em Glicose-6-Fosfato (G6P) por meio de reações de fosforilação auxiliadas pela enzima glicocinase. Em seguida, a Glicose-6-Fosfato é convertida em seu isômero Glicose-1-Fosfato (G1P) por ação enzimática da fosfoglicomutase. Por meio da enzima pirofosforilase, é possível converter a molécula de glicose-1-fosfato em Glicose de Difosfato de Uridina (UDPG) e, por fim, ocorre a polimerização por ação da celulose sintase (cs), que forma ligações do tipo  $\beta$ -1,4 glucana, processo representado na **Figura 3**. Há outras possibilidades de rotas para a produção da celulose a partir de outros compostos como glicerol, sucrose e piruvato, sendo mais complexos e menos estudados.<sup>25-27</sup>

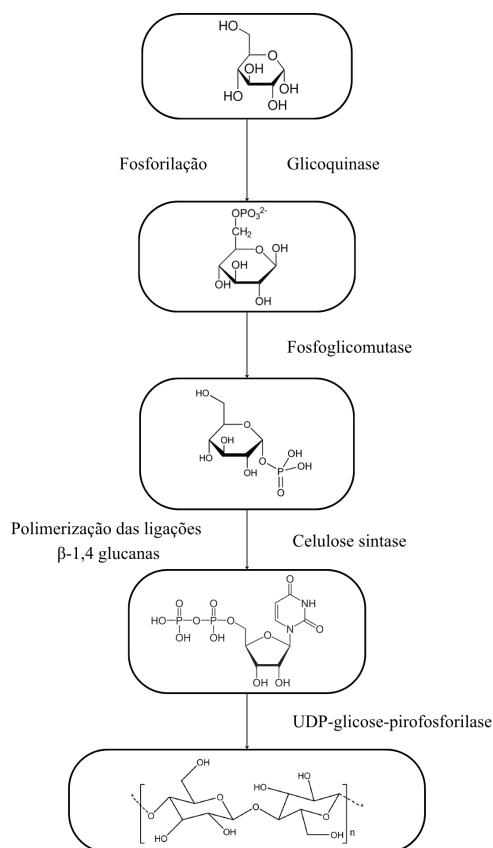


Figura 3: Obtenção da nanocelulose bacteriana a partir da glicose. Adaptado da Referência 25.

A celulose sintase é composta por quatro principais subunidades de proteínas: BcsA, BcsB, BcsC e BcsD, que são codificadas por três ou quatro genes. Esses genes são controlados por um único complexo (ou operon), chamado de celulose bacteriana sintase (bcs). Este complexo produz a cadeia de celulose e a transporta pela parede celular bacteriana, organizando ao final do processo as nanofibras fora da célula, como mostrado na **Figura 4**. A enzima BcsA, embutida na membrana interna da bactéria, é a principal responsável pela síntese da celulose, unindo as moléculas de glicose para formar as cadeias de β-1,4-glucano. Essa proteína também é responsável pela abertura de um poro que permite que o polímero comece a sair da célula. Já a BcsB, atua no espaço entre a membrana interna e externa da bactéria, o periplasma. Essa proteína se liga à BcsA, guiando a celulose recém sintetizada para a membrana externa. Essa ligação entre proteínas permite que a estrutura da BcsA seja estabilizada e, por consequência, mantém a atividade enzimática. Em seguida, a BcsC se responsabiliza por abrir um poro na membrana externa

da célula, permitindo que a nanocelulose saia da célula. Por fim, acredita-se que a BcsD é responsável por auxiliar o processo de formação e organização das fibras de celulose no material gelatinoso observado ao fim da síntese, embora sua função ainda não seja inteiramente compreendida.<sup>26,27</sup>

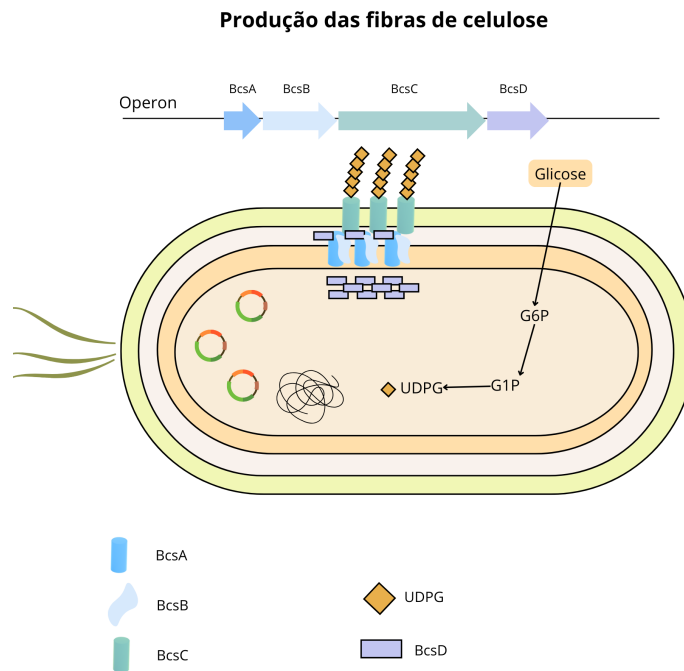


Figura 4: Processo simplificado de produção da BNC. Adaptado da Referência 26.

Essa estrutura fibrilar de unidades de celulose fez com que a BNC se tornasse um polímero de interesse científico por conferir propriedades únicas, como alta pureza, porosidade, hidroflicidade, biodegradabilidade e biocompatibilidade.<sup>28</sup>

### 3.1.2 Propriedades

Embora diferentes tipos de bactérias produzam celulose, este polímero pode apresentar variação em algumas propriedades a depender das condições de cultivo em que a celulose é sintetizada, como por exemplo temperatura, pH e disponibilidade de oxigênio, linhagem escolhida de bactérias, meio e tempo de cultivo, e se a síntese é a realizada em meio estático ou dinâmico.<sup>29</sup>

A maioria dos parâmetros influencia principalmente na taxa de produção da BNC. Temperaturas muito altas do meio de cultivo podem causar a desnaturação das proteínas

envolvidas na síntese da BNC, enquanto temperaturas muito baixas podem desacelerar o metabolismo celular das bactérias. Em geral, uma faixa de 20°C a 30°C são eficazes na produção de BNC. Já em relação ao pH, meios ácidos ou próximos ao pH neutro são mais propícios para a atividade das enzimas que auxiliam a síntese da BNC.<sup>30</sup>

Em especial, a manipulação das condições do meio de cultivo pode influenciar significativamente outras propriedades da BNC, como a morfologia e o grau de cristalinidade do material. Os principais métodos empregados para sua produção estão esquematizados na **Figura 5** e incluem o cultivo em meio estático e sob agitação.

Díaz-Ramírez (2021) e colaboradores investigaram o efeito desses métodos sobre o diâmetro e o grau de cristalinidade das nanofibras de BNC, observando diferenças na morfologia e nas propriedades do material obtido em cada condição.<sup>31</sup> Em cultivos estáticos (**Figura 5a**), as bactérias produzem membranas de celulose na interface ar-líquido do meio de cultura, uma vez que a disponibilidade de oxigênio é limitada, o que reduz a taxa de síntese do polímero. Também por esse motivo, são originadas membranas com superfícies mais lisas e com maior grau de cristalinidade em comparação àqueles produzidos em meio dinâmico, o que as torna particularmente atrativas para aplicações biomédicas. Para essas aplicações, a BNC apresenta vantagens como alta área superficial e retenção de água, que facilitam a funcionalização química, promovem a migração celular, aceleram a regeneração tecidual e favorecem a difusão de nutrientes e fármacos.<sup>32</sup> Ademais, as membranas úmidas obtidas por esse processo podem apresentar massa até 70 vezes superior à de sua forma seca, evidenciando sua elevada capacidade de intumescimento.<sup>33</sup>

Por outro lado, o cultivo em meio dinâmico (**Figura 5b**) produz celulose em diferentes formatos e massas específicas.<sup>33,34</sup> Essa abordagem apresenta como principal vantagem o aumento da produtividade em menor tempo de cultivo, devido à maior disponibilidade de oxigênio às bactérias. Isso permite uma produção em escala industrial. Contudo, também apresenta desvantagens, como o risco de ocorrência de mutações nas linhagens bacterianas e uma menor resistência mecânica, como apresentado por Reiniati e colaboradores (2017).<sup>34,35</sup> Portanto, o modo de produção da BNC depende das propriedades desejadas para uma aplicação definida.

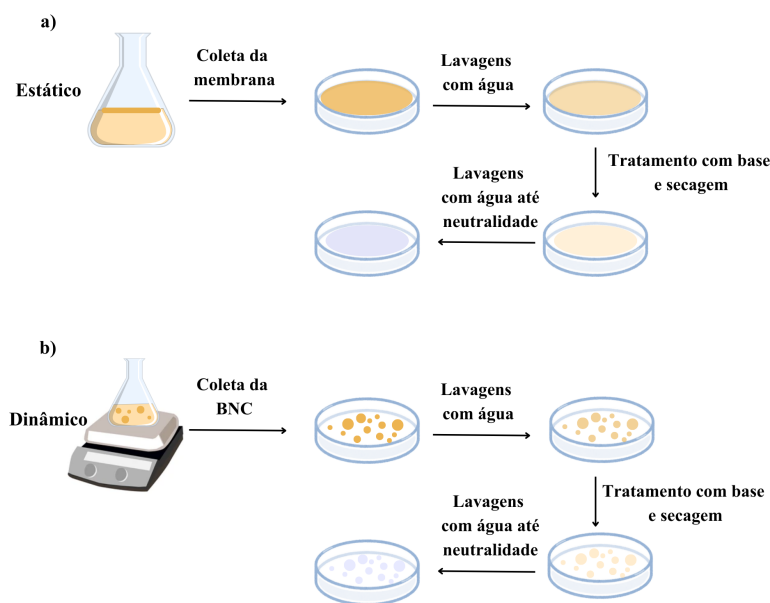


Figura 5: Obtenção da nanocelulose bacteriana em meio (a) estático e (b) dinâmico.

A caracterização da nanocelulose bacteriana é fundamental para a compreensão de suas propriedades físico-químicas. Entre suas principais características, destaca-se seu elevado grau de cristalinidade. Embora possua a mesma estrutura molecular da celulose vegetal (CV), a BNC apresenta um grau de cristalinidade significativamente superior. Enquanto a cristalinidade da CV pode variar entre 30% e 65 %, a da BNC situa-se geralmente entre 60% e 85%.<sup>36</sup> Essa alta cristalinidade também leva ao aumento das propriedades mecânicas. A BNC possui um dos maiores módulos de Young entre os biomateriais 2D (15-35 GPa), como descrito por Yamanaka e colaboradores (1989), e alta hidrofiliçidade visto que moléculas de água correspondem a 98% da estrutura total da BNC.<sup>37-39</sup>

A Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) permite caracterizar o material por meio de seus grupos funcionais. No caso da BNC, cujo espectro pode ser observado na **Figura 6**, a região de *fingerprint* está entre 800-1200  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas correspondentes às vibrações de alongamentos da ligação O-H hidroxila são encontrados por volta de 3300-3400  $\text{cm}^{-1}$ , representando tanto ligações intramoleculares quanto intermoleculares. Bandas relacionadas ao estiramento da ligação

C-H são observados em 2800-2900  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado ao estiramento C=O, indicando impurezas residuais. Há ainda uma banda em 2000-1200  $\text{cm}^{-1}$  que indica estiramento C-O-C, relacionado às ligações glicosídicas. Por fim, uma banda em torno de 663  $\text{cm}^{-1}$  pode aparecer, relacionando-se à vibração da ligação C-O-H, indicando mudanças nas interações das hidroxilas, e as bandas presentes em 3343  $\text{cm}^{-1}$  são associadas a uma rede de ligações de hidrogênio.<sup>36</sup>

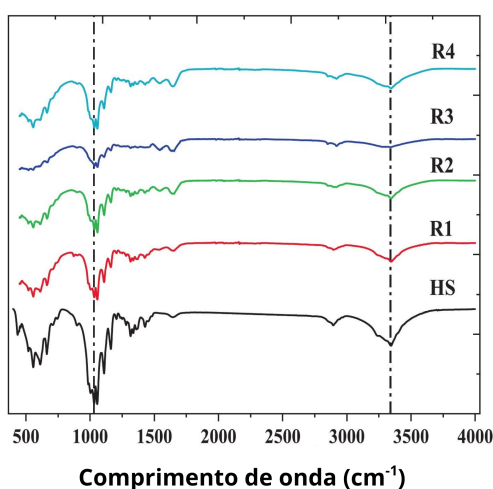


Figura 6: Espectro de FT-IR para BNC produzida em diferentes meios de cultivo. Adaptado da Referência 36.

Uma das técnicas de caracterização mais importantes na determinação da composição da superfície da BNC é a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS), utilizado para avaliar o estado químico e a composição do material. No espectro total de XPS representado na **Figura 7**, é possível observar dois picos, um aproximadamente na região de 530 eV e outro em 280 eV. Estes picos são relacionados ao C 1s e O 1s da BNC pura. A deconvolução do espectro de C 1s, evidenciado na **Figura 7b**, indicou quatro componentes, o primeiro relacionado a C-H, ou seja, um carbono não funcionalizado, um segundo atribuído a C-O, um terceiro pico associado a O-C-O e C=O e, por fim, um pico referente a um carbono ligado a um oxigênio carbonílico e outro não carbonílico. Já o espectro de alta resolução O 1s, mostrado na **Figura 7c**, indica três componentes da deconvolução do espectro, associados aos grupos: O-H, C-O-C e O-C-O.<sup>9,40,41</sup>

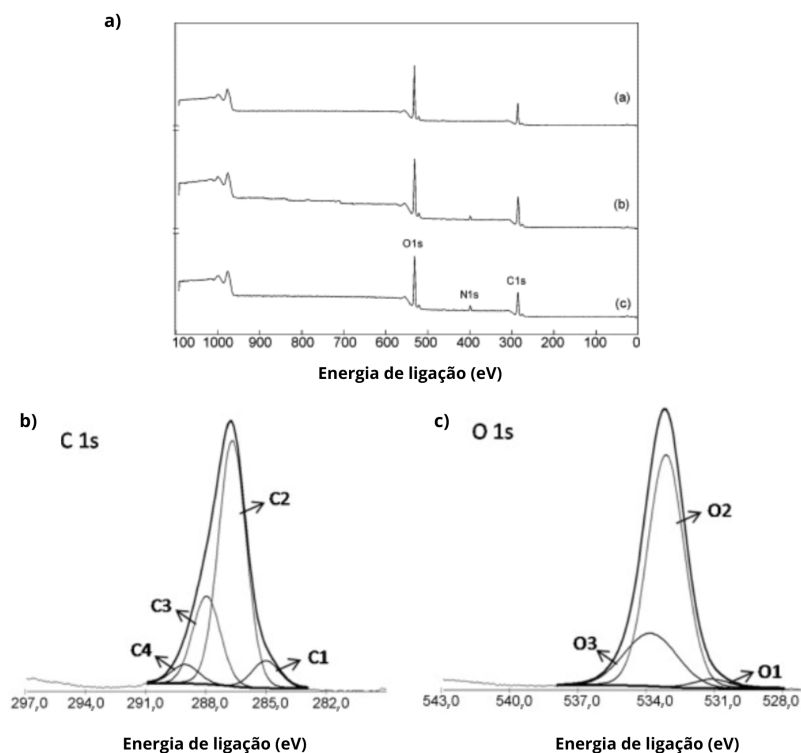


Figura 7: (a) Espectro de XPS (b) C1s e (c) O1s para BNC pura. Adaptado da Referência 41.

A nanocelulose bacteriana apresenta uma ampla gama de aplicações em virtude de suas propriedades intrínsecas, especialmente a biodegradabilidade e a biocompatibilidade. Dentre suas características, a molhabilidade, avaliada pelo ângulo de contato com a água (WCA, do inglês *Water Contact Angle*), é uma propriedade importante de ser estudada devido à sua relevância em diferentes contextos.<sup>42–45</sup>

A alta capacidade de retenção de água da BNC se dá por conta de numerosos grupos hidroxila em sua superfície, o que é uma característica desejável em aplicações biomédicas como curativos, por favorecer a adesão à pele e a manutenção de um ambiente úmido. Entretanto, isso pode representar uma desvantagem em outros campos, como embalagens alimentícias, superfícies antimicrobianas e indústria têxtil. Assim, torna-se essencial que a molhabilidade seja um parâmetro ajustável, de modo a otimizar suas propriedades de acordo com a aplicação.

Para a modulação das características de superfície da BNC, podem ser empregados

métodos químicos de funcionalização, como tratamentos de polimerização *in situ*. Essas abordagens têm como objetivo substituir grupos hidroxila (-OH) da superfície da BNC por outros grupos funcionais e cadeias poliméricas. No entanto, tais métodos apresentam limitações do ponto de vista da sustentabilidade, uma vez que envolvem elevado consumo de solventes e geração de resíduos. Além disso, também podem ocasionar modificações nas propriedades do *bulk* do material, já que não asseguram que apenas a superfície seja funcionalizada.<sup>9,12,46</sup>

Nesse contexto, novas tecnologias de modificação de superfícies poliméricas tornam-se essenciais para aprimorar as propriedades físico-químicas dos materiais. Dentre as abordagens emergentes, a modificação a plasma tem recebido crescente atenção por ser uma técnica mais sustentável e versátil quando comparada aos métodos tradicionais. Vatanpour e colaboradores (2025) compararam os efeitos do tratamento a plasma com outros métodos químicos de modificação, aplicada à hidrofilização de membranas poliméricas explicitando que, ao contrário de métodos químicos, o plasma dispensa o uso de reagentes e aditivos, apresenta curto tempo de reação e permite alto controle sobre as modificações da superfície.<sup>47</sup>

O tratamento a plasma pode promover mudanças significativas na morfologia e nas propriedades de superfície da BNC, independentemente do gás utilizado para a geração do plasma. Essas alterações decorrem da quebra da agregação das fibras, do aumento da rugosidade com o tempo de exposição e da modificação da composição atômica e da densidade de grupos funcionais presentes na superfície.<sup>12</sup> Os principais parâmetros controláveis durante o processo incluem frequência, pressão, temperatura, potência e tempo de tratamento, sendo que a escolha do gás influencia diretamente o tipo de modificação obtida: determinados gases promovem *etching*, enquanto outros promovem deposição de uma camada de filme.<sup>48-50</sup>

Dessa maneira, ao selecionar o gás a ser excitado, a depender da aplicação desejada, e os parâmetros de tratamento, é possível modular a molhabilidade da BNC, produzindo superfícies com comportamento tanto hidrofílico quanto hidrofóbico, conforme a aplicação desejada.<sup>9</sup>

## 3.2. Modificação a plasma para polímeros

### 3.2.1 Geração e condições de operação

O plasma, cujo nome foi proposto por Langmuir em 1928, é frequentemente denominado como “quarto estado da matéria”, embora consista essencialmente em um gás (ou mistura de gases) parcialmente ou totalmente ionizado, podendo este gás ser excitado por energia elétrica, térmica ou de rádio, promovendo a ionização das moléculas e, conseqüentemente, a formação de espécies ativas, como íons, elétrons, fótons e radicais livres.<sup>51</sup> Embora ionizado, o plasma é composto de partículas com cargas opostas, o que torna sua carga elétrica final praticamente nula. De modo geral, os plasmas podem ser classificados em duas categorias: térmicos e não térmicos (ou plasmas frios). Enquanto os plasmas térmicos operam em temperaturas elevadas e, portanto, não são adequados para o tratamento de polímeros sensíveis ao calor, os plasmas frios funcionam em condições que evitam a degradação térmica, tornando-se uma alternativa promissora para a modificação de polímeros biodegradáveis como a BNC.<sup>52</sup>

Os plasmas frios são geralmente gerados pela aplicação de uma alta voltagem entre dois eletrodos em uma câmara preenchida com gás, que pode operar sob pressão atmosférica ou reduzida. Nessa configuração, o campo elétrico induzido promove a excitação e ionização das espécies gasosas, iniciando uma série de reações físico-químicas que ocorrem na superfície do material tratado.<sup>52</sup>

Os dois principais mecanismos envolvidos no tratamento a plasma são mostrados na **Figura 8**. O processo de *etching* consiste na remoção de átomos ou grupos químicos da superfície do material e sua substituição por espécies reativas do plasma, enquanto a deposição de filmes finos corresponde à formação de uma camada sobre a superfície composta por átomos ou moléculas provenientes do plasma.<sup>53</sup>

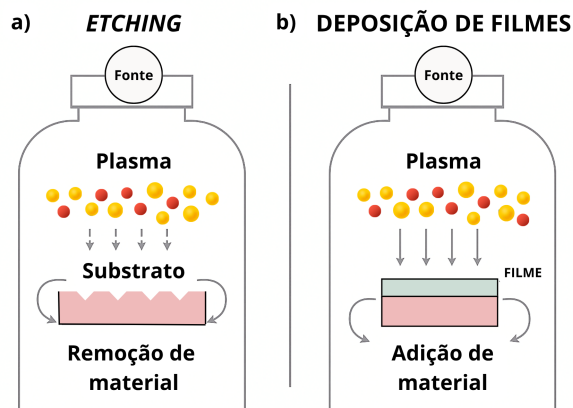


Figura 8: Representação dos processos de modificação de superfícies por a) plasma *etching* e b) deposição de filmes por plasma.

Ambas as técnicas podem atuar de forma independente ou simultânea, como demonstrado por Kitamura e colaboradores (1989), que utilizaram plasma de  $C_2F_6$  em substratos de  $SiO_2$ .<sup>53</sup> Neste estudo, observou-se que, enquanto o processo de *etching* removia átomos da camada de  $SiO_2$ , um filme de fluorcarbono era simultaneamente depositado na superfície. Ademais, foi observado que conforme a espessura do filme aumentava, a taxa de *etching* diminuía, como mostrado na **Figura 9**.<sup>54</sup>

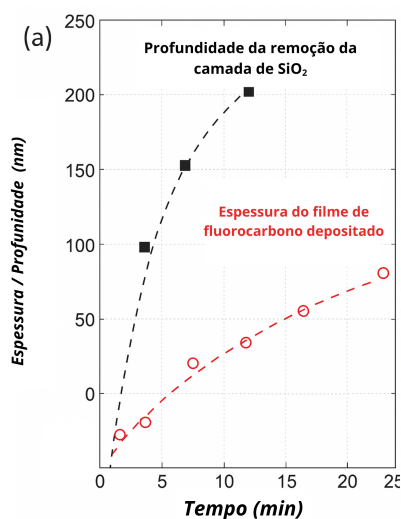


Figura 9: Relação entre espessura do filme/profundidade do *etching* em nanômetros e tempo de tratamento em minutos. Adaptado da Referência 54.

Existem parâmetros a serem considerados na modificação de superfícies para que se atinja um mecanismo ou outro. Um desses parâmetros é a pressão de operação. Os sistemas de plasma podem trabalhar desde alguns poucos Pa até aproximadamente 1000

hPa (em torno da pressão atmosférica). Em baixas pressões, os mecanismos de interação são bem compreendidos, o que possibilita maior controle sobre a química de superfície dos materiais. Contudo, os equipamentos que operam nessa faixa de pressão apresentam custo elevado. Por outro lado, os sistemas que funcionam em pressão atmosférica, embora ainda careçam de um entendimento mecanístico consolidado, permitem maior densidade de partículas, menor custo operacional e processos contínuos, características que tornam o plasma de pressão atmosférica especialmente atrativo para aplicações em escala industrial.<sup>55</sup>

Ainda, é importante que sejam considerados fatores como geometria do reator, distância entre eletrodos e a fonte utilizada para ionização do gás. Para a geração do plasma, as fontes mais utilizadas são as de Radiofrequência (RF), Descarga por Barreira Dielétrica (DBD), Micro-ondas (MW) e Corrente Contínua (CD). A comparação entre as fontes está representada na **Tabela 2**.<sup>55</sup>

Tabela 1: Comparativo das principais descargas utilizadas em tratamentos de plasma para modificação de superfícies poliméricas. Adaptado da Referência 55.

<b>Tipo de Descarga</b>	<b>Condições Usuais de Pressão</b>	<b>Mecanismo de Interação</b>	<b>Efeitos em Polímeros Reportados na Literatura</b>
<b>RF</b>	Baixa pressão; Pressão atmosférica	Radiação de alta frequência gera radicais livres	Deposição, <i>etching</i> , aumento em propriedades mecânicas <sup>56</sup>
<b>DBD</b>	Pressão atmosférica	Descarga alternada entre eletrodos separados por dielétrico	Aumento da molhabilidade, energia de superfície e rugosidade <sup>57</sup>
<b>MW</b>	Baixa pressão	Oscilação de elétrons gera íons por colisões gasosas	Deposição e <i>etching</i> <sup>55,58</sup>
<b>DC</b>	Baixa pressão	Campo elétrico direto gera íons e elétrons reativos	<i>Etching</i> <sup>59</sup>

A frequência de operação do equipamento deve seguir valores padronizados e considerados seguros para evitar interferências eletromagnéticas com outros dispositivos eletrônicos. No caso das descargas de radiofrequência (RF), o valor mais utilizado é 13,56 MHz, enquanto para as descargas de micro-ondas (MW) o valor típico é 2,45 GHz. O uso dessas frequências específicas está em conformidade com as faixas regulamentadas internacionalmente para aplicações Industriais, Científicas e Médicas.<sup>60,61</sup>

Por fim, o fator de maior importância para alcançar predominantemente deposição ou *etching* em polímeros é a composição do plasma e como o gás ionizado interage com o substrato. Diferentes gases precursores em contato com diferentes polímeros ou biopolímeros, promovem efeitos distintos sobre a superfície do material e podem ser selecionados de acordo com as propriedades físico-químicas desejadas. Gases contendo silício ou flúor

como  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$  e  $\text{SF}_6$  são utilizados para aumentar a hidrofobicidade, enquanto gases como  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Ar e  $\text{NH}_3$  são geralmente associados ao aumento da molhabilidade. Essa versatilidade do plasma pode até mesmo ser utilizada para criar materiais funcionais com um lado hidrofílico e outro hidrofóbico, conhecidos como materiais Janus.<sup>62</sup>

Portanto, todos os parâmetros contribuem significativamente para a modificação de superfícies de substratos poliméricos e a escolha da melhor técnica depende da aplicação. A Seção 3.3 abordará o uso de ambas as técnicas em superfícies de nanocelulose bacteriana e suas diversas aplicações.

### 3.2.2 *Etching*

O plasma *etching* ocorre por interações tanto físicas quanto químicas, retirando átomos da superfície do material. As interações físicas são associadas às espécies ionizadas do plasma, enquanto interações químicas estão relacionadas às espécies neutras ou excitadas. Em comparação aos métodos químicos de modificação de superfícies, o tratamento a plasma apresenta maior controle e homogeneidade do processo, atuando exclusivamente na superfície do material (em profundidades de até 10 nm) sem gerar resíduos, exigir o uso de solventes tóxicos, longos tempos de reação ou muitas etapas de processamento. As desvantagens do uso do equipamento de plasma incluem seu alto custo quando comparado aos métodos químicos convencionais e a possível diminuição de grupos funcionais introduzidos ao longo do tempo a depender do plasma utilizado. A comparação entre métodos químicos de modificação e plasma *etching* é explicitada na **Tabela 3**.<sup>53,54</sup>

Tabela 2: Comparação de métodos de funcionalização de superfícies. Adaptado da Referência 54.

Característica	Modificação Química <sup>63</sup>	Plasma <i>Etching</i>
Espécies	Químicas (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> , KMnO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CN, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , I <sub>2</sub> , KI, etc.)	Espécies reativas (íons, radicais, fótons)
Seletividade e taxa	Alta	Média, controlável
Vantagem	Baixo custo; fácil implementação	Nanoescala; sem solventes ou resíduos
Desvantagem	Funcionalização >1μm; solventes tóxicos; contaminação; tratamento de resíduos; não sustentável	Alto custo; alguns materiais são modificados apenas temporariamente

Dentre os gases que podem ser utilizados para o processo de *etching* destacam-se O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e plasmas fluorados.<sup>64,65</sup> Chytrosz-Wrobel e colaboradores (2023) investigaram o efeito do tratamento a plasma de oxigênio em superfícies poliméricas com diferentes graus de cristalinidade, avaliando as alterações na molhabilidade, nanotopografia e na presença de grupos funcionais na superfície.<sup>49</sup> Os polímeros analisados foram o polietileno de alta densidade, o *poly*(cloro-*para*-xilileno) semicristalino (também conhecido como parileno C) e o poliuretano à base de poliéter amorfo, cujas estruturas químicas estão apresentadas na **Figura 10**.<sup>49</sup>

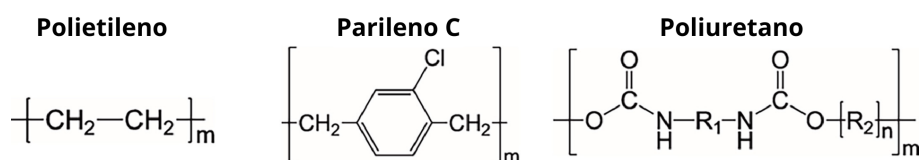


Figura 10: Fórmulas químicas para polietileno de alta densidade, parileno C e poliuretano (R1 = isocianato, R2 = poliól).

O tratamento foi conduzido a uma pressão de 140 Pa e potência de 50 W. Os resultados

indicaram que o plasma não alterou as propriedades de *bulk* dos polímeros, mas promoveu a inserção de grupos funcionais contendo oxigênio na superfície, conforme confirmado por XPS (**Figura 11a**). As análises de microscopia de força atômica (AFM) (**Figura 11b**) evidenciaram mudanças na topografia da superfície, enquanto as medidas de ângulo de contato com a água (WCA) (**Figura 11c**) revelaram um aumento significativo da hidrofobicidade dos polímeros ( $<90^\circ$ ), atribuído à introdução de grupos polares na superfície. Além disso, observou-se que o efeito do plasma variou conforme o grau de cristalinidade, ocorrendo o *etching* preferencialmente nas regiões amorfas dos polímeros.<sup>49</sup>

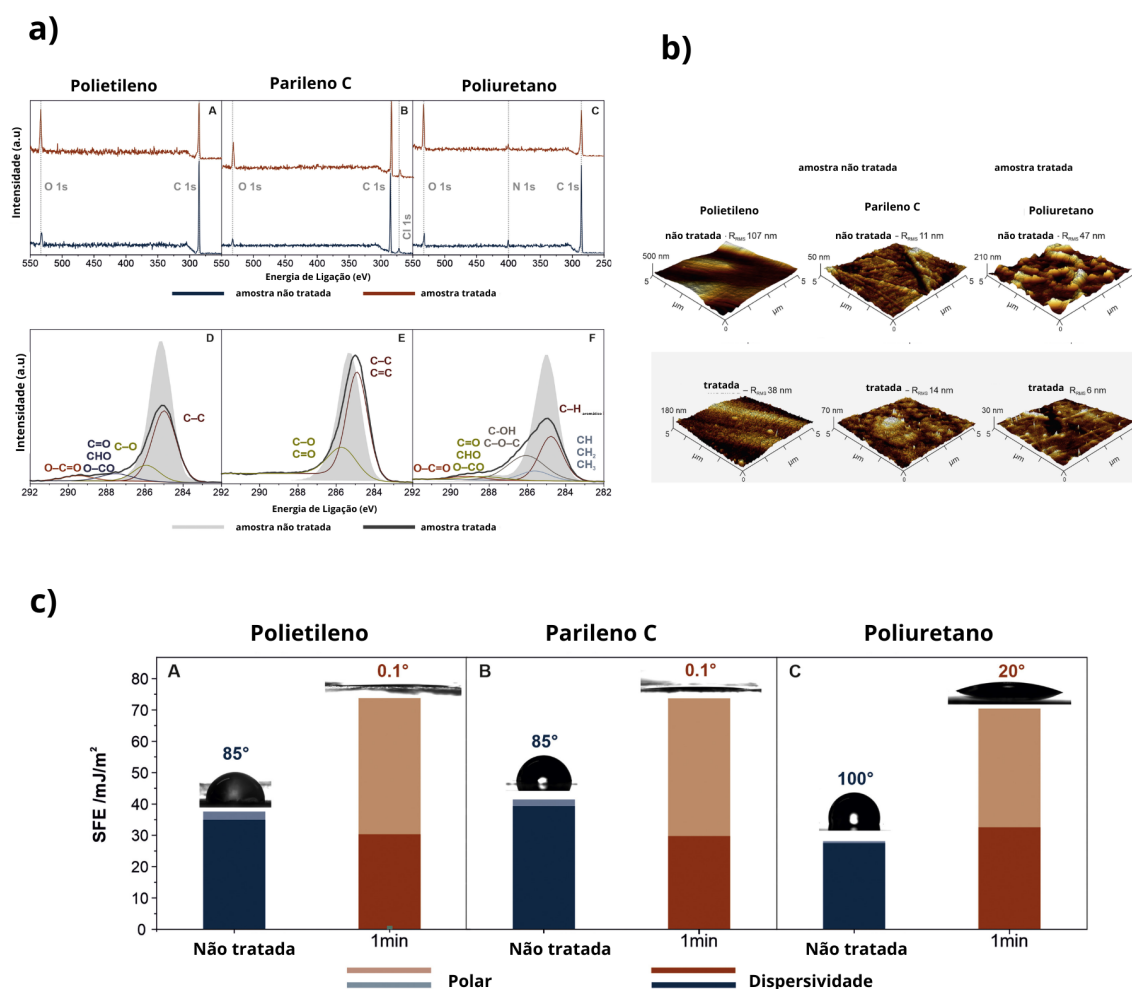


Figura 11: Análises de (a) XPS (b) AFM e (c) ângulo de contato para amostras tratadas e não tratadas de Polietileno de alta densidade, parileno C e poliuretano. Adaptado da Referência 49.

Também é possível tornar superfícies poliméricas mais hidrofóbicas por meio do processo de *etching*, quando se utilizam gases ionizados capazes de promover a introdução de grupos apolares na superfície, como o plasma de SF<sub>6</sub>. Esse precursor permite a incorporação de átomos de flúor na superfície dos materiais, resultando no aumento do ângulo de contato.<sup>66</sup> O estudo conduzido por Amorim e colaboradores (2020) avaliou a influência do tratamento a plasma em superfícies de polipropileno (PP) e poliestireno (PS) utilizando uma fonte de RF. Observou-se um aumento significativo nos ângulos de contato com a água, de 52,2° para o PP e 21° para o PS, indicando o aumento da hidrofobicidade dos materiais. Já a análise por XPS mostrou uma diminuição significativa na concentração relativa de átomos de carbono para ambos os polímeros e um aumento na concentração de flúor e oxigênio, indicando a inserção desses átomos na superfície dos polímeros. A comparação entre as porcentagens dos átomos em PP e PS não tratados e tratados pode ser observada na **Tabela 4**.<sup>67</sup>

Tabela 3: Concentrações elementares superficiais (%) descritas por XPS para PP e PS tratados por plasma SF<sub>6</sub>. Adaptado da Referência 67.

Elemento	PP não tratado	PP tratado	PS não tratado	PS tratado
Carbono	98,1	77,0	95,5	60,4
Oxigênio	1,9	10,2	4,5	2,8
Flúor	0,0	10,4	0,0	36,3
Enxofre	0,0	1,1	0,0	0,5
Nitrogênio	0,0	1,3	0,0	0,0

Biopolímeros também podem ser modificados por meio do tratamento a plasma.<sup>68</sup> Bastos e colaboradores (2013), por exemplo, investigaram a hidrofobização da superfície de filmes de amido de milho utilizando plasma de SF<sub>6</sub>. No estudo, foram empregados uma pressão de 8 Pa, frequência de 13,56 MHz e tempo de tratamento de 10 minutos. O ângulo de contato inicial das amostras não tratadas era de 45°, enquanto após o tratamento observou-se um aumento para 115°. A análise por XPS indicou a incorporação de flúor na superfície do material, conforme apresentado na **Tabela 5**, evidenciando que o efeito de *etching* foi o principal responsável pelo aumento da hidrofobicidade.<sup>66</sup>

Tabela 4: Concentrações atômicas obtidas por XPS para a amostra tratada com plasma de SF<sub>6</sub>. Adaptado da Referência 66.

Tratamento à plasma	C (%)	O (%)	F (%)	Si (%)	S (%)	O/C	F/C
Filme não tratado	71,5	28,5	-	-	-	0,40	-
SF <sub>6</sub>	50,5	32,1	16,2	0,0	1,2	0,63	0,32

Além disso, verificou-se um aumento significativo na rugosidade da superfície em escala nanométrica após o tratamento com plasma de SF<sub>6</sub>. Esse resultado sugere que a modificação topográfica, associada à introdução de grupos apolares, contribuiu para a elevação do ângulo de contato.<sup>66</sup>

O amido e a celulose são carboidratos que diferem apenas na posição da ligação glicosídica, como mostrado na **Figura 12**. Enquanto a celulose é composta por unidades de glicose unidas por ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas, a amilose - constituinte do amido - é formada por meio de ligações  $\alpha$ -1,4-glicosídicas. Embora essa mudança seja responsável por alterações significativas em termos de propriedades físico-químicas, ambas as estruturas apresentam elevado número de grupos hidroxila em sua superfície, o que garante a tais biopolímeros maior hidrofiliabilidade. Essa hidrofiliabilidade pode ser ajustada por meio da técnica de plasma *etching* como demonstrado por Bastos e colaboradores.<sup>66</sup>

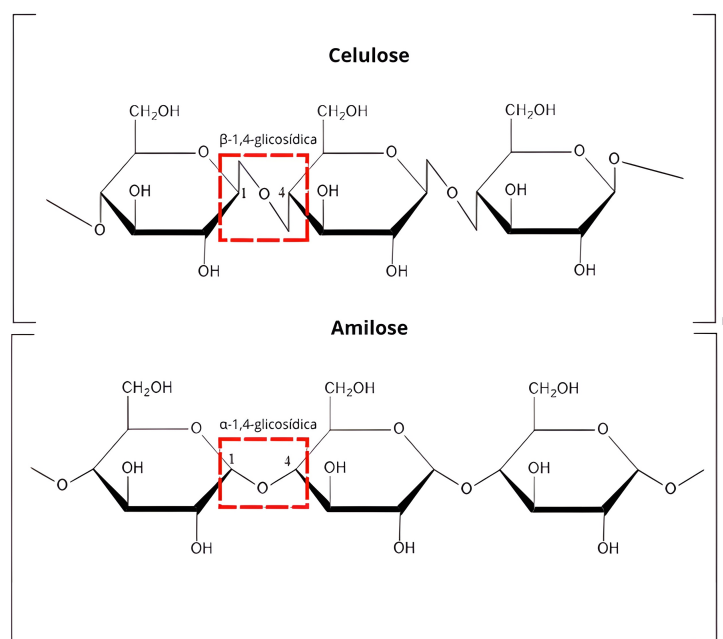


Figura 12: Estrutura química da celulose e amilose.

Ainda no contexto da obtenção de superfícies hidrofóbicas a partir de carboidratos, Dimitrakellis e colaboradores (2017) investigaram o uso de plasma de oxigênio, operando em pressão atmosférica e utilizando uma fonte de descarga por barreira dielétrica (DBD), para modificar superfícies de papel (celulose) por meio de *etching*. O tratamento promoveu o aumento da rugosidade do material, resultando na formação de superfícies super-hidrofóbicas, com ângulos de contato superiores a 150°. Em uma etapa subsequente, foi aplicado plasma de C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> (13,56 MHz, 5 Pa, 900 W por RF) para a deposição de uma fina camada de fluorcarbono. O processamento completo, envolvendo ambos os tratamentos, teve duração total de aproximadamente quatro minutos. Dessa forma, a combinação controlada dos processos de *etching* e deposição de filmes finos por plasma mostrou-se eficaz na geração de superfícies com caráter super-hidrofóbico.<sup>69</sup>

### 3.2.3 Deposição de filmes finos

Além da incorporação de átomos por *etching*, a tecnologia de plasma permite a deposição de filmes finos sobre substratos poliméricos.<sup>70</sup> A deposição por plasma teve seu uso alavancado no século XX, embora Michael Faraday já utilizasse essa técnica em 1838 para verificar reações de partículas ao plasma.<sup>71</sup>

A deposição de filmes por plasma é um processo no qual revestimentos finos são depositados sobre a superfície de um substrato, resultando em filmes com composição química, grau de reticulação e propriedades ajustáveis. Diferentemente dos métodos convencionais de polimerização, o uso do plasma permite a deposição de filmes de hidrocarbonetos saturados, fluorcarbonos e compostos organossilícios, ampliando as possibilidades de composição de materiais.<sup>72</sup>

Os filmes formados apresentam espessura típica entre 10 nm e 1 μm e, em geral, são homogêneos e uniformemente distribuídos sobre a superfície tratada. Quanto às suas propriedades, podem ser ajustadas a molhabilidade, permeação de gases e vapores, a proteção contra corrosão, resistência a microrganismos, entre outras características de interesse, conforme as condições de deposição e a natureza do substrato.<sup>73-75</sup>

O processo de deposição de filmes finos inicia-se pela introdução de um gás precursor

em uma câmara, que pode operar sob vácuo ou em pressão atmosférica, utilizando diferentes fontes de energia. Uma das principais vantagens desse tipo de tratamento a plasma é sua operação em baixas temperaturas (plasma frio), o que possibilita sua aplicação em materiais termossensíveis. No entanto, as desvantagens são semelhantes às observadas na modificação por plasma via *etching*, incluindo o alto custo operacional e a possível degradação do filme após determinado período, a depender do material tratado.<sup>70</sup>

De modo geral, os precursores utilizados para a polimerização por plasma atmosférico também podem ser empregados em sistemas de baixa pressão. Entre os precursores inorgânicos, destacam-se os óxidos de silício e de titânio, enquanto, entre os precursores orgânicos, são amplamente estudados os acrilatos, o acetileno e derivados do politetrafluoretileno.<sup>76</sup>

Diversos mecanismos foram propostos para explicar o processo de polimerização por plasma, como os de Kobayashi (1973) e Stille (1965), posteriormente revisados por Friedrich.<sup>77-79</sup> Todos esses modelos, entretanto, baseiam-se no mecanismo proposto por Yasuda (1985) para plasmas de baixa pressão, apresentado na **Figura 13**.<sup>80</sup>

Nesse mecanismo,  $M_x$  ( $x = i, j$  ou  $k$ ) representa uma espécie neutra não excitada, que pode corresponder ao monômero original ou a espécies dissociadas e átomos, como hidrogênio e halogênios. As espécies ativadas, capazes de participar de reações químicas para formar ligações covalentes, são representadas por  $M\cdot$ .

As espécies representadas por  $\cdot M\cdot$  possuem dois ou mais sítios ativos e são formadas, principalmente, pela abertura de ligações duplas, triplas ou estruturas cíclicas.

A **Figura 13** apresenta duas rotas principais para o crescimento do polímero:

Ciclo I: ocorre pela ativação repetida dos produtos provenientes de espécies monofuncionais (com um único sítio ativo) e pelas reações sucessivas entre essas espécies;

Ciclo II: envolve espécies com dois ou mais sítios ativos.

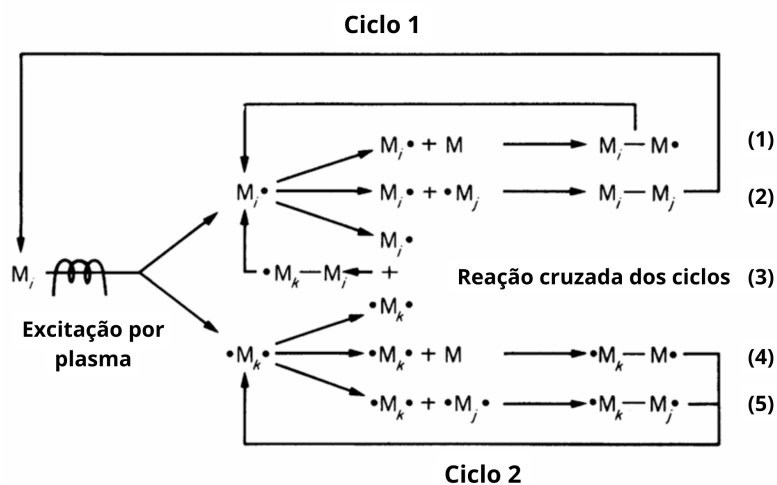


Figura 13: Mecanismo proposto por Yasuda para a deposição de filmes por plasma. Adaptado da Referência 80.

A deposição de filmes pode ainda atuar simultaneamente com o processo de *etching*. Jin e colaboradores (2020), por exemplo, estudaram o mecanismo da formação de filmes de fluorcarbono no processo de *etching* por  $CF_4$  em sílica ( $SiO_2$ ). O estudo evidenciou a formação de filmes de  $CF_2$  ao mesmo tempo que átomos de flúor eram introduzidos na superfície da sílica. Além disso, foi estudado como a adição de gás oxigênio ( $O_2$ ) ao plasma  $CF_4$  afeta este mecanismo. Tal adição reduziu a quantidade de  $CF_2$  e inibiu o acúmulo do filme, permitindo uma maior taxa de *etching*.<sup>81</sup>

Uma das aplicações mais promissoras da modificação por plasma nos últimos anos está relacionada ao desenvolvimento de algumas embalagens para alimentos, que podem requerir polímeros resistentes à permeabilidade de água e oxigênio, a fim de evitar a degradação do produto armazenado. Nesse contexto, Babaei e colaboradores (2023) investigaram as propriedades de permeabilidade de filmes de celulose vegetal modificados por deposição a plasma frio de organossilício, utilizando uma fonte DBD. Os resultados mostraram um aumento significativo no ângulo de contato após a deposição do filme, indicando a obtenção

de superfícies com caráter hidrofóbico.<sup>82</sup>

De modo semelhante ao estudo de Dimitrakellis e colaboradores (2017), que buscaram a hidrofobização de superfícies de papel por meio da combinação de *etching* e deposição de filmes, Sahin (2013) investigou a obtenção da mesma propriedade em substratos de papel, utilizando exclusivamente a deposição de um filme de octametilciclotetrasiloxano. Assim como no primeiro estudo mencionado, foi observado um aumento significativo da hidrofobicidade das superfícies tratadas; contudo, a condição de super-hidrofobicidade não foi alcançada.<sup>83</sup>

Por fim, a hidrofiliabilidade induzida por plasma pode até mesmo aumentar a adesão de células em polímeros, como demonstrado por Dowling e colaboradores (2011), que utilizaram de *etching* e deposição de siloxano para avaliar a influência do tratamento à plasma na adesão celular de osteosarcoma em superfícies modificadas de polietileno.<sup>84</sup>

A modificação de superfícies por meio de processos de *etching* e deposição de filmes tem se mostrado um tema de grande interesse em diversas áreas de aplicação, uma vez que permite a modulação controlada de propriedades como a permeabilidade e a molhabilidade. Nesse contexto, a tecnologia de plasma destaca-se como uma alternativa simples, sustentável e eficiente para a modificação da superfície de materiais poliméricos.

Considerando que a BNC apresenta uma ampla gama de aplicações, mas tem seu uso limitado pela elevada hidrofiliabilidade, o tratamento a plasma surge como uma estratégia promissora para superar essa limitação. Portanto, a combinação entre a tecnologia de plasma e a BNC torna-se um crescente interesse científico, com potencial para o desenvolvimento de novos materiais funcionais baseados em nanocelulose bacteriana para diversas aplicações.

### **3.3. Modificação de superfícies de BNC em casos selecionados**

A modulação das propriedades de superfícies poliméricas por meio dos mais diversos tipos de plasma tem se mostrado uma ferramenta fundamental. Essas modificações possibilitam o desenvolvimento de novos materiais com maior eficiência para uma ampla gama de aplicações, seja na área biomédica, como em curativos, sistemas de liberação

controlada e biossensores, na indústria têxtil, como matéria-prima para tecidos, ou em embalagens para alimentos.

Aliado às propriedades intrínsecas da BNC, especialmente sua biodegradabilidade e biocompatibilidade, o tratamento a plasma desse biopolímero pode não apenas ampliar sua gama de aplicações e aumentar a eficiência na produção de superfícies modificadas, mas também aprimorar as propriedades que já tornam a BNC um dos polímeros mais promissores da atualidade.

No contexto da modificação por plasma, diversos equipamentos podem ser empregados, variando quanto ao tipo de plasma, à fonte de energia e aos parâmetros operacionais utilizados. Considerando a recente expansão do interesse pelo plasma aplicado à BNC, foram selecionados artigos publicados entre 2022 e 2025. A seleção não considerou restrições quanto às fontes ou gases utilizados, mas buscou reunir estudos que abordassem a modificação da BNC por plasma, excluindo-se aqueles que empregaram aditivos não poliméricos incorporados à sua matriz. As bases de dados e descritores utilizados para esta Seção podem ser encontrados na metodologia da revisão bibliográfica.

### **3.3.1 Indústria Têxtil**

O uso da modificação por plasma em superfícies de nanocelulose bacteriana para aplicações têxteis apresenta limitações associadas à elevada hidroflicidade deste material. O tratamento à plasma é capaz de aumentar a hidrofobicidade de superfícies de BNC, tornando o processo de fabricação de roupas menos agressivo ao meio ambiente, reduzindo a geração de resíduos, gasto de água e de energia. A BNC demonstra semelhança mecânica com o couro e seu processo de produção é ambientalmente amigável. Entretanto, a aplicação da BNC como tecido ainda é limitada devido à sua hidroflicidade, que resulta em desafios relacionados à higiene e ao desconforto quando em contato direto com a pele.<sup>85</sup>

Nesse cenário, Rolim e colaboradores (2024) empregaram uma mistura gasosa de argônio e acetileno para modular a hidrofobicidade das superfícies de nanocelulose bacteriana por meio da deposição de um fino filme de carbono. Enquanto o acetileno provia

espécies reativas para o plasma, o argônio exercia o papel de agente de ionização, preparando a superfície para a deposição do filme. O tratamento a plasma foi realizado em uma gaiola catódica, operando a uma potência de 50 W, frequência de 100 kHz e pressão de 200 Pa. Foram avaliados tempos de exposição de 5 e 30 minutos.<sup>86</sup>

Inicialmente, observou-se, por meio das medidas de WCA representadas na **Figura 14**, que todas as superfícies tratadas apresentaram um aumento significativo da hidrofobicidade, evidenciado pelos ângulos de contato acentuados. Ademais, verificou-se que o tempo de tratamento foi um fator determinante para alcançar maiores ângulos de contato, conforme demonstrado pelos valores obtidos. O ângulo de contato da BNC não tratada foi de aproximadamente 34°, enquanto para os tempos de 5 e 30 minutos foram registrados ângulos de 70° e 100°, respectivamente.<sup>86</sup>

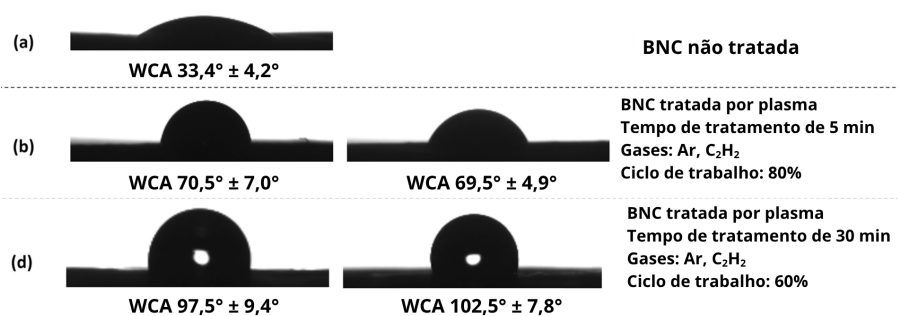


Figura 14: Ângulo de contato: (a) celulose bacteriana não tratada (BC);(b), (c), (d), (e) celulose bacteriana tratada por plasma (BC-C1, BC-C2, BC-C3, BC-C4, respectivamente); (f) couro sintético. Adaptado da Referência 86.

Pela análise de FT-IR, representada na **Figura 15**, constatou-se que a intensidade das bandas associadas às ligações O–H e às moléculas de água diminuiu após o tratamento à plasma, indicando a redução desses grupos na superfície da BNC. A Análise Termogravimétrica (TGA), apresentada na **Figura 16**, revelou que não ocorreram diferenças significativas nas temperaturas de decomposição entre as amostras tratada e não tratada, apresentando comportamento térmico semelhante. Foram registrados três eventos térmicos principais: o primeiro, relacionado à evaporação de água residual proveniente do processo de secagem; o segundo, à desidratação da celulose e decomposição das unidades glicosídicas; e o terceiro, à oxidação da celulose.<sup>86</sup>

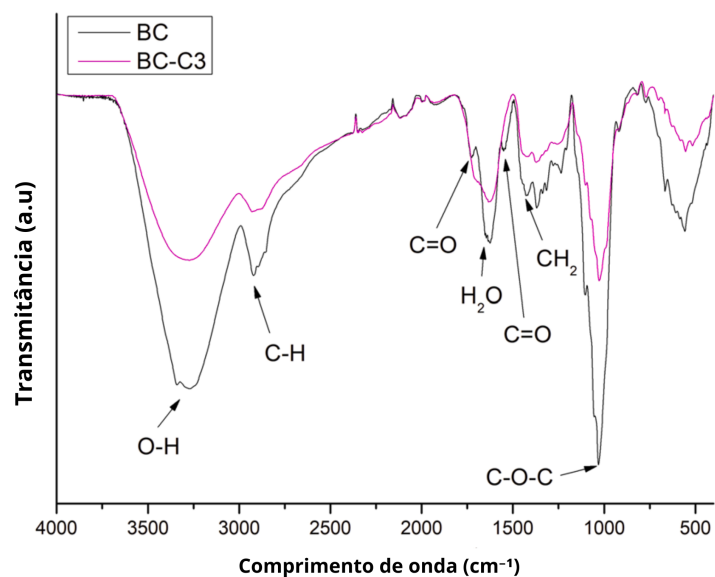


Figura 15: Espectro de FT-IR para BNC não tratada e BNC tratada (30.0 min, Ar + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Adaptada da Referência 86.

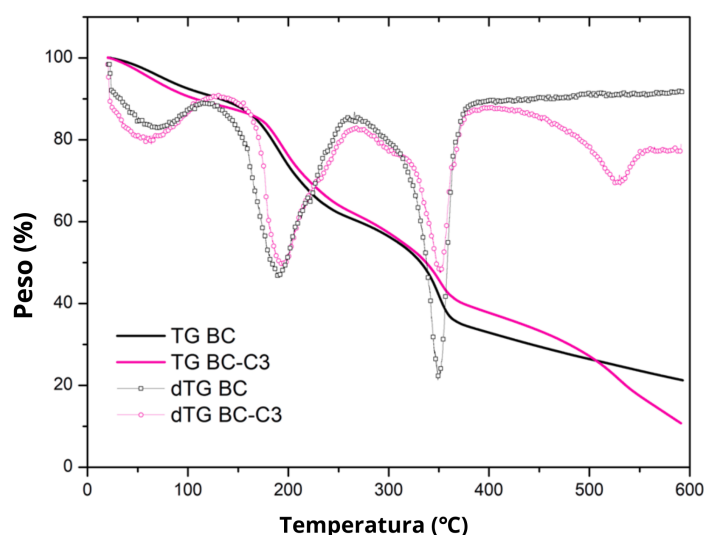


Figura 16: Análise de TGA para BNC não tratada e BNC tratada (30.0 min, Ar + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Adaptada da Referência 86.

Já pelos espectros de XPS de C 1s e O 1s, apresentados nas **Figuras 17 e 18**, **respectivamente**, evidenciou um aumento na concentração de carbono e uma diminuição na proporção de átomos de oxigênio na BNC tratada. Esse resultado sugere a formação de um filme de carbono sobre a superfície, decorrente da utilização de acetileno como gás precursor no plasma, o que é confirmado, por fim, pela análise de microscopia eletrônica

de varredura (MEV) apresentada na **Figura 19**, que mostra uma superfície mais lisa para a BNC tratada por plasma.<sup>86</sup>

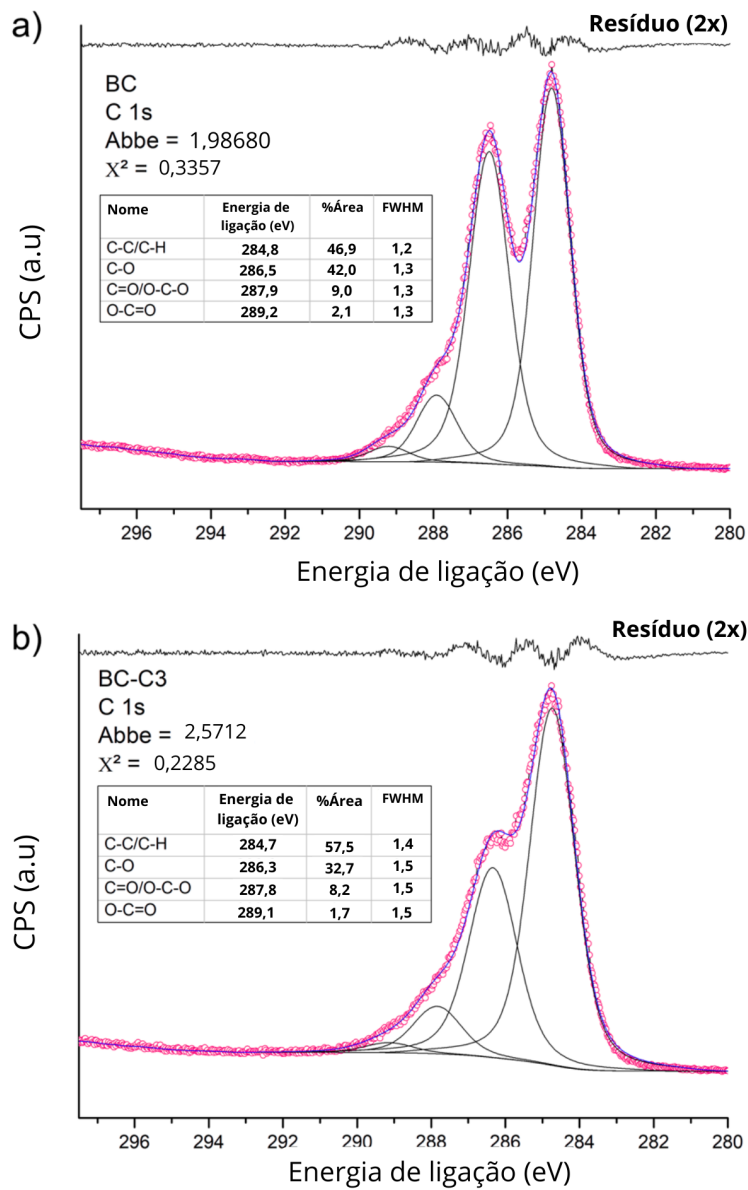


Figura 17: Espectro de XPS C 1s de alta resolução para (a) BNC não tratada e (b) BNC tratada (30.0 min, Ar + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Adaptada da Referência 86.

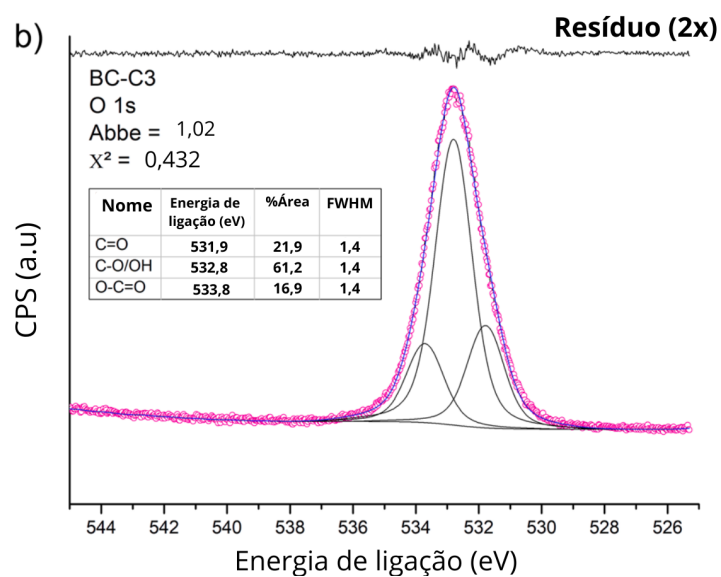
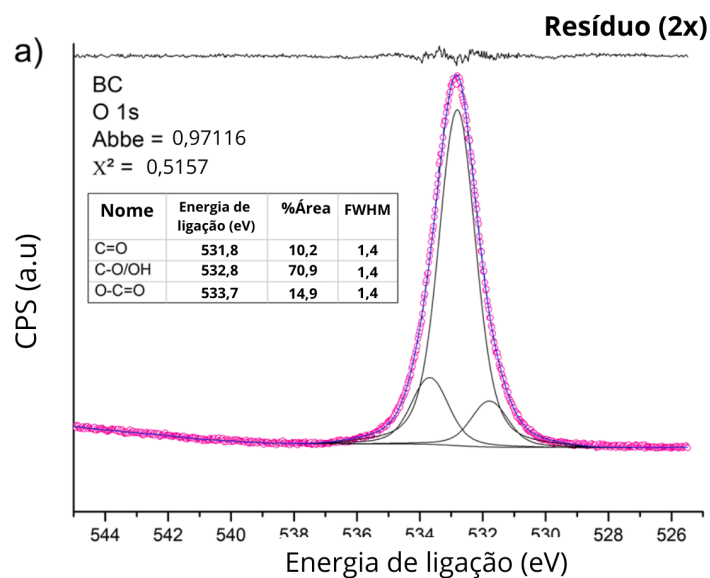


Figura 18: Espectro de XPS O 1s de alta resolução para (a) BNC não tratada e (b) BNC tratada (30.0 min, Ar + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Adaptada da Referência 86.

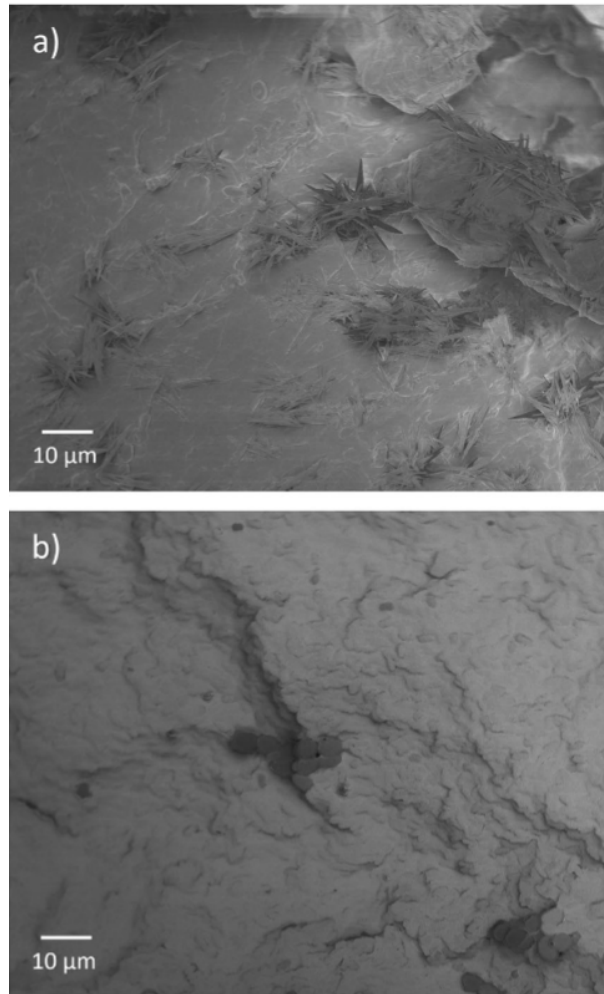


Figura 19: Imagens de MEV da superfície de BNC para (a) BNC não tratada e (b) BNC tratada (30.0 min, Ar + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). Adaptado da Referência 86.

Dessa forma, é possível superar os desafios relacionados à alta hidrofobicidade da BNC por meio do tratamento a plasma, tornando os processos têxteis mais sustentáveis. Além da indústria da moda, que busca constantemente alternativas ambientalmente mais amigáveis, a indústria de embalagens alimentícias também se beneficia dessa abordagem, uma vez que demanda materiais biodegradáveis, como a BNC. A diversidade de possibilidades de modificação dos grupos funcionais presentes na superfície da BNC confere grande versatilidade, permitindo que ela seja funcionalizada para resistir à umidade e adquirir atividade antimicrobiana, contribuindo para a preservação dos alimentos embalados.<sup>87</sup>

### 3.3.2 Embalagens para alimentos

Algumas propriedades intrínsecas da BNC podem não ser desejáveis em determinadas aplicações, sendo necessários métodos de funcionalização para ampliar sua aplicabilidade e aprimorar o desempenho de suas propriedades. Na produção de embalagens para alimentos, destacam-se superfícies biodegradáveis, antimicrobianas ou bactericidas, com propriedades anti-tumectantes.<sup>88</sup>

Goiana e colaboradores (2022) estudaram a influência do plasma frio gerado por uma fonte DBD de 20 kV em filmes de nanocelulose bacteriana, amido e gelatina voltados para aplicações em embalagens, com o objetivo de reduzir a geração de resíduos plásticos pós-consumo. Todos os filmes foram tratados por 5 minutos e as frequências ótimas foram definidas para cada biopolímero, sendo 50 Hz para filmes de amido e 900 Hz para filmes de BNC e gelatina. Os parâmetros ótimos para cada biopolímero foram selecionados com base na hidrofobicidade e na menor solubilidade em água, propriedades essenciais para embalagens alimentícias.<sup>89</sup>

O filme de amido apresentou diminuição da solubilidade após o tratamento à plasma, mas ainda assim insuficiente para garantir resistência à umidade em embalagens, mantendo 91% de solubilidade. A gelatina exibiu menor versatilidade de modificação por tratamento à plasma comparada aos outros biopolímeros e manifestou uma pequena alteração da solubilidade em água, mantendo a solubilidade em 30%. Entre os três biopolímeros avaliados, a BNC tratada por plasma apresentou os melhores resultados, tanto em termos de hidrofobicidade quanto de atividade anti-tumectante, atingindo apenas 10% de solubilidade após o tratamento, além de ser a mais versátil devido à presença de grupos hidroxila facilmente funcionalizáveis.<sup>89</sup>

O estudo também avaliou propriedades mecânicas dos três filmes, resistência à tração, módulo elástico e alongamento na ruptura, evidenciando que o tratamento por plasma pode aumentar a rigidez dos filmes. Esses resultados corroboram a escolha da BNC como o biopolímero mais adequado para aplicações em embalagens para alimentos dentre os avaliados.<sup>89</sup>

Portanto, o tratamento à plasma mostrou-se uma ferramenta promissora para a modi-

ficção da hidrofiliçidade e solubilidade em água da BNC, além de permitir versatilidade na funcionalização, mesmo que tenha uma baixa influência em propriedades mecânicas. A modificação por plasma pode, ainda, se tornar uma alternativa aos métodos de tratamento químico, não necessitando de solventes ou aditivos biológicos.

### 3.3.3 Biomedicina

Adicionalmente, é possível aplicar superfícies de nanocelulose bacteriana modificadas por plasma no âmbito médico, já que é um biopolímero considerado seguro pela Food and Drug Administration (FDA).<sup>9</sup> Zywicka e colaboradores (2023) investigaram a atividade antimicrobiana de filtros produzidos com BNC e modificados por plasma de argônio a fim de produzir máscaras respiratórias para serem utilizadas em ambientes hospitalares. O estudo utilizou plasma frio de argônio para não só alterar propriedades de molhabilidade e nanotopografia, mas também induzir a atividade antimicrobiana.<sup>90,91</sup>

Para a funcionalização dos filmes de BNC, foi utilizado uma potência de 100W, um gerador de plasma operando a 40 kHz e uma pressão de 60 Pa. O tempo de tratamento foi variado de 1 a 30 minutos. A caracterização por FT-IR, observada na **Figura 20**, indicou que o tratamento a plasma não provocou uma degradação ou despolimerização significativa dos filmes de BNC, já que não houve alteração na intensidade ou quantidade de bandas. Porém, após 30 minutos de tratamento, foi observada a mudança na coloração e fragilidade da BNC. Assim, o estudo seguiu com um tempo de tratamento ótimo de 10 minutos.<sup>90</sup>

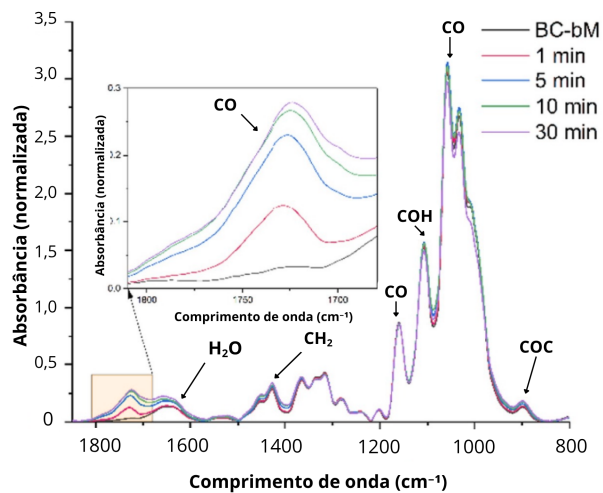


Figura 20: Análise de FT-IR para superfícies de BNC tratadas por plasma de argônio. Adaptado da Referência 90.

As análises de MEV, explicitadas na **Figura 21**, indicaram que o tratamento à plasma de argônio pode aumentar o grau de porosidade dos filmes, já que superfícies não tratadas apresentaram um tamanho médio de poros de  $23,68 \mu\text{m}$ , enquanto as superfícies de BNC por plasma apresentaram uma média de  $87,56 \mu\text{m}$ .

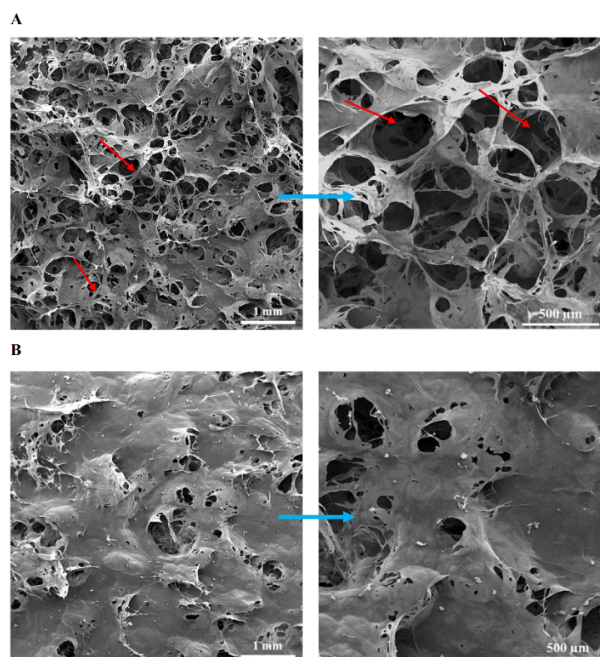


Figura 21: Imagens de MEV para (a) BNC tratada por plasma de argônio e (b) BNC não tratada. Adaptado da Referência 90.

A atividade antimicrobiana foi conduzida por meio de experimentos com bactérias tanto Gram-negativas quanto Gram-positivas. Já a atividade antiviral foi avaliada em bacteriófagos  $\phi 6$ . Em todos os casos foi conferida ao filme de BNC, por meio do tratamento à plasma, uma atividade antimicrobiana de mais de 99%. Esse comportamento se manteve mesmo após 1 ano da produção dos filtros.

Embora o plasma de oxigênio seja comumente empregado para aumentar a hidrofili-  
dade de superfícies poliméricas, como demonstrado por Chytrosz-Wrobel e colaboradores (2023), também é possível obter o efeito oposto — a hidrofobização — utilizando o mesmo tipo de tratamento. Benevenuto e colaboradores (2023) observaram esse comportamento ao investigar a modificação por plasma em superfícies de nanocelulose bacteriana (BNC) voltadas a aplicações em engenharia tecidual.<sup>49,92</sup>

O objetivo do estudo foi modificar a topografia de superfícies de BNC a fim de aprimorar adesão celular de células OSTEO-1 e a bioatividade de filmes de BNC. O estudo levou em consideração dois tempos de tratamento (2,5 e 5 min), gás precursor de oxigênio, uma frequência RF de 13,56 MHz e 70 W de potência. As células OSTEO-1 foram cultivadas já em plataformas de BNC e a viabilidade celular foi avaliada por ensaio colorimétrico de MTT. Foram explorados os efeitos do tratamento à plasma nas propriedades físico-químicas das plataformas de cultivo baseadas em BNC e a influência no cultivo dessas células.<sup>92</sup>

Os ensaios de atividade de fosfatase alcalina corroboram com o que foi observado por Dowling e colaboradores e que o tempo de tratamento a plasma influencia diretamente em atividades metabólicas e de diferenciação celular, indicando um microambiente mais favorável para a cultura de células após o tratamento. Os testes de viabilidade celular mostraram que o tratamento à plasma não afetou significativamente a viabilidade, embora a contagem celular seja menor nos filmes tratados por plasma.<sup>92</sup>

Observando os resultados de ângulo de contato e de AFM apresentados no estudo e explicitados pelas **Figuras 22 e 23** respectivamente, foi possível concluir que, assim como nos estudos previamente avaliados, o tempo de tratamento é um dos parâmetros mais relevantes no aumento da hidrofobicidade e da nanorrugosidade das superfícies tratadas.

Além disso, a hidrofobicidade da superfície aumentou significativamente, diferentemente do que foi previamente observado por estudos que utilizaram-se de plasma de oxigênio.<sup>92</sup>

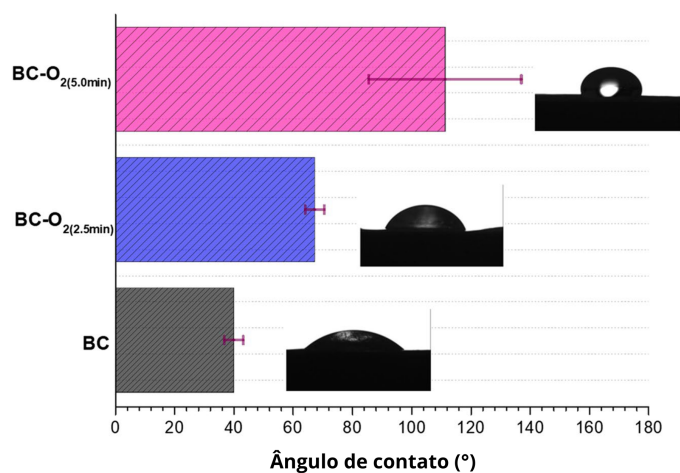


Figura 22: Análise de ângulo de contato para filme de BNC pura e BNC após tratamento por plasma de oxigênio (2,5 e 5 min). Adaptado da Referência 92.

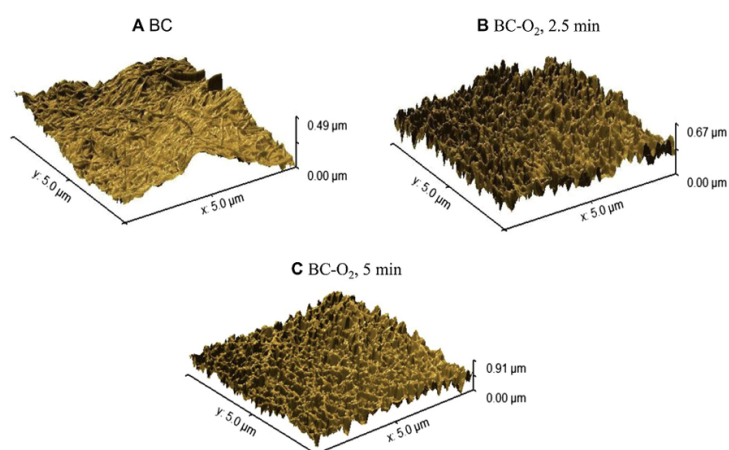


Figura 23: Micrografias de AFM de (a) filme de BNC pura e das plataformas à base de BC tratadas com plasma de oxigênio por (a) 2,5 min e (c) 5 min. Adaptado da Referência 92.

Compreender a interação entre o gás ionizado e a superfície do material é essencial para elucidar como um mesmo plasma pode induzir características tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas em um polímero. A modificação por plasma atua por dois mecanismos: alterações químicas na composição da superfície e modificações físicas na nanotopografia. Transições entre estados hidrofílico e hidrofóbico resultantes desses efeitos já foram amplamente relatadas na literatura.<sup>93,94</sup>

Em superfícies idealmente lisas, o WCA é determinado exclusivamente pela composição química do material, ou seja, pela energia interfacial entre as fases sólida, líquida e gasosa. Esse comportamento é descrito pelo modelo proposto por Young (1807),<sup>95</sup> conforme a **Equação 1** e a **Figura 24a**. Nesse modelo, se o ângulo de contato for inferior a 90°, a superfície é considerada hidrofílica e, caso seja superior a 90°, a superfície é classificada como hidrofóbica.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1)$$

Em que  $\gamma$  representa a energia interfacial e  $\theta$  é o ângulo de contato.

Quando a rugosidade é introduzida na superfície, a gota de líquido passa a interagir com as micro e nanorugosidades formadas, modificando o comportamento descrito por Young. Wenzel (1936) propôs um modelo que considera um fator de rugosidade ( $r$ ), definido como a razão entre a área real da superfície rugosa e a área projetada da superfície lisa. O ângulo de contato aparente ( $\theta^*$ ) é então descrito pela **Equação 2** e representado na **Figura 24b**:

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (2)$$

De acordo com esse modelo, se o ângulo de contato intrínseco ( $\theta$ ) for menor que 90°, a rugosidade aumenta a molhabilidade da superfície, tornando-a ainda mais hidrofílica. Por outro lado, se  $\theta$  for maior que 90°, a rugosidade intensifica o caráter hidrofóbico, aumentando o ângulo de contato aparente.<sup>96</sup>

Finalmente, a rugosidade também pode promover outro regime de molhabilidade, descrito por Cassie e Baxter (1944). Nesse modelo (**Figura 24c**), a gota não penetra completamente nas rugosidades da superfície, permanecendo parcialmente apoiada sobre “bolsas de ar” aprisionadas entre o sólido e o líquido. Esse fenômeno é representado pela **Equação 3**:

$$\cos \theta_{CB} = f_S(\cos \theta + 1) - 1 \quad (3)$$

Em que  $\theta_{CB}$  é o ângulo de contato aparente no modelo de Cassie-Baxter e  $f_S$  corresponde à fração da área sólida efetivamente em contato com o líquido. Assim, quanto menor o valor de  $f_S$ , maior será o ângulo de contato, podendo gerar superfícies super-hidrofóbicas, mesmo que originalmente hidrofílicas.<sup>97</sup>

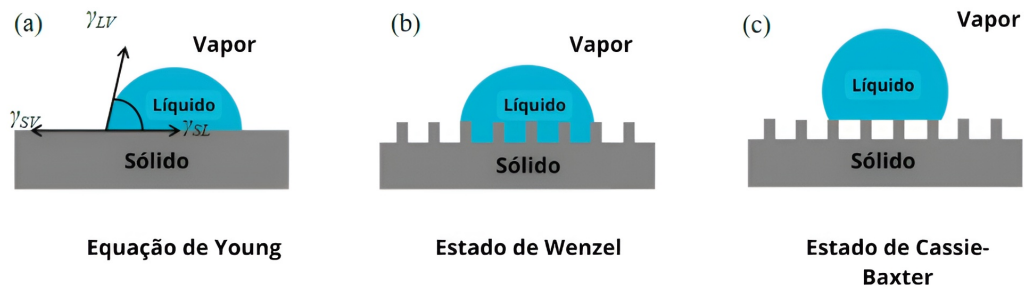


Figura 24: Representação esquemática da relação entre gota depositada em uma análise de WCA e substrato pelos modelos de (a) Young, (b) Wenzel e (c) Cassie-Baxter. Adaptado da Referência 96.

## 4. Considerações Finais

A nanocelulose bacteriana é um biopolímero com propriedades intrínsecas notáveis, como biocompatibilidade, biodegradabilidade, alta cristalinidade, resistência mecânica e pureza, tornando-a promissora para aplicações em biomedicina, indústria têxtil e embalagens de alimentos. Apesar de sua hidrofilição natural ser considerada uma limitação em algumas situações, essa característica também pode ser vista como vantagem, pois a elevada densidade de grupos hidroxila permite ampla funcionalização da superfície, tornando-a um material de fácil modificação.

O tratamento a plasma, seja por *etching* ou deposição de filmes finos, mostrou-se uma alternativa eficiente e sustentável aos métodos químicos convencionais, oferecendo controle preciso sobre a modificação superficial sem comprometer o *bulk* do material, dispensando solventes tóxicos e minimizando a geração de resíduos.

Além disso, os artigos apresentados trazem diversas estratégias para modular o ângulo de contato a partir da modificação a plasma, considerando diferentes gases precursores, misturas e fontes de ionização, destacando a versatilidade da técnica. Entretanto, a maioria dos estudos não apresentam investigações acerca dos mecanismos que regem cada modificação. Tais estudos também carecem de investigações sobre estabilidade da modificação ao longo do tempo e também de otimização de parâmetros de tratamento.

Dessa forma, a combinação das características intrínsecas da BNC com a modificação por plasma torna esse biopolímero um material funcional relevante em diversas aplicabilidades.

## 5. Perspectivas futuras

Estudos sobre a modificação da nanocelulose bacteriana por plasma têm se mostrado promissores para aplicações em diversas áreas, incluindo indústria têxtil, biomedicina e embalagens de alimentos. Diversas vantagens associadas a essa abordagem são descritas na literatura, como a redução da geração de resíduos e do uso de solventes tóxicos, menor consumo de água e energia, aumento da adesão celular, indução de atividade microbiana

e antiviral, redução da solubilidade em água e aumento de propriedades anti-umectante e antioxidante.

Entretanto, ainda existem desafios a serem superados. Destacam-se a necessidade de estudos mais aprofundados sobre os mecanismos de ação dos plasmas em superfícies de BNC e o planejamento dos parâmetros ideais de tratamento para otimizar propriedades de hidrofobicidade ou hidrofobicidade. Além disso, é fundamental investigar a durabilidade das modificações para assegurar a eficácia e a estabilidade das alterações ao longo do tempo, o que é fundamentalmente útil em embalagens para alimentos - já que pode afetar diretamente o tempo de prateleira dos alimentos - e aplicações biomédicas, conferindo ao produto uma maior vida útil para, por exemplo, a área de engenharia tecidual.

## Referências

- [1] Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ). Relatório anual 2025. Tech. Rep., Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ), Brasília, Brasil (2025).
- [2] Choi, S. M., Rao, K. M., Zo, S. M., Shin, E. J. & Han, S. S. Bacterial cellulose and its applications. *Polymers* **14** (2022).
- [3] Wang, J., Tavakoli, J. & Tang, Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – a review. *Carbohydr. Polym.* **219**, 63–76 (2019).
- [4] Brown, A. J. Xliii.—on an acetic ferment which forms cellulose. *J. Chem. Soc., Trans.* **49**, 432–439 (1886).
- [5] Andrade, D. K. A. *et al.* Kombucha: An old tradition into a new concept of a beneficial, health-promoting beverage. *Foods* **14** (2025).
- [6] Huang, J., Ma, X., Yang, G. & Alain, D. *Introduction to Nanocellulose*, chap. 1, 1–20 (John Wiley Sons, Ltd, 2019).
- [7] Ferreira, F. V. *et al.* Porous nanocellulose gels and foams: Breakthrough status in the development of scaffolds for tissue engineering. *Materials Today* **37**, 126–141 (2020).
- [8] Navya, P., Gayathri, V., Samanta, D. & Sampath, S. Bacterial cellulose: A promising biopolymer with interesting properties and applications. *Int. J. Biol. Macromol.* **220**, 435–461 (2022).
- [9] Aditya, T., Allain, J. P., Jaramillo, C. & Restrepo, A. M. Surface modification of bacterial cellulose for biomedical applications. *Int. J. Mol. Sci.* **23** (2022).
- [10] R, R. *et al.* Bacterial nanocellulose: engineering, production, and applications. *Bio-engineered* **12**, 11463–11483 (2021).

- [11] Girard, V. D., Chaussé, J. & Vermette, P. Bacterial cellulose: A comprehensive review. *J. Appl. Polym. Sci.* **141**, e55163 (2024).
- [12] Primc, G. & Mozetič, M. Plasma treatment of nanocellulose to improve the surface properties. *Polymers* **16** (2024).
- [13] Zhang, L., Huang, Y. & Wu, M. A partial dissolution-regeneration strategy for preparing water-resistant composite film of cellulose i and cellulose ii with high light transmittance and adjustable haze. *Composites, Part B.* **274**, 111285 (2024).
- [14] Melro, L. *et al.* Bacterial nanocellulose as a versatile scaffold for biomedical applications: Synthesis, functionalization, and future prospects. *Appl. Mater. Today* **46**, 102858 (2025).
- [15] Li, X., Chen, R., Tang, X., Chen, M. & Fan, Y. A collagen/nanocellulose/lignin hydrogel dressing mimicking to the plant cell wall for enhanced wound healing and bacterial inhibition. *Ind. Crops Prod.* **228**, 120872 (2025).
- [16] Loh, E. Y. X. *et al.* Cellular and molecular interaction of human dermal fibroblasts with bacterial nanocellulose composite hydrogel for tissue regeneration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 39532–39543 (2018).
- [17] Santos, M. R. *et al.* Biotechnology in food packaging using bacterial cellulose. *Foods* **13** (2024).
- [18] Yoshida, S., Hagiwara, K., Hasebe, T. & Hotta, A. Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release. *Surf. Coat. Technol.* **233**, 99–107 (2013).
- [19] Sui, S. *et al.* Plasma treatment of polymethyl methacrylate to improve surface hydrophilicity and antifouling performance. *Polym. Eng. Sci.* **61**, 506–513 (2021).
- [20] Téraube, O. *et al.* Elaboration of hydrophobic flax fibers through fluorine plasma treatment. *Appl. Surf. Sci.* **611**, 155615 (2023).

- [21] Sharma, P. *et al.* Plasma etching of polycarbonate surfaces for improved adhesion of cr coatings. *Appl. Surf. Sci.* **637**, 157903 (2023).
- [22] Rolim, A. A. I. *et al.* Plasma surface treatment of bacterial cellulose to increase hydrophobicity. *Cellulose* **31**, 4817–4831 (2024).
- [23] Sun, C., Min, J., Lin, J. & Wan, H. Effect of atmospheric pressure plasma treatment on adhesive bonding of carbon fiber reinforced polymer. *Polymers* **11** (2019).
- [24] Morent, R., De Geyter, N., Desmet, T., Dubruel, P. & Leys, C. Plasma surface modification of biodegradable polymers: A review. *Plasma Processes Polym.* **8**, 171–190 (2011).
- [25] R, R. *et al.* Bacterial nanocellulose: engineering, production, and applications. *Bioengineered* **12**, 11463–11483 (2021).
- [26] Jacek, P., Dourado, F., Gama, M. & Bielecki, S. Molecular aspects of bacterial nanocellulose biosynthesis. *Microb. Biotechnol.* **12**, 633–649 (2019).
- [27] Barja, F. Bacterial nanocellulose production and biomedical applications. *J. Biomed. Res.* **35**, 310–317 (2021).
- [28] Dayal, M. S. & Catchmark, J. M. Mechanical and structural property analysis of bacterial cellulose composites. *Carbohydr. Polym.* **144**, 447–453 (2016).
- [29] Ullah, M. W., Manan, S., Kiprono, S. J., Ul-Islam, M. & Yang, G. *Synthesis, Structure, and Properties of Bacterial Cellulose*, chap. 4, 81–113 (John Wiley Sons, Ltd, 2019).
- [30] Lahiri, D. *et al.* Bacterial cellulose: Production, characterization, and application as antimicrobial agent. *Int. J. Mol. Sci.* **22** (2021).
- [31] Diaz-Ramirez, J., Urbina, L., Eceiza, A., Retegi, A. & Gabilondo, N. Superabsorbent bacterial cellulose spheres biosynthesized from winery by-products as natural carriers for fertilizers. *Int. J. Biol. Macromol.* **191**, 1212 – 1220 (2021).

- [32] Campano, C., Rivero-Buceta, V., Hernandez-Arriaga, A. M., Manoli, M. T. & Prieto, M. A. Pushing the limits of bacterial cellulose for biomedicine: a review. *Int. J. Biol. Macromol.* **323**, 146701 (2025).
- [33] Wang, J., Tavakoli, J. & Tang, Y. Bacterial cellulose production, properties and applications with different culture methods – a review. *Carbohydr. Polym.* **219**, 63–76 (2019).
- [34] Guevara, K. M., Martínez-Valenzuela, G., Sánchez-Vásquez, V., Guerrero-Ruiz, K. & Fiallos-Cárdenas, M. Trends and perspectives on bacterial nanocellulose: A comprehensive analysis from the three helixes of innovation. *Materials Today Sustainability* **30**, 101090 (2025).
- [35] Reiniati, I., Hrymak, A. N. & Margaritis, A. Kinetics of cell growth and crystalline nanocellulose production by komagataeibacter xylinus. *Biochem. Eng. J.* **127**, 21 – 31 (2017).
- [36] Saleh, A. K., El-Gendi, H., Ammar, G. A. & Taha, T. H. Sustainable production of bacterial cellulose from delignified rice straw using novacetimonas hansenii tga isolate: Process optimization and membrane characterization. *Int. J. Biol. Macromol.* **320**, 146136 (2025).
- [37] Yamanaka, S. *et al.* The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose. *J. Mater. Sci.* **24**, 3141 – 3145 (1989).
- [38] Vasanth Kumar, U., Narayanasamy, S. & Uthandi, S. Bacterial cellulose: A comprehensive review on biosynthesis, sustainable production, and multifaceted industrial applications. *Food Bioprod. Process.* **154**, 153–174 (2025).
- [39] Girard, V.-D., Chaussé, J. & Vermette, P. Bacterial cellulose: A comprehensive review. *J. Appl. Polym. Sci.* **141**, e55163 (2024).
- [40] Mir, I. S. *et al.* Functionalization of bacterial cellulose-based nanofibrous surfaces with antibacterial moieties for membrane biofouling mitigation. *J. Water. Process. Eng.* **77**, 108609 (2025).

- [41] Pertile, R. A., Andrade, F. K., Alves, C. & Gama, M. Surface modification of bacterial cellulose by nitrogen-containing plasma for improved interaction with cells. *Carbohydr. Polym.* **82**, 692–698 (2010).
- [42] Jafari, N. M. *et al.* Development and characterization of a biocompatible aerogel composed of kombucha bacterial cellulose, cuzn nanoparticles, and polypyrrole nanocomposites. *Inorg. Chem. Commun.* **182**, 115476 (2025).
- [43] Cheng, X., Fan, M., Gao, Y., Xiong, Z. & Li, L. Bacterial cellulose: Modification and application in food packaging. *Carbohydr. Polym.* **370**, 124450 (2025).
- [44] Zhu, X. *et al.* Biomimetic aligned bacterial cellulose dressing containing polydeoxyribonucleotide for promoting wound healing. *Bioact. Mater.* (2025).
- [45] Sai, H., Jin, Z., Wang, Y., Fu, R. & Ma, L. Oil-water separation: Facile and green route to fabricate bacterial cellulose membrane with superwettability for oil-water separation. *Adv. Sustainable Syst.* **4**, 2070015 (2020).
- [46] Liu, W. *et al.* Bacterial cellulose-based composite scaffolds for biomedical applications: A review. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **8**, 7536–7562 (2020).
- [47] Vatanpour, V., Castro-Muñoz, R., Keskin, B. & Koyuncu, I. Plasma in fabrication and modification of polymeric membranes. *Desalination* **599**, 118444 (2025).
- [48] Santhamoorthy, M. *et al.* A comprehensive review of the functionalized polymer composite membranes in wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **13**, 117735 (2025).
- [49] Chytrosz-Wrobel, P., Golda-Cepa, M., Stodolak-Zych, E., Rysz, J. & Kotarba, A. Effect of oxygen plasma-treatment on surface functional groups, wettability, and nanotopography features of medically relevant polymers with various crystallinities. *Applied Surface Science Advances* **18**, 100497 (2023).
- [50] Figueiredo, N. M. *et al.* Low-temperature deposition of zrn coatings on plasma-treated polymeric substrates. *Mater. Chem. Phys.* **339**, 130783 (2025).

- [51] Langmuir, I. Oscillations in ionized gases. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **14**, 627–637 (1928).
- [52] Morent, R., De Geyter, N., Desmet, T., Dubruel, P. & Leys, C. Plasma surface modification of biodegradable polymers: A review. *Plasma Processes Polym.* **8**, 171–190 (2011).
- [53] Egitto, F., Emmi, F., Horwath, R. & Vukanovic, V. Plasma etching of organic materials. i. polyimide in o<sub>2</sub>-cf<sub>4</sub>. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* **3**, 893–904 (1985).
- [54] Puliyalil, H. & Cvelbar, U. Selective plasma etching of polymeric substrates for advanced applications. *Nanomaterials* **6** (2016).
- [55] Cools, P. *et al.* Surface treatment of polymers by plasma. *Surface modification of polymers: Methods and applications* 31–65 (2019).
- [56] Ranjha, M. M. A. N., Shafique, B., Aadil, R. M., Manzoor, M. F. & Cheng, J.-H. Modification in cellulose films through ascent cold plasma treatment and polymerization for food products packaging. *Trends Food. Sci. Technol.* **134**, 162–176 (2023).
- [57] Matouk, Z. *et al.* Functionalization of cellulose nanocrystal films using non-thermal atmospheric –pressure plasmas. *Appl. Surf. Sci.* **511**, 145566 (2020).
- [58] Afrose, N., Chakraborty, R. & Rajendran, K. Plasma-polymerized chitosan/agarose/chitosan-agarose composite coatings for antibacterial and antibiofilm wound dressings: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **320**, 145873 (2025).
- [59] Vajpayee, M., Singh, M., Soni, K. & Ledwani, L. Study of synergistic effect of pre-enzyme treatment and dielectric barrier discharge plasma for surface modification of cellulosic textile polymer. *Int. J. Biol. Macromol.* **307**, 141879 (2025).
- [60] Morelli, A. & Hawker, M. J. Utilizing radio frequency plasma treatment to modify polymeric materials for biomedical applications. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **9**, 3760–3777 (2023).

- [61] Leonelli, C. & Mason, T. J. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **49**, 885–900 (2010).
- [62] Oberlintner, A. *et al.* Janus nanocellulose membrane by nitrogen plasma: Hydrophilicity to hydrophobicity selective switch. *Carbohydrate Polymers* **345**, 122558 (2024).
- [63] Nemani, S. K. *et al.* Surface modification of polymers: methods and applications. *Advanced Materials Interfaces* **5**, 1801247 (2018).
- [64] Mohammadi, X., Hossain, A., Kontogiorgos, V. & Pratap-Singh, A. Cold oxygen plasma-induced modifications in chitosan films: effects of solution and film treatment on structure and functionality. *Food Hydrocolloids* **169**, 111572 (2025).
- [65] Pransilp, P., Pruettiphap, M., Bhanthumnavin, W., Paosawatyanong, B. & Kiatkamjornwong, S. Surface modification of cotton fabrics by gas plasmas for color strength and adhesion by inkjet ink printing. *Appl. Surf. Sci.* **364**, 208–220 (2016).
- [66] Bastos, D. C., Santos, A. E., da Fonseca, M. D. & Simão, R. A. Inducing surface hydrophobization on cornstarch film by sf6 and hmdso plasma treatment. *Carbohydr. Polym.* **91**, 675–681 (2013).
- [67] Amorim, M. K. M., Rangel, E. C., Landers, R. & Durrant, S. F. Effects of cold sf6 plasma treatment on a-c:h, polypropylene and polystyrene. *Surf. Coat. Technol.* **385**, 125398 (2020).
- [68] Santos, A. E., Bastos, D. C., da Silva, M. L., Thiré, R. M. & Simão, R. A. Chemical analysis of a cornstarch film surface modified by sf6 plasma treatment. *Carbohydr. Polym.* **87**, 2217–2222 (2012).
- [69] Dimitrakellis, P., Travlos, A., Psycharis, V. P. & Gogolides, E. Superhydrophobic paper by facile and fast atmospheric pressure plasma etching. *Plasma Processes Polym.* **14**, 1600069 (2017).

- [70] Morent, R., De Geyter, N., Desmet, T., Dubruel, P. & Leys, C. Plasma surface modification of biodegradable polymers: A review. *Plasma Processes Polym.* **8**, 171–190 (2011).
- [71] Faraday, M. X. the bakerian lecture. —experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London* **147**, 145–181 (1857).
- [72] Palumbo, F., Lo Porto, C. & Favia, P. Plasma nano-texturing of polymers for wettability control: Why, what and how. *Coatings* **9** (2019).
- [73] Centenaro, S. *et al.* Atmospheric pressure plasma jet polymerization of silicon-based coatings for the protection of glass from atmospheric alteration. *Surf. Interfaces* **72**, 107322 (2025).
- [74] Hou, C., Jia, W., Wang, M. & Ren, Y. Transparent super hydrophobic coating for coloured paper/cotton and transparent glass/ based on fluorinated epoxy polymer. *J. Phys. Chem. Solids* **202**, 112567 (2025).
- [75] Miola, M. *et al.* Surface modifications of inert and bioactive glasses with plasma-deposited polymer coatings to impart antiadhesive properties. *Surf. Interfaces* **64**, 106346 (2025).
- [76] Merche, D., Vandencastele, N. & Reniers, F. Atmospheric plasmas for thin film deposition: A critical review. *Thin Solid Films* **520**, 4219–4236 (2012).
- [77] Kobayashi, H., Bell, A. T. & Shen, M. Formation of an amorphous powder during the polymerization of ethylene in a radio-frequency discharge. *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 885–892 (1973).
- [78] Stille, J. K., Sung, R. L. & Kooi, J. V. The reaction of benzene in a radiofrequency glow discharge. *J. Org. Chem.* **30**, 3116 (1965).
- [79] Ma, C. *et al.* Plasma-controlled surface wettability: recent advances and future applications. *Int. Mater. Rev.* **68**, 82–119 (2023).
- [80] Yasuda, H. *Plasma Polymerization* (Academic Press, Waltham, 1985).

- [81] Jin, H., Fan, F., Yuan, Z. & Li, Y. Investigation of the formation mechanism of the fluorocarbon film in cf4 plasma processing of fused silica. *Optik* **202**, 163693 (2020).
- [82] Babaei, S. *et al.* Permeation properties of a plasma-processed organosilicon–carboxymethylcellulose bilayer on fibrillated cellulosic films for sustainable packaging applications. *Cellulose* **30**, 7889–7904 (2023).
- [83] Sahin, H. T. Rf-plasma vapor deposition of siloxane on paper. part 1: Physical evolution of paper surface. *Appl. Surf. Sci.* **265**, 558–563 (2013).
- [84] Dowling, D. P., Miller, I. S., Ardhaoui, M. & Gallagher, W. M. Effect of surface wettability and topography on the adhesion of osteosarcoma cells on plasma-modified polystyrene. *J. Biomater. Appl.* **26**, 327–347 (2011).
- [85] Provin, A. P. *et al.* Use of bacterial cellulose in the textile industry and the wettability challenge—a review. *Cellulose* **28**, 8255–8274 (2021).
- [86] Rolim, A. A. I. *et al.* Plasma surface treatment of bacterial cellulose to increase hydrophobicity. *Cellulose* **31**, 4817–4831 (2024).
- [87] Cheng, X., Fan, M., Gao, Y., Xiong, Z. & Li, L. Bacterial cellulose: Modification and application in food packaging. *Carbohydr. Polym.* **370**, 124450 (2025).
- [88] Ntovolou, I., Farkatsi, D. & Ellinas, K. The quest towards superhydrophobic cellulose and bacterial cellulose membranes and their perspective applications. *Micro* **5** (2025).
- [89] Goiana, M. L., Mattos, A. L. A., de Azeredo, H. M. C., de Freitas Rosa, M. & Fernandes, F. A. N. Influence of dielectric barrier discharge cold plasma treatment on starch, gelatin, and bacterial cellulose biodegradable polymeric films. *Polymers* **14** (2022).
- [90] Żywicka, A. *et al.* Argon plasma-modified bacterial cellulose filters for protection against respiratory pathogens. *Carbohydr. Polym.* **302**, 120322 (2023).

- [91] Nicol, M. J. *et al.* Antibacterial effects of low-temperature plasma generated by atmospheric-pressure plasma jet are mediated by reactive oxygen species. *Sci. Rep.* **10**, 3066 (2020).
- [92] Benevenuto, L. G. D. *et al.* Bacterial cellulose-based cell culture platform modified by oxygen plasma for tissue engineering applications. *Cellulose* **30**, 9625–9634 (2023).
- [93] Kurusu, R. S. & Demarquette, N. R. Surface modification to control the water wettability of electrospun mats. *International Materials Reviews* **64**, 249–287 (2019).
- [94] Parmar, G. *et al.* Critical evaluation of the cassie-baxter equation for determining the surface porosity of hydrophobic membranes using contact angle analysis. *Chemical Engineering Science* **321**, 122796 (2026).
- [95] Yao, M. *et al.* A review of membrane wettability for the treatment of saline water deploying membrane distillation. *Desalination* **479**, 114312 (2020).
- [96] Azizian, S. & Khosravi, M. Chapter 12 - advanced oil spill decontamination techniques. In Kyzas, G. Z. & Mitropoulos, A. C. (eds.) *Advanced Low-Cost Separation Techniques in Interface Science*, vol. 30 of *Interface Science and Technology*, 283–332 (Elsevier, 2019).
- [97] Deng, Y. *et al.* Recent development of super-wettable materials and their applications in oil-water separation. *Journal of Cleaner Production* **266**, 121624 (2020).