

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE
AMIDO DE MILHO COM REDUZIDA SENSIBILIDADE À ÁGUA

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof^ª. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof^ª. Cristina Tristão de Andrade, D.Sc.

Prof. Carlos Alberto Achete, D.Sc.

Prof. Geraldo Antônio Guerrera Cidade, D.Sc.

Prof. José Roberto Moraes d'Almeida, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2003

SILVA MOREIRA THIRÉ, ROSSANA MARA DA
Obtenção e Caracterização de Filmes
Biodegradáveis à Base de Amido de Milho com
Reduzida Sensibilidade à Água [Rio de Janeiro]
2003

X, 137 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2003)

Tese - Universidade Federal do Rio de
Janeiro, COPPE

1. Filmes de amido de milho
2. Recobrimento por plasma
3. Microscopia de força atômica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*À minha família por todo
carinho, paciência e incentivo.*

*Ao meu marido pelo amor, compreensão e por
estar ativamente ao meu lado em mais esta conquista.*

Agradecimentos

- ❖ Às professoras Renata Antoun Simão e Cristina Tristão de Andrade pela orientação e efetiva contribuição, que foram de grande valia para minha formação pessoal e profissional.
- ❖ Ao Prof. Carlos Achete pela utilização do sistema de deposição por plasma e pelas proveitosas contribuições técnicas na área de recobrimento de substratos poliméricos por plasma.
- ❖ Ao Prof. Sérgio Camargo pelas valiosas sugestões sobre a limpeza da câmara de deposição que serviram como ponto de partida para o desenvolvimento do método de recobrimento dos filmes de amido e por ter viabilizado o contato com o Laboratório Van de Graaf /PUC-Rio.
- ❖ A todos os colegas dos laboratórios de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE e de Polímeros Hidrossolúveis do IMA pelos momentos de descontração e pelas dicas valiosas.
- ❖ A Adriana Lusquiños, Jailton Damasceno e Alexandre Costa pela amizade, carinho e ajuda em algumas situações complicadas surgidas ao longo do desenvolvimento desta tese.
- ❖ Aos alunos de Iniciação Científica Bianca Pizzorno, pela colaboração no preparo e caracterização dos filmes de amido, Pedro José Araújo, pela ajuda nas deposições de a-C:H por plasma, e Pedro Ivo Vasconcellos, pelas análises de AES.
- ❖ À doutoranda Roberta Cristina Rosa pelas discussões elucidativas sobre o amido.
- ❖ Ao Prof. Gilson Baptista e ao doutorando Marcelo Costa, do Laboratório Van de Graaf /PUC-Rio, pela caracterização dos filmes de amido por XPS.

- ❖ Ao NUCAT/PEQ/COPPE pela utilização do difratômetro de raios-X.

- ❖ Aos alunos, funcionários e professores do PEMM/COPPE e do IMA que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

- ❖ A FAPERJ, CNPq, FUJB/UFRJ pelo auxílio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO DE MILHO COM REDUZIDA SENSIBILIDADE À ÁGUA

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Março/2003

Orientadores: Renata Antoun Simão
Cristina Tristão de Andrade

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Devido ao baixo custo de produção e excelente biodegradabilidade, o amido constitui uma matéria-prima promissora para a produção de plásticos biodegradáveis. No entanto, a grande hidrofiliçidade dos filmes à base de amido constitui uma séria limitação tecnológica à sua comercialização, uma vez que as propriedades dos filmes são afetadas pela variação da umidade relativa do ar durante a sua estocagem ou o seu uso. Este trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de filmes de amido de milho com reduzida sensibilidade à água. Em uma primeira etapa, os filmes de amido obtidos por vazamento e plastificados ou não com glicerol foram caracterizados morfologicamente por meio de microscopia de força atômica (AFM) e difração de raios-X. Verificou-se que a morfologia dos filmes variou significativamente em função do tempo de gelatinização das suspensões de amido que deram origem aos filmes. No entanto, para todos os filmes, foi possível identificar uma região granular, composta basicamente por moléculas de amilopectina, e uma matriz contínua, constituída principalmente por amilose. Imagens de AFM revelaram diferenças associadas ao efeito retardante do glicerol no processo de gelatinização. Não foi observada alterações na morfologia da superfície dos filmes mesmo após 9 meses de acondicionamento, embora o índice de cristalinidade do tipo B tenha aumentado significativamente neste período. Em uma segunda etapa, filmes de amido termoplástico foram recobertos com uma fina camada protetora polimérica gerada por intermédio da tecnologia de plasma frio. 1-Buteno e 1,3-butadieno foram utilizados como monômeros para a polimerização por plasma. Os filmes recobertos apresentaram uma redução de até 90% na absorção de água, aumento do ângulo de contato em relação à água e aumento da força adesiva determinada por meio de curvas de força por distância obtidas por AFM. Estes resultados indicaram uma significativa redução na natureza hidrofílica do material à base de amido após o recobrimento. Após alguns meses, as mudanças observadas por AFM na morfologia e a formação de grupos oxigenados em sua superfície, evidenciada por espectrometria fotoeletrônica de raios-X, foram associadas ao envelhecimento dos filmes de amido recobertos. No entanto, as propriedades de barreira à água não foram afetadas.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE CORNSTARCH
FILMS WITH REDUCED WATER SENSITIVITY

Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

March/2003

Advisors: Renata Antoun Simão
Cristina Tristão de Andrade

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Due to low cost and excellent biodegradability, the use of starch as a raw material for bioplastic production is growing in interest. However, the properties of starch-based materials are significantly affected by relative humidity during their use and storage due to its hydrophilic character. The aim of this work was to obtain cornstarch films with reduced water sensitivity. Firstly, glycerol-plasticized and non-plasticized cast films were analyzed by atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction. It was observed that the microstructure of the films is dependent on the heating time used to gelatinize the original cornstarch suspension. However, it was possible to identify an inter-granular continuous region, called matrix and composed mostly by amylose molecules, and a granular region, constituted mostly by amylopectin, on the surface of all the films. AFM images of plasticized films revealed differences associated with the retarding effect of glycerol on the gelatinization process. Although the B-type crystallinity indices increased due to the storage time, there were no morphological changes on the surface of 9 month-old films. In a second phase, thermoplastic starch films were coated by a protective thin layer through cold plasma technology. 1-Butene and 1,3-butadiene were used as monomers for plasma polymerization. Coated films presented a reduction of water absorption up to 90%, increase in contact angle related to water and increase in adhesive force measured by force versus distance curves obtained by AFM. These results indicated that the coating process reduced significantly the hydrophilic nature of the starch-based materials. After some months, changes in surface morphology observed by AFM and the presence of groups containing oxygen, evidenced by X-ray photoelectron spectroscopy, were associated with aging of the coating layer. However, the barrier properties against water were not affected.

Os resultados obtidos ao longo desta tese deram origem às seguintes publicações:

1. THIRÉ, R.M.S.M., PIZZORNO, B.S., SIMÃO, R.A., ANDRADE, C.T., 2003, "Investigation of Humidity-Induced Microstructural Changes in Cornstarch Films by Atomic Force Microscopy". In: CD de Trabalhos e Resumos Apresentados no 2nd Latin American Symposium on Scanning Probe Microscopy, Búzios, RJ, Brasil.
2. THIRÉ, R.M.S.M., SIMÃO, R.A., ANDRADE, C.T., 2003, "High resolution imaging of the microstructure of maize starch films", Carbohydrate Polymers. (Aceito)
3. ANDRADE, C.T., SIMÃO, R.A., THIRÉ, R.M.S.M., 2002, "Filme à Base de Amido Termoplástico ou Desestruturado, Biodegradável, com Reduzida Sensibilidade à Água e Processo para sua Produção", Privilégio de Inovação nº PI 02033852 depositado no INPI em 23/08/2002.
4. PIZZORNO, B.S., SIMÃO, R.A., THIRÉ, R.M.S.M., ANDRADE, C.T., 2002, "Envelhecimento de filmes de amido de milho biodegradáveis". In: Livro de Resumos da XXIV Jornada de Iniciação Científica e XIV Jornada de Iniciação Artística e Cultural - UFRJ, pp.10, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
5. ANDRADE, C.T., SIMÃO, R.A., THIRÉ, R.M.S.M., 2002, "Recobrimento de filmes de amido termoplástico por plasma a frio". In: CD de Resumos do 4º Congresso Regional de Polímeros ABPol/Leste, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
6. THIRÉ, R.M.S.M., ARAÚJO, P.J.G., PIZZORNO, B.S., SIMÃO, R.A., ACHETE, C.A., ANDRADE, C.T., 2002, "Cornstarch biodegradable films with reduced water sensitivity". In: CD de Resumos dos Trabalhos Apresentados – SBMM 2002, Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise – Evento de Microscopia e Microanálise no Mercosul, Curitiba, PR, Brasil.
7. THIRÉ, R.M.S.M., SIMÃO, R.A., ANDRADE, C.T., 2002, "Maize Starch Biodegradable Films With Reduced Water Sensitivity". In: CD de Resumos do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, Natal, RN, Brasil.
8. THIRÉ, R.M.S.M., PIZZORNO, B.S., SIMÃO, R.A., ANDRADE, C.T., 2002, "Morphological Study of Maize Starch Films by Atomic Force". In: Natural Polymers and Composites IV – Anais IV International Symposium on Natural Polymers and Composites, pp. 251-255, São Pedro, SP, Brasil.
9. MOREIRA, R.M.S., SIMÃO, R.A., ANDRADE, C.T., 2001, "Study of Biodegradable Cornstarch Films by Atomic Force Microscopy". In: Proceedings of XVIII Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis, Acta Microscópica, v. 11, suppl. A, pp. 67. Evento: XVIII Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Águas de Lindóia, SP, Brasil.
10. MOREIRA, R.M.S., SIMÃO, R.A., ANDRADE, C.T., 2001, "Ageing of Biodegradable Corn Starch Films". In: Proceedings of VI International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, v. 1, pp. 210, Recife, PE, Brasil.

Índice

	<i>Página</i>
Capítulo 1 Introdução	1
Capítulo 2 Revisão Bibliográfica	9
2.1 Amido Nativo	9
2.2 Plásticos de Amido	14
2.2.1 Propriedades do Amido.....	16
2.2.2 Plastificação dos Filmes.....	23
2.2.3 Envelhecimento dos Filmes de Amido	26
2.3 Polimerização por Plasma	28
2.3.1 Aspectos Gerais.....	28
2.3.2 Exemplos da Utilização da Tecnologia de Plasma Aplicada a Substratos Poliméricos.....	32
2.4 Microscopia de Força Atômica	36
2.4.1 Medidas de Força por distância	44
2.4.2 Caracterização do Amido por AFM.....	47
Capítulo 3 Procedimentos Experimentais	52
3.1 Preparação de Filmes de Amido Termoplástico.....	52
3.1.1 Purificação do Amido de Milho.....	52
3.1.2 Preparação de Filmes por Vazamento.....	52
3.2 Revestimento por Plasma	53
3.3 Caracterização dos Filmes	55
3.3.1 Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM).....	57
3.3.2 Microscopia Ótica.....	58
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
3.3.4 Difração de Raios-X.....	59
3.3.5 Ensaios de Absorção de Água.....	60
3.3.6 Medidas de Ângulo de Contato.....	61
3.3.7 Determinação do Teor de Umidade dos Filmes.....	63

3.3.8	Espectrometria Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	63
3.3.9	Espectroscopia de Elétrons Auger.....	64
3.3.10	Espectrometria no Infravermelho (FTIR).....	65
3.3.11	Medidas da Espessura do Recobrimento	66
Capítulo 4 Resultados e Discussão.....		67
4.1	Caracterização dos Filmes de Amido Termoplástico	67
4.1.1	Influência do Tempo de Gelatinização.....	67
4.1.2	Influência da Adição de Glicerol.....	80
4.1.3	Teste de Envelhecimento.....	83
4.1.4	Influência da umidade relativa do ar durante o acondicionamento dos filmes	87
4.2	Recobrimento dos Filmes de Amido Termoplástico	91
4.2.1	Taxa de Deposição	92
4.2.2	Avaliação do Método de Limpeza do Sistema	93
4.2.3	Absorção de Água dos Filmes Recobertos.....	95
4.2.4	Ângulo de Contato e Cinética de Molhabilidade	98
4.2.5	Espectrometria na Região do Infravermelho.....	102
4.2.6	Caracterização Microscópica	105
4.2.7	Curvas de Força por Distância.....	113
4.2.8	Estabilidade e envelhecimento dos recobrimentos.....	114
Capítulo 5 Conclusões e Sugestões.....		122
5.1	Conclusões.....	122
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	126
Referências Bibliográficas.....		128

Capítulo 1

Introdução

A indústria de polímeros sintéticos trouxe grandes benefícios para a sociedade moderna. Por serem hidrofóbicos e biologicamente inertes, os polímeros termoplásticos sintéticos são largamente empregados, por exemplo, em embalagens e na agricultura. Entretanto, há algumas décadas, evidenciou-se que as vantagens técnicas relacionadas à durabilidade dos termoplásticos sintéticos, que motivaram a sua grande utilização, representavam desvantagens após o seu descarte, no final de sua vida útil. As poliolefinas, que constituem o maior grupo de polímeros utilizados em embalagens e na agricultura, são muito resistentes ao ataque da natureza e podem levar cerca de 50 anos para serem degradados em aterros sanitários (SCOTT, 2000).

Dados estatísticos mostram que, em todo mundo, aproximadamente 52 milhões de toneladas de plásticos são produzidas e despejadas anualmente no meio ambiente (BASTIOLI, 1998). A busca de uma solução para os problemas causados pelo aumento da fração de rejeitos sólidos, tais como saturação dos aterros sanitários e poluição aquática e terrestre, tem incentivado inúmeras pesquisas envolvendo o descarte de plásticos produzidos por polímeros sintéticos. Além do descarte indesejável destes materiais em aterros sanitários, pode-se lançar mão da incineração ou da reciclagem. A incineração dos rejeitos sólidos apresenta limitações ecológicas, devido à emissão de poluentes, além do custo elevado. Em relação à reciclagem, alguns aspectos tecnológicos ainda devem ser desenvolvidos, uma vez que a reutilização do material descartado é limitada a uma certa quantidade em mistura com polímeros virgens e o reaproveitamento repetitivo acarreta perdas nas propriedades mecânicas. Desta forma, a utilização de plásticos biodegradáveis representa uma alternativa viável para reduzir a quantidade de rejeitos e para melhorar o gerenciamento do descarte de sólidos.

A biodegradação é um processo natural através do qual substâncias orgânicas no meio ambiente são convertidas por bactérias, fungos e leveduras a substâncias simples, mineralizadas e redistribuídas através dos ciclos elementares (ciclos do

carbono, do nitrogênio, do enxofre entre outros). Sob condições apropriadas de umidade, temperatura e disponibilidade de oxigênio, a completa assimilação e o desaparecimento de um artigo, sem deixar nenhuma substância tóxica ou resíduos prejudiciais ao meio ambiente, ocorre em intervalos de tempos relativamente curtos (BARBOSA, 1996).

Os polímeros biodegradáveis são úteis em diferentes aplicações na medicina, na agricultura, na área de liberação controlada de drogas e em embalagens. Há três classes de polímeros biodegradáveis: polímeros produzidos por microrganismos (poli(3-hidroxibutirato), por exemplo), polímeros naturais e seus derivados e polímeros sintéticos biodegradáveis. São integrantes desta última classe, os poliésteres de baixo peso molecular, assim como o poli(adipato de etila) e a policaprolactama, e o poli(álcool vinílico), cuja biodegradabilidade advém de sua alta solubilidade em água. Uma vez que os materiais plásticos utilizados atualmente são originários de fontes não-renováveis, tal qual o petróleo, o uso destes recursos pode ser reduzido pela aplicação de biopolímeros, que são substâncias baseadas em monômeros sintetizados pela natureza, como polissacarídeos, polinucleotídeos, lignina, poliisoprenos e alguns poliésteres (SHOGREN, 1993).

Uma das matérias-primas mais promissoras que foram recentemente introduzidas para a produção de plásticos biodegradáveis é o amido termoplástico, TPS (SHOGREN *et al.*, 1993; VAN SOEST, 1996). Os plásticos biodegradáveis à base de amido são utilizados, por exemplo, para confecção de itens descartáveis, além de apresentarem grande potencial para aplicação em matrizes de liberação controlada de medicamentos e pesticidas (MARTINS *et al.*, 1997). O amido é um produto agrícola produzido mundialmente em grande quantidade, apresenta excelente biodegradabilidade e possui um custo de produção muito inferior ao dos polímeros sintéticos tradicionais. Além disso, o uso de plásticos à base de amido representa uma forma de conservação dos recursos petroquímicos, não-renováveis (SHOGREN, 1993).

Trata-se de um carboidrato de reserva do reino vegetal, biossintetizado e estocado pelas plantas na forma de pequenos grânulos semicristalinos insolúveis em água a temperatura ambiente e que consiste de uma mistura de amilose, molécula essencialmente linear, e de amilopectina, com uma estrutura altamente ramificada, ambas contendo apenas unidades de α -D-glicose. Comercialmente, os grânulos de

amido podem ser isolados a partir de cereais como milho, trigo, sorgo e arroz, ou a partir de tubérculos, como mandioca, batata e beterraba. O amido em sua forma nativa não é um material termoplástico verdadeiro. Entretanto, na presença de plastificantes (água, glicerol, sorbitol, entre outros) a altas temperaturas (90-180°C) e sob cisalhamento, o material é fundido e escoado, permitindo, assim, o seu processamento por injeção, extrusão, moldagem etc. e recebendo, portanto, a denominação de amido termoplástico.

No Brasil, as fontes de amido mais comuns são milho, mandioca, batata doce e sorgo, sendo o amido de milho produzido em maior quantidade (Figura 1.1). O amido de babaçu representa uma fonte pouco usual, mas bastante típica da região amazônica. Este tipo de amido, no entanto, contém coloração muito forte e grande quantidade de fibras e proteínas que inviabiliza o seu uso para processamento em grau industrial. Devido às condições climáticas favoráveis, à fertilidade do solo e à disponibilidade de terra em nosso país, o amido apresenta um grande potencial a ser explorado e a sua produção industrial e a de seus derivados pode ser significativamente multiplicada. Apesar de o Brasil ser um dos maiores produtores de amido do mundo, a utilização industrial desta matéria-prima no país ainda é muito pequena quando comparada com outros países, assim como os Estados Unidos, sendo os maiores consumidores as indústrias farmacêuticas, têxteis e de alimentos (CARIOCA *et al.*, 1996). Pela literatura consultada, a utilização do amido, no Brasil, como matéria-prima para a produção de plásticos biodegradáveis é incipiente e ainda está restrita ao âmbito da pesquisa, não havendo registros do seu uso em escala industrial.

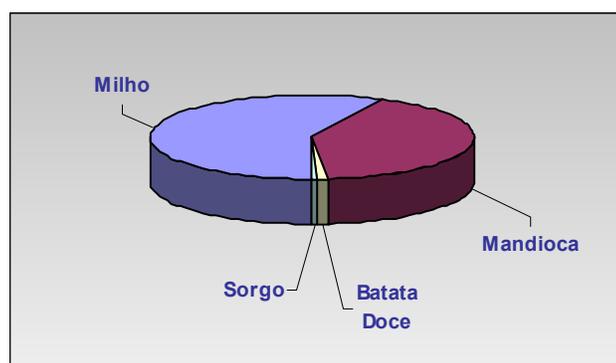


Figura 1.1: Produção das principais fontes de amido no Brasil em 1992 (CARIOCA *et al.*, 1996).

Apesar de seu grande potencial, os plásticos de amido apresentam uma séria limitação tecnológica que advém de sua característica hidrofílica: a sua sensibilidade à água e as mudanças estruturais do material que ocorrem com o tempo denominadas envelhecimento físico (SHOGREN, 1992). Variações do teor de água do material, em função de mudanças da umidade relativa do ar, acarretam alteração da temperatura de transição vítrea (T_g) (SHOGREN, 1993) e/ou recristalização da amilose e da amilopectina (retrogradação) (VAN SOEST *et al.*, 1996b), o que resulta em mudanças indesejáveis das propriedades mecânicas (HULLEMAN *et al.*, 1999) e das propriedades de barreira (RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998) dos filmes de amido. Como os amidos termoplásticos são expostos a diferentes umidades relativas do ar durante sua estocagem e seu uso, acarretando variações no teor de água, torna-se necessário o desenvolvimento de um plástico de amido menos sensível à água ou de um método para proteger o filme de amido contra o contato com a água.

A literatura descreve algumas possibilidades para contornar este problema:

- ◆ Modificação química do amido nativo ou desestruturado, no intuito de eliminar o grande número de grupamentos hidroxílicos livres através de reações de esterificação e silanização, por exemplo. A dificuldade nestes casos reside em desenvolver métodos que controlem o grau de substituição dos produtos, de forma que as propriedades de biodegradação do material não sejam completamente perdidas, uma vez que a biodegradabilidade do material advém de sua alta solubilidade em água, decorrente da presença de um grande número de hidroxilas livres.

- ◆ Utilização de amido granular em pequenas concentrações como carga em composições de polímeros sintéticos (SHOGREN *et al.*, 1993) ou uso de misturas de amido desestruturado e polímeros convencionais (REHM *et al.*, 1989; GRIGAT *et al.*, 2001). O grande problema é que estas composições não são completamente biodegradáveis, uma vez que apenas o amido é digerido pelos fungos e bactérias. O consumo microbiano do amido acarreta um aumento de porosidade, formação de vazios e perda da integridade da matriz sintética. Assim, o polímero sintético remanescente, representando, às vezes, até 95% do material total, desintegra-se em pequenos fragmentos, mas ainda constitui uma fonte de poluição para o meio ambiente (BARBOSA, 1996).

- ◆ Mistura de amido desestruturado com outros polímeros naturais menos hidrofílicos, como por exemplo, proteínas (SEUNG-TAIK & JAY-LIN, 1993), celulose e derivados (TOMKA, 1994). Esta alternativa apresenta algumas desvantagens. No caso da mistura do amido com proteína, o produto resultante não apresenta grande viabilidade econômica, uma vez que as proteínas são matérias-primas de custo elevado. Em relação a produtos de amido e derivados de celulose, sabe-se que a celulose é muito cristalina, fato que dificulta o seu processamento.
- ◆ Recobrimento dos filmes à base de amido com outros polímeros biodegradáveis menos hidrofílicos (SHOGREN & LAWTON, 1998; HAAS *et al.*, 1994) utilizando as técnicas de deposição convencionais. Estes processos, no entanto, envolvem diversas etapas, nem sempre se observa boa adesão entre o recobrimento e o filme de amido e, geralmente, são detectados resíduos de solvente na superfície dos produtos.
- ◆ Recobrimento dos plásticos à base de amido através da técnica de deposição de um recobrimento fino obtido por polimerização por plasma.

Com base nesta última alternativa, a modificação da superfície do amido termoplástico através do tratamento com gases orgânicos e inorgânicos ou da deposição de um filme fino utilizando a tecnologia de plasma apresenta-se como uma estratégia em potencial. As técnicas de plasma frio podem ser utilizadas para gerar camadas protetoras (resistência à abrasão, dureza da superfície, resistência ao calor etc.) nas superfícies poliméricas, criando ao mesmo tempo novas propriedades superficiais como inércia química, biocompatibilidade etc. A deposição de filmes finos por plasma frio apresenta inúmeras vantagens: quase todos os componentes químicos voláteis podem ser utilizados como monômeros, o processo de recobrimento ocorre em apenas uma etapa de reação, são necessárias somente pequenas quantidades do monômero para dar início ao processo e o método não é energeticamente intenso (SARMADI *et al.*, 1995).

Hidrocarbonetos, tais como metano, etano, eteno, acetileno e benzeno, são largamente utilizados na geração de filmes de carbono amorfo hidrogenado polimerizados por plasma (α -C:H). Estes filmes apresentam propriedades físicas superiores relacionadas à microdureza, índice de refração e impermeabilidade. Além

disso, como o recobrimento contém apenas carbono e hidrogênio, eles não acarretam problemas do ponto de vista ambiental. Plasmas de gases inorgânicos e de monômeros contendo flúor são utilizados para incorporar átomos de flúor na superfície do polímero a fim de produzir materiais hidrofóbicos (CHAN *et al.*, 1996). Nas últimas décadas, tem havido um interesse crescente na utilização de substratos poliméricos recobertos com filmes finos de SiO_x em produtos industriais para a área médica e para embalagens de alimentos, devido, principalmente, a sua transparência, à possibilidade de reciclagem e à redução substancial da permeabilidade de vapor de água e oxigênio (BEHNISCH *et al.*, 1998; ERLAT *et al.*, 1999).

Dentro os métodos de caracterização empregados para o estudo de polímeros, a microscopia de força atômica (AFM – *atomic force microscopy*) ocupa uma posição de destaque. Comparando a técnica de AFM com as microscopias eletrônicas convencionais para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, pode-se enumerar como principais vantagens sua maior resolução, o fato de não necessitar de métodos específicos de preparação da amostra e de permitir observar a superfície de materiais orgânicos macios sem os danos normalmente causados pelo feixe de elétrons utilizado nas técnicas convencionais ou mesmo pela metalização da superfície. Com a técnica de AFM, é possível trabalhar em ambientes evacuados, em atmosfera normal e em líquidos. Além da obtenção de imagens topográficas, pode-se também analisar diferentes propriedades da superfície através do emprego de agulhas específicas. Para isto, técnicas de contraste de fase, monitoração de contraste de condutividade térmica, forças elétricas, forças magnéticas podem ser utilizadas como recursos da técnica de AFM.

Em todos os materiais mantidos em ar, ocorre a adsorção de uma fina camada de vapor de água na superfície. A espessura desta camada de água varia de acordo com a umidade relativa do ar e com a energia superficial do material. Como era de se esperar, em substratos hidrofílicos a camada de água é mais espessa. As forças interfaciais geradas entre a camada de umidade adsorvida e a superfície da amostra podem ser quantificadas através da microscopia de força atômica (AFM) por intermédio das curvas de força por distância. De acordo com a intensidade destas forças adesivas interfaciais é possível distinguir entre um material hidrofílico e outro hidrofóbico.

O presente trabalho de tese teve como objetivos centrais a obtenção e a caracterização de filmes biodegradáveis à base de amido de milho com reduzida sensibilidade à água, no intuito de ampliar a utilização industrial do amido termoplástico, por exemplo, no setor de artigos descartáveis, como filmes moldados para sacos e sacolas, sacos para lixo, filmes para cobertura temporária de plantas, etiquetas etc. A fim de que as modificações introduzidas no material pudessem ser comparadas e melhor analisadas, este trabalho de tese foi dividido em duas etapas principais. A primeira fase foi dedicada ao estudo das características microestruturais dos filmes de amido de milho obtidos por vazamento. Na etapa seguinte, os filmes de amido foram recobertos pela tecnologia de plasma frio, utilizando hidrocarbonetos como gases precursores e estes novos materiais foram caracterizados.

A técnica de vazamento foi empregada devido à facilidade de processamento em escala de laboratório e, principalmente, como o processo envolvia a evaporação do solvente através de uma da superfície livre, os filmes obtidos apresentavam esta superfície com características morfológicas resultantes exclusivamente da acomodação das moléculas do material em contato com o ambiente, sem apresentar, portanto, marcas de moldes ou linhas de extrusão. Embora não seja o processo mais utilizado industrialmente, algumas resinas termofixas e alguns termoplásticos são processados por vazamento para a produção de embalagens (ŠTEPEK & DUCHÁCEK, 1987).

Este trabalho foi estruturado da seguinte forma:

- ◆ O capítulo 2 está reservado à descrição do estado da arte relativo ao tema de tese. Neste capítulo são descritas as propriedades do amido nativo e dos plásticos de amido e são abordados alguns aspectos das técnicas de polimerização por plasma, ressaltando os parâmetros que influenciam o processo e os recentes avanços nesta área. Além disto, neste capítulo também será apresentada uma visão geral da utilização do microscópio de força atômica e técnicas correlatas para a análise de polímeros, em especial de grãos e filmes de amido.
- ◆ O capítulo 3 introduz os procedimentos experimentais adotados para a produção dos filmes de amido de milho termoplástico e para a polimerização por plasma, além dos métodos analíticos utilizados para caracterização dos filmes recobertos ou não.

- ◆ No capítulo 4, os resultados obtidos são apresentados e os dados experimentais analisados, fazendo um paralelo entre os fenômenos observados e as informações contidas na literatura.
- ◆ Por fim, o capítulo 5 apresenta as principais conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Amido Nativo

O amido nativo constitui a principal forma de reserva energética nos vegetais. Apresenta-se na forma de pequenos grânulos com tamanhos variando entre 0,5 e 175 μm . Os grãos de amido podem ser isolados de raízes, tubérculos, folhas, sementes, frutos e pólen. Entretanto, as principais fontes comerciais são milho, batata, trigo, mandioca, aveia, cevada, ervilha, sorgo, arroz, araruta etc. Dependendo da fonte, o amido possui propriedades distintas, devido a diferenças no tamanho, distribuição, forma, composição e cristalização de seus grânulos. A Figura 2.1 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura de grãos de amido de milho nativo. O amido de milho apresenta grânulos poligonais com uma distribuição numérica de partículas de 2-27 μm , em equivalência ao diâmetro esférico, e com um pico próximo a 13 μm (TESTER *et al.*, 1994).

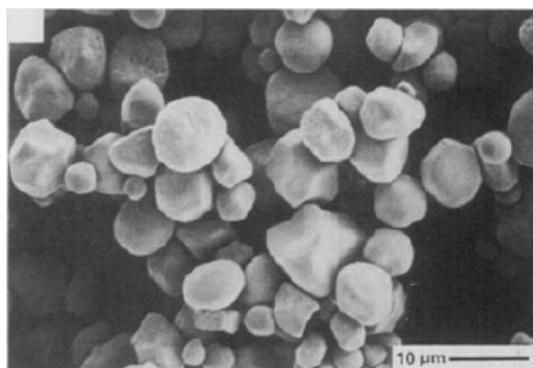


Figura 2.1: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura de grãos de amido de milho nativo (TESTER *et al.*, 1994).

Como os demais carboidratos naturais, assim como o glicogênio e a celulose, o amido é um polissacarídeo formado apenas por unidades glicosídicas. Os grãos de amido são constituídos por duas moléculas distintas, amilose e amilopectina, ambas contendo somente unidades de α -D-glicose. A amilose é uma molécula linear ou

levemente ramificada (BULÉON *et al.*, 1998) com peso molecular em torno de 10^5 a 10^6 , unidas por ligações glicosídicas do tipo α -(1→4). Devido à sua linearidade, mobilidade e à presença dos grupos hidroxila, as moléculas de amilose tendem a orientar-se de modo paralelo, aproximando as suas cadeias a uma distância suficiente para permitir a formação de pontes de hidrogênio entre os grupos hidroxílicos das macromoléculas adjacentes (GLASS, 1996). (Figura 2.2a).

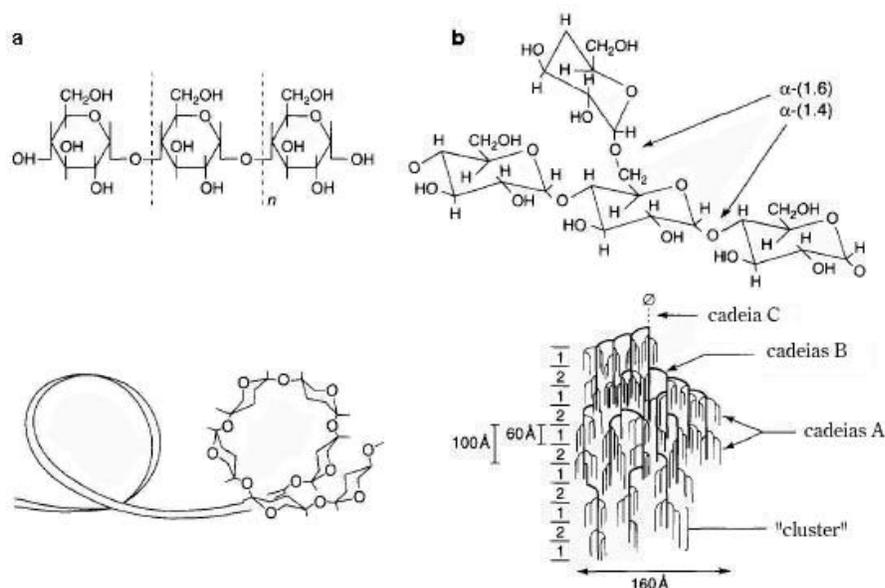


Figura 2.2: (a) Estrutura da amilose e uma representação esquemática de uma hélice simples de amilose. (b) Estrutura da amilopectina e uma representação esquemática das regiões cristalinas (*clusters*) (VAN SOEST & VLIEGENTHART, 1997).

A amilopectina é um polissacarídeo altamente ramificado, com peso molecular na faixa de 10^7 - 10^9 , composto por centenas de resíduos α -D-glicopiranosídicos unidos por ligações do tipo (1→4) e contendo 5-6% de ligações do tipo α -(1→6) nos pontos de ramificação, que ocorrem a cada 25-30 unidades de glicose (Figura 2.2b). A organização básica das cadeias pode ser descrita com base no modelo de *clusters* e em termos de cadeias A, B e C (BULÉON *et al.*, 1998, VAN SOEST, 1996). Desta forma, cerca de 80-90% das cadeias laterais pequenas A (com número médio de grau de polimerização $DP_n = 17$) são arranjadas em *clusters*. As ramificações A são unidas por meio de ligações glicosídicas a seus grupos redutores potenciais no carbono C_6 de um resíduo de glicose até uma cadeia interna (B). Tais cadeias são mais longas

($DP_n = 60$) e apresentam um comprimento médio de cadeia de 20-23 unidades entre dois "clusters" sucessivos. As cadeias simples C carregam outras cadeias como ramificações, mas contêm apenas um resíduo terminal redutor. O tamanho e a natureza ramificada da amilopectina reduzem a mobilidade do polímero e interfere na sua tendência em tornar-se orientado o suficiente para permitir níveis significativos de pontes de hidrogênio. Como resultado, as soluções de amilopectina são caracterizadas pela sua transparência, estabilidade e alta viscosidade.

O amido de milho nativo é uma mistura de aproximadamente 28% de amilose e 72% de amilopectina. Quando o amido de milho contém um alto teor de amilose (50-70%) é denominado amido com alto teor de amilose (*amilomaize*). Este tipo de amido é biossintetizado por uma variedade genética diferente, a qual é deficiente em algumas enzimas responsáveis pelas ramificações das moléculas. Embora sua estrutura não tenha sido completamente determinada, supõe-se que os amidos com alto teor de amilose sejam constituídos por uma pequena fração (10-20%) de amilose de baixo peso molecular (aproximadamente, 30.000), uma proporção elevada (50%) de amilose "intermediária" ou ramificada, contendo uma média de seis cadeias de amilose de baixo peso molecular por molécula, e moléculas remanescentes de amilopectina de baixo peso molecular (SHOGREN & JASBERG, 1994). Outras espécies de plantas mutantes produzem amido com alto teor de amilopectina (amido ceroso - *waxymaize*). Nestes casos, a concentração de amilose está abaixo de 1%. Estas diferenças resultam em propriedades substancialmente distintas quanto ao processamento destes materiais.

Além da amilose e da amilopectina, diversos outros componentes associados ao amido estão presentes em menor quantidade. Estes podem ser agrupados em três categorias:

- ◆ Componentes internos, como lipídeos e fosfatos, onde os lipídeos representam a fração mais importante. Nos amidos de cereal, assim como amidos de milho e trigo, o teor de lipídeos é de aproximadamente 0,8%, sendo predominantemente fosfolipídeos ou ácidos graxos livres. No amido de batata, estão presentes grupos fosfato carregados negativamente. A maior parte destes grupos é esterificada em resíduos de glicose nas moléculas de amilopectina;

- ◆ Material particulado composto principalmente por fragmentos de parede celular;
- ◆ Componentes superficiais que podem ser removidos por meio de procedimentos de extração. Este grupo engloba proteínas, enzimas, aminoácidos e ácidos nucleicos. Em amidos de cereais, o teor de proteína está na faixa de 0,1- 0,5%.

O amido apresenta um elevado grau de organização supramolecular no interior dos grãos. Quando os grãos de amido nativo são observados em microscópio de luz polarizada, observa-se uma cruz escura característica da birrefringência do material (cruz de Malta), indicando que os grãos podem ser considerados como esferocristais distorcidos. O sinal de birrefringência é positivo em relação ao raio do esferocristal, sugerindo que a orientação média das cadeias poliméricas seja radial (BULÉON *et al.*, 1998). Utilizando outras técnicas de microscopia, foi comprovado que as moléculas de amilose e amilopectina estão arranjadas radialmente com seus eixos moleculares, alinhados perpendicularmente a estruturas na forma de anéis crescentes e à superfície do grão (BAKER *et al.*, 2001).

A estrutura interna dos grãos de amido é formada por anéis crescentes amorfos e semicristalinos com espessura de 120–400 nm, dispostos alternadamente (FRENCH, 1984). Os resultados experimentais obtidos a partir de estudos sobre os anéis amorfos são pouco conclusivos. Por outro lado, verificou-se que os anéis semicristalinos são compostos por lamelas cristalinas e amorfas intercaladas. Acredita-se que as lamelas cristalinas sejam formadas pelas hélices duplas ordenadas das cadeias laterais das moléculas de amilopectina (cadeias A e parte exterior das cadeias B, Figura 2.2), enquanto que a amilose e os pontos de ramificações das cadeias de amilopectina formariam as regiões amorfas dos grânulos (JENKINS *et al.*, 1993). Com o aprimoramento das técnicas de microscopia, bem como das técnicas de preparação das amostras, há evidências de que exista um nível de organização intermediário entre as lamelas e os anéis crescentes (GALLANT *et al.*, 1997). Ao invés de se estenderem continuamente ao longo do anel, as lamelas de amilopectina organizam-se em pequenas estruturas esféricas denominadas por *blocklets*, com diâmetros entre 20 e 500 nm, dependendo da fonte do amido e de sua localização dentro do grão. Estudos de amido de trigo utilizando microscopia eletrônica de varredura (GALLANT *et al.*, 1997) mostraram *blocklets* com dimensões de aproximadamente 25 nm nas

cascas semicristalinas e blocos maiores (80-120 nm) nas camadas cristalinas mais duras. O amido de batata apresentou blocos bem maiores (200-500 nm).

Os grânulos de amido nativo apresentam três tipos de estruturas cristalinas principais denominadas A, B e C. Estas estruturas diferem-se pela densidade de empacotamento das hélices simples ou duplas e pelo teor de água. As redes cristalinas dos tipos A e B consistem de estruturas de hélices duplas hexagonais. A diferença entre as duas cristalinidades reside na densidade de empacotamento das hélices duplas no interior da célula unitária. A estrutura do tipo B é descrita como uma associação de hélices com uma coluna de água presente no centro do arranjo, enquanto que na cristalinidade do tipo A, esta coluna de água é substituída por uma hélice dupla. A quantidade de água incorporada na rede cristalina é estimada em 0,1 e 0,25 g por grama de amido seco para as formas A e B, respectivamente (VAN SOEST *et al.*, 1996c). As estruturas do tipo A são geralmente encontradas em cereais, enquanto que os tubérculos apresentam as estruturas do tipo B. A estrutura do tipo C é considerada como uma estrutura intermediária entre as do tipo A e B, sendo encontrada em amido de ervilha, por exemplo.

Um outro tipo menos comum de cristalinidade pertence ao grupo das estruturas do tipo V (do alemão "*Verkleisterung*", significando gelatinização), provêm da precipitação de complexos de amilose e ácidos graxos ou monoglicerídeos, que aparecem após a gelatinização do amido. No precipitado cristalino, a amilose assume uma conformação de hélice simples. Este tipo de cristalinidade é raramente detectada em grânulos nativos, embora estudos por RMN no estado sólido tenham provado a presença de complexos de lipídeos e amilose amorfa em amidos nativos de milho, arroz e aveia (BULÉON *et al.*, 1998). Comparada com as redes do tipo A e B, as estruturas do tipo V apresentam uma cavidade relativamente maior, a qual contém o composto complexado (VAN SOEST *et al.*, 1996c). Um outro arranjo cristalino pertencente a este grupo que pode ser observado é a do tipo V_A . Esta rede cristalina apresenta hélices de amilose mais contraídas e contém menos água do que a do tipo V_H . Também são conhecidas outras formas intermediárias entre a estrutura hidratada V_H e a estrutura anidra V_A , provavelmente devido às diferenças de hidratação da célula unitária.

A Figura 2.3 mostra os padrões de difração de raios-X característicos dos amidos de milho (tipo A), de batata (tipo B) e de ervilha (tipo C) e da amilose cristalizada (tipo V_H). A abundância relativa dos arranjos cristalinos depende da razão

amilose:amilopectina, da massa molecular, do grau de ramificação, da distância entre as ramificações da cadeia de amilopectina e da fonte de amido.

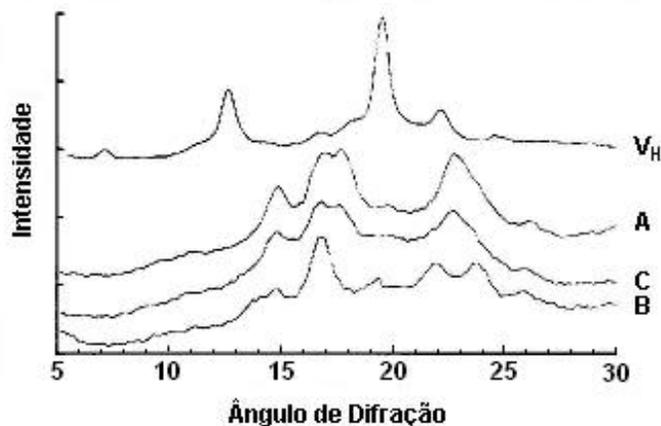


Figura 2.3: Difratogramas de raios-X de amidos de milho, batata e de ervilha e da amilose cristalizada. As posições dos picos são características das cristalinidades dos tipos A, B, C e V_H, respectivamente (VAN SOEST & VLIEGENTHART, 1997).

2.2 Plásticos de Amido

Devido aos problemas causados pela quantidade crescente de rejeitos sólidos lançados no meio ambiente, a biodegradabilidade tornou-se uma característica útil para os plásticos. Desta forma, inúmeros materiais plásticos à base de amido vêm sendo pesquisados e desenvolvidos nas últimas décadas.

Na década de 70, grãos de amido foram incorporados, como carga, em plásticos convencionais, a fim de aumentar a fragmentação e degradabilidade dos materiais sintéticos. Como grãos inteiros de amido eram utilizados, o teor de amido adicionado era limitado a aproximadamente 10%, em peso (SHOGREN *et al.*, 1993). Com base nesta tecnologia, foram comercializados filmes de polietileno reforçados com grão de amido e misturados com pró-oxidantes para utilização em embalagens de ovos, sacolas e coberturas de sementeiras. Devido ao aditivo, estes produtos são desintegrados em alguns meses através de biodeterioração em exposição ao ambiente ao invés de serem mineralizados a CO₂ e H₂O.

No mesmo período, começaram a ser estudados sistemas amido-plástico, no qual a estrutura do grão de amido era totalmente rompida e misturada com polímeros sintéticos e copolímeros (utilizados para compatibilizar os polímeros sintéticos hidrofóbicos com o amido hidrofílico). Nesta segunda geração de materiais plásticos de amido, o biopolímero forma uma fase polimérica contínua e enovelada ao invés de se apresentar meramente como uma carga particulada. Para a obtenção deste material, denominado amido termoplástico (TPS) ou amido plastificado, o amido granular é desestruturado por gelatinização e em seguida, misturado a uma quantidade adequada de aditivos, de forma a possibilitar a fusão do mesmo abaixo de sua temperatura de decomposição ($T_d \approx 160-180^\circ\text{C}$) ou, então, os grãos de amido são processados por meio de técnicas convencionais utilizadas para plásticos sintéticos, assim como vazamento, extrusão, moldagem por compressão, moldagem por injeção e moldagem por sopro, na presença de aditivos.

Diversos polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos e copolímeros são utilizados nestas formulações, assim como polietileno de baixa densidade (PSOMIADOU *et al.*, 1997), policaprolactona (AVEROUS *et al.*, 2000), álcool polivinílico (CHEN *et al.*, 1997), copolímero de etileno-ácido acrílico (BIKIARIS *et al.*, 1997) entre outros. Estes materiais plásticos podem ser obtidos com até 50% em peso de amido sem o comprometimento significativo das propriedades mecânicas dos polímeros sintéticos (BASTIOLI, 1998).

Os resultados obtidos em termos de cinética de biodegradação, propriedades mecânicas e sensibilidade reduzida à umidade tornaram os materiais obtidos por meio de combinações do amido termoplástico com álcool vinílico e com poliésteres alifáticos adequados para a produção em escala industrial, principalmente visando aplicações em espumas e filmes. Em 1996, o volume de vendas destes materiais biodegradáveis foi de 12.000 toneladas (BASTIOLI, 1998). Os principais produtores são: Novamont Spa., com a marca registrada Master-Bi®, Enpac (*joint venture* com a DuPont) e National Starch. Atualmente, são comercializados três tipos de resinas Master-Bi®: (i) resinas da classe V, que contêm mais de 85% de amido e são utilizadas principalmente como substituto da espuma de poliestireno expandido (Isopor®); (ii) resinas da classe Z, consistindo de 50% de policaprolactona, amido e outros aditivos, são adequadas para produtos obtidos por sopro, assim como sacolas de compostagem; (iii) resinas da classe A contêm amido, copolímeros de álcool vinílico e

outros aditivos e são empregadas principalmente para moldagem por injeção de partes rígidas, como, por exemplo, para a produção de canetas (FANG & HANNA, 2001).

Os produtos pertencentes à primeira e à segunda geração de materiais plásticos à base de amido não são completamente biodegradáveis, uma vez que apenas o amido é digerido pelos fungos e bactérias. O consumo microbiano do amido acarreta um aumento de porosidade, formação de vazios e perda da integridade da matriz sintética. Assim, o polímero sintético remanescente, representando, às vezes, até 95% do material total, desintegra-se em pequenos fragmentos, mas ainda constitui uma fonte de poluição para o meio ambiente. Desta forma, tem sido crescente o interesse no desenvolvimento de plásticos totalmente biodegradáveis, ou seja, materiais termoplásticos à base de amido substancialmente puro misturados a aditivos também biodegradáveis (SHOGREN, 1992; LOURDIN *et al.*, 1995; RINDLAV *et al.*, 1997; FRINGANT *et al.*, 1998).

2.2.1 Propriedades do Amido

A gelatinização, fusão, gelificação e retrogradação são importantes propriedades que estão diretamente relacionadas ao processamento do amido nativo. Estes fenômenos serão descritos em detalhe nos itens a seguir.

Gelatinização

Os grãos de amido são insolúveis em água fria e na maioria dos solventes orgânicos. Entretanto, quando aquecidos na presença de água acima de uma determinada temperatura, os grãos incham e se rompem. Desta forma, a suspensão de amido, inicialmente fina e opaca, torna-se, em um determinado ponto, viscosa, semi-opaca e, então, transparente. A temperatura onde ocorrem estas modificações drásticas é denominada temperatura de gelatinização do amido, T(G). A gelatinização é, portanto, definida como o colapso das ordenações moleculares dentro do grão de amido com concomitantes mudanças irreversíveis nas propriedades, assim como inchamento do grão, fusão cristalina, perda de birrefringência, modificação do padrão de difração de raios-X, desenvolvimento de viscosidade e solubilização do amido (JAROWENKO, 1971; VAN SOEST, 1996).

Quando o amido granular é suspenso em água a temperatura ambiente, ocorre a absorção reversível de uma pequena quantidade de água e os grãos incham levemente. Com o aquecimento acima da T(G), a água penetra nas regiões amorfas dos grãos e o inchamento irreversível é acompanhado pela perda da ordenação e da semicristalinidade dos grãos e pela liberação da amilose na solução. A ruptura das regiões cristalinas é seguida pelo desenovelamento das hélices duplas até que a estrutura esferulítica granular seja parcial ou totalmente destruída. Durante o processo, quase não ocorre degradação molecular ou despolimerização devido às condições de baixo cisalhamento utilizadas (VAN SOEST *et al.*, 1996a; JENKINS & DONALD, 1998). Durante o inchamento dos grânulos, o aumento da viscosidade das suspensões de amido é resultado da liberação de amilose e da presença de grânulos colapsados que permanecem insolúveis. Estes grânulos residuais, denominados fantasmas, são compostos principalmente por moléculas de amilopectina e vêm sendo objeto de vários estudos (FANNON & BEMILLER, 1992; DEREK *et al.*, 1992; ATKIN *et al.*, 1998a; ATKIN *et al.*, 1998b). Estas estruturas podem ser utilizadas para caracterizar a completa gelatinização dos grânulos de amido (MATHEW & DUFRESNE, 2002). No entanto, foi verificado que alguns tipos de amido, assim como os obtidos do milho e da aveia, não formam fantasmas (OBANNI & BEMILLER, 1992).

Os processos de gelatinização de dispersões de amido de milho a 5 g/l foram estudados por SOUZA *et al.* (2000), utilizando um microscópio ótico com luz polarizada e luz natural (Figura 2.4a e 2.4b, respectivamente). A 25°C, observou-se, sob luz polarizada (Figura 2.4a), a presença da cruzes de Malta, que evidenciam a semicristalinidade dos grânulos. O aumento da temperatura de 40 a 60°C provocou uma maior absorção de água pelos grânulos, tornando-os mais inchados (Figura 2.4c e Figura 2.4d). A 75°C, os grânulos de amido tornaram-se excessivamente inchados e cerca de 70% deles estavam rompidos (Figura 2.4e). Além disso, a observação do material sob luz polarizada mostrou a ausência de birrefringência, resultante da perda da ordenação molecular previamente existente. Esta temperatura, então, foi considerada como a temperatura de gelatinização do amido de milho naquelas condições.

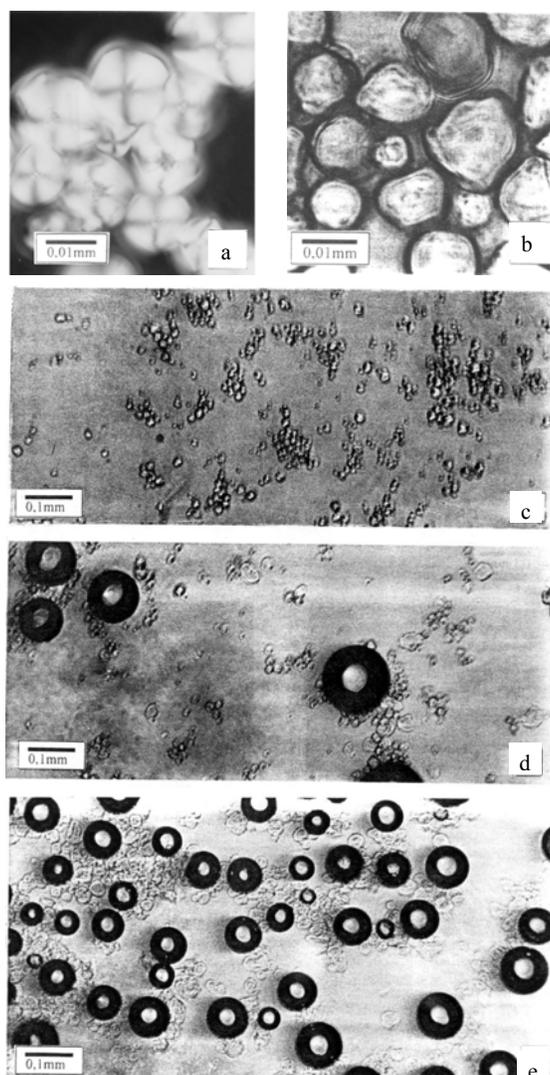


Figura 2.4: Micrografias de dispersões aquosas de amido de milho 5 g/l a 25°C, com aumento de 100 vezes sob (a) luz polarizada e (b) luz natural, e com aumento de 10 vezes utilizando luz natural a (c) 40°C, (d) 60°C e (e) 75°C (SOUZA *et al.*, 2000).

A temperatura de gelatinização depende, entre outros fatores, do tipo e da concentração do amido, do teor de umidade e da taxa de cisalhamento durante o aquecimento (VAN SOEST, 1996). Por exemplo, quando o amido de milho é aquecido sob agitação relativamente rápida (200 rpm), a gelatinização é acelerada devido à maior taxa de transferência de calor e à redução pronunciada da viscosidade, comparando-se com a agitação a 100 rpm (JAROWENKO, 1971).

Outro fator que influencia a temperatura de gelatinização dos grãos de amido é a presença de açúcares e polióis. Em geral, estas substâncias provocam um aumento na T(G) e este efeito torna-se mais pronunciado quanto maior o número de grupamentos hidroxila por molécula. Supõe-se que o aumento da temperatura de gelatinização ocorra devido à diminuição da atividade da água e de sua fração volumétrica (EVANS & HAISMAN, 1982). Outro autor (VAN SOEST, 1996) propôs que este comportamento ocorra devido à forte interação entre as moléculas de amido e as moléculas do soluto adsorvidas. Em outras palavras, açúcares e polióis agem como agentes reticulantes, estabilizando a estrutura supramolecular dos grânulos. Recentemente, PERRY & DONALD (2002) concluíram que as variações na temperatura de gelatinização não seriam causadas por interações específicas amido-soluto ou amido-água, mas por variações inespecíficas nas propriedades cinéticas e termodinâmicas que afetariam a habilidade de inchamento do grânulo. Desta forma, a adição de um soluto não-aquoso reduziria o nível de plastificação do solvente nas regiões amorfas dos anéis crescentes e, conseqüentemente, seria necessário um nível mais elevado de energia térmica para que o grânulo de amido inchasse e começasse a gelatinizar.

Fusão

Quando os grânulos de amido são misturados com pequenas quantidades de água durante o aquecimento, ocorre a fusão de seus grânulos. O processo de fusão pode ser descrito como o inchamento dos grãos devido à absorção das moléculas de água, seguido pela fusão dos domínios cristalinos e das estruturas helicoidais, à medida que se observa a perda da ordenação de curto alcance, ou seja, entre segmentos vizinhos (SOUZA, 1999). Em sistemas com teores intermediários de água, pode-se observar a ocorrência dos processos de gelatinização e de fusão, sendo que a fusão ocorre sempre a uma temperatura superior à temperatura de gelatinização (SHOGREN, 1992).

Gelificação

Quando se submete ao resfriamento a pasta viscoelástica amorfa resultante da gelatinização do amido, verifica-se aumento de turbidez, viscosidade e rigidez (módulo de cisalhamento), com a formação de um gel opaco. O processo de gelificação do amido está associado à formação de uma rede tridimensional intermolecular constituída principalmente por moléculas de amilose, que ocorre durante o

resfriamento de suspensões quentes (GIDLEY, 1989). Esta estrutura termossensível é reforçada por grânulos inchados gelatinizados (fantasmas), contendo principalmente amilopectina. O estágio inicial da gelificação do amido é dominado pela gelificação da amilose solubilizada, resultando em uma separação de fases. Esta etapa é seguida por uma cristalização mais lenta, que, presumivelmente, ocorre na fase rica em polímero. Provavelmente, ocorre co-precipitação e co-cristalização da amilose com a amilopectina dentro do grão, o que acarreta o aumento da rigidez dos grânulos, aumentando, conseqüentemente, o reforço da matriz de amilose (MILES *et al.*, 1985; MORRIS, 1990). O fenômeno de gelificação ocorre com altas concentrações de amido (VAN SOEST, 1996).

A resistência do gel depende principalmente da concentração e do tamanho das moléculas de amilose e das moléculas no interior dos fantasmas. O amido de milho forma um gel rígido, enquanto que os amidos de batata, tapioca e sorgo apresentam uma tendência menor a formar géis, provavelmente devido ao fato de que a porção de amilose destes últimos amidos possui um peso molecular mais elevado, além de ser ligeiramente ramificada (JAROWENKO, 1971). De acordo com MORRIS (1990), a interação entre os fantasmas e as moléculas dispersas e o volume ocupados pelos fantasmas também influenciariam as propriedades funcionais dos géis.

YURYEV *et al.* (1995) estudaram a estrutura e as propriedades dos géis de amido de ervilha em função do teor de água. Foi observado que com baixo teor de água (15-40%), os géis formados eram monofásicos e a gelificação era governada principalmente pelas interações intermoleculares. Enquanto que para géis com teor de água maior que 70%, os géis eram bifásicos e o processo de gelificação era determinado pela imiscibilidade da amilose e da amilopectina. Os autores sugeriram que uma das razões da miscibilidade da amilose e da amilopectina em sistemas com baixo teor de água poderia ser explicada pelo fato de que em soluções poliméricas concentradas, o número de conformações possíveis para as macromoléculas diminui e as cadeias macromoleculares ocorrem como novos aleatórios, possibilitando, assim, que as interações intra- e intermoleculares sejam as mesmas, mesmo entre moléculas de tipos diferentes, como a amilose linear e a amilopectina ramificada.

Retrogradação

O fenômeno de retrogradação ocorre durante a armazenagem do material e corresponde à insolubilização irreversível e gradual de dispersões aquosas obtidas pela gelatinização de amido ou de um derivado do amido com a formação de um precipitado ou gel. Segundo VAN SOEST (1996), a retrogradação pode ser entendida como um processo onde, acima da temperatura de transição vítrea (T_g), o amido amorfo ou o amido com baixo grau de ordenação, independente do teor de água, começa a se reassociar em um estado mais ordenado. Este fenômeno inclui a formação de hélices duplas ou simples (ordenações de curto alcance), gelificação, formação de entrelaçamentos ou zonas de junção e cristalização de agregados de estruturas helicoidais resultantes. A retrogradação do amido é caracterizada pelo aumento gradual no teor de cristalinidade do tipo B (Figura 2.3) com o tempo, acompanhado por mudanças drásticas em seu comportamento mecânico, principalmente aumento do módulo de tração, aumento da tensão máxima de ruptura e diminuição considerável do alongamento máximo do material (SHOGREN 1992; VAN SOEST *et al.*, 1996b; FORSSELL *et al.*, 1999).

A retrogradação da amilose e da amilopectina ocorrem de acordo com processos cinéticos diferentes. No entanto, algumas etapas da retrogradação, assim como interações das cadeias, formação de hélices duplas, cristalização e formação de redes interconectadas, são comuns às duas moléculas (PUTAUX *et al.*, 2000). A gelificação e a retrogradação da amilose são rápidas, envolvendo a formação de hélices, agregação do tipo hélice-hélice e formação de arranjos cristalinos de hélices duplas, cuja fusão ocorre na região de 140-180°C. Por outro lado, a retrogradação da amilopectina é lenta e altamente dependente da concentração de amido e da temperatura de armazenagem. Cristais do tipo B compostos por duplas hélices são formados pelas cadeias laterais curtas. Os cristalitos da amilopectina retrogradada fundem-se entre 45 e 60°C (MILESS *et al.*, 1985; VAN SOEST, 1996).

A conversão do amido em material termoplástico conduz à perda da organização natural dos polímeros do amido devido à gelatinização ou à fusão dos grânulos. No entanto, dependendo do tipo e das condições de processamento, da quantidade de plastificantes utilizados e das condições de armazenagem (temperatura, umidade relativa do ar, etc.), após o processamento, as moléculas de amilose e de amilopectina

recristalizam-se em diferentes arranjos cristalinos. Nos amidos termoplásticos, podem ser distinguidas dois tipos de cristalinidade (VAN SOEST, 1996):

- ◆ Cristalinidade residual → relacionada à cristalinidade nativa dos tipos A, B ou C causada pela fusão incompleta do amido durante o processamento;
- ◆ Cristalinidade induzida pelo processamento → relacionada à rápida recristalização da amilose em estruturas de hélice simples do tipo V_H , V_A e E_H .

No caso de plásticos de amido plastificados por glicerol, os arranjos cristalinos do tipo V são formadas pela cristalização da amilose em cristais de hélice simples. Esta cristalização ocorre devido à complexação com lipídeos originários do grânulo de amido ou, mais provavelmente, com o glicerol adicionado durante o processamento com o plastificante. A estrutura E_H é mais estável a baixo teor de umidade e é transformada em V_H por meio da elevação do teor de água do material. A diferença entre as duas morfologias está no arranjo das hélices simples na rede cristalina. Por isso, a mudança de E_H para V_H é geralmente sugerida mais como uma mudança polimórfica do que como um aumento de cristalinidade (VAN SOEST *et al.*, 1996c). Durante o envelhecimento, o teor total de V_H e E_H permanece constante e praticamente igual ao verificado no material recém processado (FORSELL *et al.*, 1999). A Figura 2.5 mostra o exemplo de uma transição E_H para V_H devido ao tempo de armazenagem e o aumento do teor de água no plástico de amido.

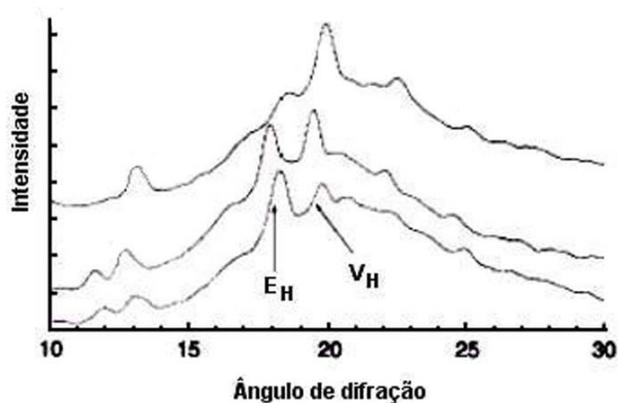


Figura 2.5: Difratograma de raios-X: a transição E_H para V_H (os picos mais característicos são indicados por setas) devido ao tempo de armazenagem e o aumento do teor de água de plásticos de amido. O tempo e o teor de água aumentam de baixo para cima (VAN SOEST, 1996).

Muitas substâncias tendem a retardar a retrogradação como pentosanas, lipídeos e açúcares. Os lipídeos, por exemplo, formam complexos inclusos com a amilose, retardando ou impedindo a agregação destas moléculas. A taxa de retrogradação depende também da concentração de amilose, do seu tamanho molecular, da concentração dos íons de hidrogênio e da temperatura (VAN SOEST, 1996). Qualquer tratamento ou introdução de um grupo substituinte que iniba a associação e alinhamento das moléculas de amido reduzirá a retrogradação e a sinérese (JAROWENKO, 1971).

2.2.2 Plastificação dos Filmes

As propriedades dos plásticos de amido dependem do tipo e da concentração dos plastificantes utilizados, uma vez que a temperatura de transição vítrea (T_g) destes materiais é regulada pelo teor de plastificante. A transição vítrea é um fenômeno importante do estado amorfo que corresponde à faixa de temperatura onde o polímero passa do estado vítreo para o estado borrachoso.

No caso de um polímero semicristalino sendo aquecido a partir de temperaturas baixas, muito menores do que a T_g , inicialmente, o movimento das moléculas de suas regiões amorfas é muito pequeno e os segmentos de cadeia encontram-se congelados em posições fixas. À medida que a temperatura aumenta, a amplitude das vibrações também aumenta e gera tensões nas forças de ligação intermoleculares secundárias. Na temperatura de transição vítrea (T_g), uma grande fração de segmentos de cadeia adquire energia suficiente para romper estas ligações intermoleculares e promover a movimentação rotacional e translacional das cadeias laterais, finais de cadeia e *loops* de cadeia com grandes amplitudes. Estes movimentos fornecem um mecanismo importante para absorção de energia e conferem, deste modo, tenacidade ao material.

De uma forma geral, a adição de plastificantes diminui as interações entre os segmentos de cadeia e reduzem a energia total envolvida nestas interações, o que possibilita o seu rompimento com temperaturas mais baixas. No caso do amido, com baixa concentração de plastificante, o comportamento vítreo do material não é afetado e o filme de amido mantém-se rígido. Com aumento do teor de plastificante, as forças de interação entre as cadeias poliméricas decrescem e a mobilidade das cadeias aumenta, tornando o plástico de amido flexível e borrachoso. Como as interações

entre o amido e as moléculas de plastificante são fortes, o material é tenaz. Com concentrações muito altas de plastificante, o material torna-se macio devido à pequena interação entre as moléculas de amido na fase amorfa, resultando em um comportamento semelhante a uma pasta ou gel (VAN SOEST & VLIEGENTHART, 1997). O glicerol, por exemplo, aumenta a tenacidade e a resistência dos filmes devido a ligações de ponte de hidrogênio com o amido (LOURDIN *et al.*, 1997).

LOURDIN *et al.* (1997) analisaram o comportamento de filmes de amido de batata obtidos por vazamento e plastificados com várias concentrações de diferentes componentes. Na Figura 2.6, é apresentado um exemplo do efeito do glicerol na temperatura de transição vítrea de filmes de amido de batata obtidos por vazamento em função do teor de água dos filmes. Este trabalho demonstra que a eficiência dos plastificantes está relacionada com a capacidade de formar interações favoráveis com o amido. Dentre os plastificantes testados, o único caso desfavorável foi do diacetato de glicerila, que apresentou separação de fase (fase rica em amido e outra, pobre em amido) marcante mesmo com pequenas concentrações do plastificante. Este comportamento foi atribuído à deficiência de grupamentos polares do composto. Para o glicerol e o sorbitol, a separação de fases não foi aparente, mas os autores acreditam que possa ocorrer com alto teor de plastificante (> 27% para o glicerol). Por meio de estudos termomecânicos, FORSELL *et al.* (1997) demonstraram que ocorre separação de fases apenas para sistemas glicerol-água-amido de centeio com teor elevado de glicerol (29-39%).

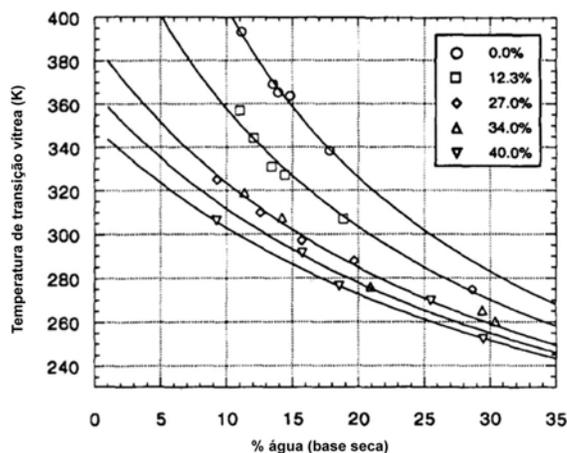


Figura 2.6: Variações na temperatura de transição vítrea em função do teor de água de filmes de amido plastificados com diferentes concentrações de glicerol (LOURDIN *et al.*, 1997)

A plastificação do amido de milho pela água pode ser conferida na Tabela 2.1, que mostra a variação do teor de água absorvido do ambiente e, conseqüentemente, da temperatura de transição vítrea (T_g) de filmes de amido de milho, quando equilibrados a diferentes umidades relativa do ar (SHOGREN, 1993). A água age como plastificante, aumentando a mobilidade das moléculas e, assim, diminuindo a T_g do amido.

Tabela 2.1: Teor de umidade e temperaturas de transição vítrea (T_g) de amido de milho sem plastificante a várias condições ambientais (SHOGREN, 1993).

Umidade Relativa do Ar (%)	Teor de Umidade (% p/p)	T_g (°C)
10	4	-
20	7	140
50	11	95
80	18	53
90	24	18

A baixos teores de umidade relativa do ar (< 20%), os filmes de amido são quebradiços como resultado, principalmente, da perda do plastificante (água) por evaporação (SHOGREN, 1992). Em umidades relativas do ar acima de 50%, o aumento do teor de água dos filmes, decorrente do aumento da umidade do ambiente, diminui a T_g , fornecendo ao amido mobilidade suficiente para se rearranjar em uma forma cristalina. O aumento das ligações cruzadas físicas originárias da formação e da cristalização de hélices duplas intermoleculares de amilose e amilopectina resulta em uma rede reforçada. De forma análoga aos polímeros sintéticos, o aumento da cristalinidade acarreta o aumento do módulo de Young e o decréscimo do alongamento de ruptura do material, tornando os filmes mais frágeis e menos dúcteis (FORSSELL *et al.*, 1999). Com umidade do ar acima de 90%, uma subseqüente cristalização intramolecular da amilopectina resulta em regiões cristalinas maiores induzindo à tensão interna, que, por sua vez, enfraquece a rede da amilopectina e da amilose parcialmente cristalizada. A tensão interna aumentada nas regiões de amilopectina altamente cristalizada pode acarretar a formação de trincas no material e até a sua fratura espontânea (VAN SOEST *et al.*, 1996b). Um caso extremo é a perda da rigidez dos filmes de amido termoplástico quando molhados.

2.2.3 Envelhecimento dos Filmes de Amido

Conforme mencionado anteriormente, a grande limitação para o uso comercial do amido termoplástico é a perda das propriedades mecânicas e de barreira com o tempo devido ao envelhecimento físico (mudanças estruturais do material em função do tempo) e à retrogradação, que são causados pelas mudanças no teor de água, quando o material é exposto a vários teores de umidade durante a armazenagem ou durante o seu uso (VAN SOEST, 1996; VAN SOEST & KNOOREN, 1997). A grande sensibilidade à umidade dificulta a utilização dos filmes de amido em ambientes onde a umidade é muito alta ou muito baixa (SHOGREN, 1993). Além disso, como as modificações nas propriedades do amido ocorrem em função do tempo, elas podem ser observadas mesmo quando a armazenagem é feita com umidade relativa do ar e temperatura controladas (FORSSELL *et al.*, 1999).

A nível molecular, uma série de mudanças estruturais ocorrem durante a armazenagem acima da T_g . Primeiramente, ocorre a formação de hélices duplas e agregados de hélices duplas (ordenação de curto alcance) e, em seguida, ocorre a formação e crescimento dos cristais (ordenação de longo alcance). A amilose rapidamente se cristaliza, formando uma matriz molecularmente ordenada, podendo atuar como núcleo semeador para a amilopectina, acelerando a agregação e a cristalização destas moléculas (VAN SOEST & VLIEGENTHART, 1997). No caso de géis de amido com alto teor de amilopectina, ocorre ainda uma outra etapa que envolve a separação de fase da água (sinérese). O início desta etapa é função do teor de glicerol utilizado, podendo variar de 288 a 610 h com o teor do plastificante entre 0 e 20% (VAN SOEST, 1996). Caso a temperatura na qual o amido foi armazenado seja menor do que a T_g , o material desenvolverá apenas fenômenos de relaxação molecular com o envelhecimento, sem haver recristalização.

O envelhecimento de filmes de amido de aveia e centeio preparados por extrusão e plastificados com água e glicerol foi detectado sob a forma de aumento na tensão de ruptura e um decréscimo no alongamento de ruptura durante a armazenagem e foi atribuído à cristalização e/ou reorientação das moléculas de amilopectina na estrutura cristalina do tipo B (FORSSELL *et al.*, 1999). O fato de que as moléculas de amilopectina desempenham papel principal no processo de envelhecimento está de acordo com os resultados de SHOGREN & JASBERG (1994), que mostraram que as propriedades mecânicas de filmes de amido com alto teor de amilose obtidos por

extrusão foram bem menos sensíveis ao envelhecimento físico do que os filmes de amido de milho regular. HULLEMMAN e colaboradores (1999) estudaram filmes moldados de amido de batata plastificados com glicerol e afirmaram que a quantidade total de cristalinidade do tipo B nos filmes de amidos deveria ser considerada como o somatório da cristalinidade residual da amilopectina, da recristalização da amilose e da amilopectina e da co-cristalização parcial destas moléculas, sendo fortemente dependente das condições de processamento aplicadas.

Durante a obtenção de filmes por vazamento, a retrogradação e a cristalização são influenciadas pelas condições de armazenagem e de processamento, assim como, tempo e temperatura de secagem, e pela composição (fonte de amido, teor de lipídeos etc.). RINDLAV *et al.* (1997) estudaram filmes de amido de batata obtidos pelo processo de vazamento utilizando diferentes temperaturas e umidade relativa do ar durante a secagem. Observou-se que o teor de água total dos filmes aumentou com o aumento da cristalinidade do tipo B. Os filmes formados a altas temperaturas (50-60°C) eram quase amorfos. Enquanto que naqueles formados a 20°C, a cristalinidade final foi fortemente dependente do tempo requerido para a secagem, ou seja, do tempo que os filmes ficaram em contato com a água. A cristalinidade foi maior em filmes secos em ambientes com umidade elevada.

Além de caracterizar as propriedades mecânicas de polímeros amorfos e semicristalinos (item 2.2.2), a temperatura de transição vítrea (T_g) também controla as taxas de diferentes processos cinéticos tais como recristalização e envelhecimento físico (FORSSELL *et al.*, 1997).

Dados da literatura (VAN SOEST, 1996) mostram que a taxa de cristalização do amido termoplástico aumenta com o teor de água. Por outro lado, o glicerol reduz a taxa de cristalização, quando o teor de água é mantido constante, devido às interações glicerol-amido e à redução da mobilidade do amido e estabilização das moléculas de água. Entretanto como o glicerol é higroscópico, o teor de água absorvido pelo filme normalmente aumenta, diminuindo, assim, a T_g e aumentando a taxa de recristalização (VAN SOEST & VLIEGENTHART, 1997). No caso de filmes de amido de centeio plastificados com glicerol e baixos teores de água (< 20%), a cristalização das moléculas de amilopectina foi inibida ou retardada pelo glicerol (FORSSELL *et al.*, 1997).

2.3 Polimerização por Plasma

2.3.1 Aspectos Gerais

Há vários anos, a modificação de superfícies poliméricas por plasma vem sendo objeto de intensa pesquisa na área acadêmica e na área industrial. O plasma pode ser definido em um aspecto mais amplo como uma coleção de espécies carregadas e neutras, sendo constituído por elétrons, íons positivos, íons negativos, radicais, átomos e moléculas. No plasma, a temperatura média dos elétrons varia de 1-10 eV, a densidade eletrônica varia de 10^9 a 10^{12} cm⁻³ e o grau de ionização, de 10^{-6} a 3×10^{-1} (CHAN *et al.*, 1996).

O plasma criado por descarga elétrica luminescente é denominado por plasma frio ("*cold plasma*"). Neste tipo de plasma, a temperatura dos elétrons é bastante elevada, enquanto que as demais espécies atômicas e moleculares do plasma e o substrato sólido permanecem a uma temperatura próxima à ambiente, aproximadamente 300 K ou 0,025 eV (WERTHEIMER *et al.*, 1996; DENES *et al.*, 1997). Desta forma, a técnica de plasma frio é adequada para a modificação de substâncias orgânicas, e materiais termossensíveis, assim como semicondutores e plásticos, uma vez que níveis elevados de energia podem induzir reações de decomposição destes materiais.

Por meio da utilização da tecnologia de plasma, é possível modificar as propriedades da camada superficial sem alterar as propriedades do volume do material, uma vez que a profundidade de modificação é da ordem de centenas de ângstrons. Os efeitos do plasma variam de acordo com os parâmetros de processo, mas são sempre resultantes de uma combinação de fatores: modificação química da superfície e da energia superficial, formação de reticulações, remoção da camada de contaminantes e ablação ou microerosão (aumento de rugosidade da superfície) (O'KELL *et al.*, 1995). Por meio destas reações induzidas pelo plasma, muitas propriedades poliméricas de superfície, assim como reflexão ótica, adesão, coeficiente de atrito, energia superficial (molhabilidade e hidrofobicidade), permeabilidade e biocompatibilidade, podem ser modificadas (CHAN *et al.*, 1996).

No laboratório, o plasma pode ser criado de vários modos, tais como por combustão, calor intenso ($T > 10^4$ K), descarga elétrica, reações nucleares controladas etc. Como o plasma perde energia para o ambiente principalmente devido à radiação e

condução pelas paredes, uma forma de manutenção do estado de plasma por longos períodos de tempo é a aplicação de uma descarga elétrica (YASUDA, 1981). Três itens são essenciais ao processo de obtenção e manutenção do plasma (VIDAURRE, 2001):

- ◆ Uma fonte externa de energia ionizante, a fim de que átomos e moléculas, em estado gasoso, alcancem o estado de plasma. No presente trabalho, foi utilizado um gerador de radiofrequência (rf) com suprimento de energia elétrica ao plasma via acoplamento capacitivo;
- ◆ Um sistema de vácuo para manter o plasma, visto que, em geral, este estado não se mantém à pressão atmosférica. No entanto, recentemente, OKAZAKI *et al.* (1993) conseguiram estabilizar plasmas de argônio, oxigênio, ar e nitrogênio a pressão atmosférica utilizando uma fonte de 50 Hz;
- ◆ Uma câmara de reação.

Em geral, durante a formação do plasma os elétrons livres do gás parcialmente ionizado recebem energia do campo elétrico imposto. Esta energia é perdida por meio de colisões com as moléculas neutras do gás, gerando novas espécies quimicamente ativas, incluindo átomos, íons e radicais livres (WARD *et al.*, 1978).

A natureza do gás e do substrato, os parâmetros do processo (potência, pressão, tempo de reação, fluxo de gás etc.) e as condições do reator (tipo e geometria do reator, temperatura das paredes do reator e do substrato, posição geométrica do substrato em relação aos eletrodos etc.) influenciam no tipo de modificação que um plasma pode provocar na superfície do substrato (SARMADI *et al.*, 1995; VIDAURRE, 2001). Em geral, as interações entre plasmas gasosos e substratos poliméricos envolvem as seguintes reações (CHAN *et al.*, 1996; WERTHEIMER *et al.*, 1996):

- ◆ Reações de radicais → A geração de radicais livres pode ser decorrente da abstração de hidrogênio ou de outros elementos da cadeia polimérica e/ou da cisão destas cadeias;

- ◆ Implantação de átomos → A reação direta entre o plasma e o polímero permite a incorporação de grupos funcionais ao substrato por meio da recombinação entre os radicais gerados no plasma e na superfície do polímero;
- ◆ Ablação ou erosão (*etching*) → degradação da superfície do substrato por meio da remoção de átomos ou grupos funcionais sob a forma de produtos voláteis por meio de reações químicas e erosão química da superfície;
- ◆ Deposição de filmes finos → formação de um filme fino inorgânico ou orgânico na superfície do polímero, envolvendo reações entre as espécies da fase gasosa, entre as espécies do plasma e da superfície e entre as espécies da superfície. Quando a estrutura química do gás (monômero), ou parte dela, é utilizada na construção de blocos para o crescimento de macromoléculas na superfície do substrato, o plasma é dito polimerizável. Quase todos os compostos orgânico, que podem ser introduzidos no sistema reacional sob a forma de vapor, são considerados formadores de polímero sob influência de um plasma (VIDAURRE, 2001). Neste caso, o processo é denominado polimerização por plasma ou deposição de polímero por plasma.

Utilizando um plasma polimerizável, podem ocorrer simultaneamente dois tipos de reações de polimerização: polimerização induzida por plasma e polimerização em estado de plasma (deposição ou polimerização por plasma). No primeiro caso, trata-se de uma polimerização via radical livre convencional induzida por um tratamento com plasma (SHI, 1996). Os radicais livres que se formam sobre a superfície de polímeros expostos ao plasma podem ser utilizados para iniciar a polimerização de grafitação de polímeros contendo estruturas polimerizáveis (ligações duplas ou triplas, estruturas cíclicas etc.) sobre a superfície do substrato por meio da adição direta de monômeros ou pela formação de peróxido, seguido de aquecimento na presença de monômero (CHAN *et al.*, 1996)

Na polimerização em estado de plasma, também denominada de polimerização em descarga luminescente, um lado do substrato é exposto a um plasma criado a partir de um gás ou de um vapor orgânico durante um tempo suficiente para recobrir o material com uma camada fina e densa de polímero. A polimerização ocorre em um plasma contendo espécies com energia suficiente para quebrar qualquer ligação química.

Desta forma, qualquer composto orgânico, inclusive aqueles que não possuem estruturas polimerizáveis, podem ser utilizados (CHAN *et al.*, 1996). Esta tecnologia produz filmes delgados, na faixa de 10 a 1000 ângstrons, com características únicas.

A seguir, algumas características dos filmes depositados por plasma:

- ◆ A composição química e a natureza das ligações internas dos polímeros obtidos por plasma são substancialmente diferentes dos polímeros convencionais produzidos com os mesmos monômeros. Os filmes poliméricos depositados são geralmente materiais amorfos e reticulados, não possuem unidades repetitivas distinguíveis e podem apresentar ligações insaturadas (SHI, 1996).

- ◆ De uma forma geral, os filmes poliméricos depositados não refletem nem quantitativa nem qualitativamente a composição do monômero precursor devido à fragmentação dos monômeros e ao fato de que as camadas poliméricas depositadas estarem sujeitas à contínua modificação estrutural induzida pelo plasma, devido ao bombardeamento das espécies ativas na descarga (elétrons, íons, espécies metaestáveis, fótons) e aos processos de recombinação (ramificações, reticulação etc.) iniciados pelos centros iônicos associados às estruturas da fase condensada fisicamente incorporadas às camadas depositadas (SARMADI *et al.*, 1995). Este fenômeno geralmente leva a uma mistura de diferentes espécies com uma grande variedade de distribuição molecular, dificultando, assim, a caracterização estrutural do filme depositado.

- ◆ As propriedades físicas e químicas do polímero depositado por plasma dependem não só da natureza química do monômero, como acontece com os polímeros convencionais, como também das condições de deposição, do tipo de reator utilizado e da localização do substrato dentro do reator (VIDAURRE, 2001).

De acordo com YASUDA (1981), a polimerização por descarga luminescente corresponde a um mecanismo competitivo entre a ablação, devido à emissão de fótons e à erosão por reações químicas, e a formação do polímero que depende das

condições do processo e da sensibilidade ao plasma dos elementos envolvidos, ou seja, tendência de fragmentação dos materiais quando colocados em contato com o plasma. Desta forma, a ação do plasma também pode afetar a superfície do material nos primeiros instantes da deposição. As espécies energéticas podem quebrar ligações no substrato com possibilidade de evolução de produtos gasosos, assim como o hidrogênio, e pode ocorrer o aparecimento de sítios de radicais livres que contribuem para formar ligações covalentes entre o filme em crescimento e o substrato.

2.3.2 Exemplos da Utilização da Tecnologia de Plasma Aplicada a Substratos Poliméricos

Plasma de compostos organo-silícios (SiO_x)

Alguns autores descrevem métodos para deposição de filmes finos por plasma frio sobre materiais lignocelulósicos utilizando compostos organo-silícios (SiO_x) como precursores, no intuito de melhorar a resistência à água dos substratos. Os compostos organo-silícios podem ser utilizados para a obtenção de superfícies tipo inorgânica, devido à presença de estruturas contendo ligações cruzadas de Si-O-Si.

DENES *et al.* (1997) demonstraram que reações de hidrofobização de superfícies podem ser conduzidas em produtos de papel ou compósitos naturais lignocelulósicos por meio da polimerização por plasma de hexametil-dissiloxano (HMDSO) sobre o substrato. Verificou-se experimentalmente que 30 segundos de tratamento foram suficientes para reduzir de 50 para 10% a taxa de absorção de água pelo papel de filtro do tipo Whitman-1.

MAHLBERG *et al.* (1998) utilizaram a polimerização por plasma como alternativa para tentar contornar os problemas de adesão entre materiais lignocelulósicos (polar) e polipropileno (apolar). Para tal, uma chapa folheada de bétula foi modificada com plasma de hexametil-dissiloxano no intuito de que a camada hidrofóbica formada na superfície auxiliasse a compatibilidade com o polipropileno. O processo de deposição ocorreu em um reator de placas paralelas. Quando a pressão base dentro da câmara estava em 40 a 43 mTorr, o monômero de HMDSO foi introduzido no sistema. A pressão do monômero foi de 200 mTorr e a potência utilizada para criar o plasma foi

de 200 W. Os resultados mostraram que com 5 minutos de deposição houve um aumento significativo do valor do ângulo de contato do material em relação à água de 60° para 95-135°. Estudos com microscopia de força atômica mostraram que a camada polimérica depositada era extremamente fina e acompanhou a topografia do substrato. Apesar da diminuição da hidrofiliçidade, o pré-tratamento com HMDSO não melhorou a adesão entre o filme de polipropileno e a chapa de bétula.

Plasma de hidrocarbonetos

A tecnologia de deposição por descarga luminescente em atmosfera de hidrocarbonetos gasosos é utilizada para deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) com propriedades diversas. Dependendo das condições de deposição, do tipo de reator e da natureza do gás, os recobrimentos gerados podem apresentar propriedades intermediárias entre diamante, grafite e polímeros (SCHWARZ-SELINGER *et al.*, 1999). Neste trabalho, as condições de baixa energia utilizadas levaram à formação de filmes tipo polímero (VASQUEZ-BORUCKI, 1999). Desta forma, seguindo a nomenclatura utilizada por JACOB (1998), os recobrimentos produzidos por esta tese serão denominados apenas por filmes de carbono hidrogenado (C:H), embora estes filmes macios também sejam amorfos e a sigla a-C:H será empregada quando houver referência a estes recobrimentos de uma forma genérica.

Os recobrimentos de a-C:H conferem proteção contra corrosão e risco, constituem barreira de difusão a gás, dentre outras propriedades (SARMADI *et al.*, 1995). Devido às suas excelentes propriedades físicas de microdureza, índice de refração ótico e impermeabilidade, filmes obtidos por plasma de hidrocarbonetos, assim como metano, etano, eteno, acetileno e benzeno, também são largamente empregados como recobrimentos resistentes à abrasão e resistentes à permeação de gases inorgânicos e vapor de água (CHAN *et al.*, 1996; VASQUEZ-BORUCKI *et al.*, 2000; VIDAURRE, 2001).

VASQUEZ-BORUCKI *et al.* (2000) utilizaram a polimerização por plasma em atmosfera de metano e acetileno para recobrir membranas de poli(tereftalato de etila) – PET no intuito de criar uma barreira de permeação a gases. O coeficiente de permeabilidade diminuiu 80% para recobrimentos duros, densos e 90% para recobrimentos macios, tipo polímero. Verificou-se que a eficiência da barreira diminuiu

com o aumento da densidade do recobrimento. Este resultado foi atribuído à formação de microfissuras dispersas por toda a superfície do recobrimento. As fissuras foram observadas utilizando potenciais de autopolarização mais altos, em torno de -215 V , e para filmes com espessura de 370 nm .

A técnica de polimerização por plasma foi utilizada para produzir membranas poliméricas compostas para separar a mistura líquida álcool/éter por pervaporação (VIDAURRE, 2001). Três gases orgânicos foram utilizados como precursores para gerar o plasma: metano, 1-buteno e 1,3-butadieno. Filmes produzidos com plasmas de 1,3-butadieno, a baixa energia, $V_b = -120\text{ V}$ (10 W), reduziram a permeabilidade aos gases em mais de 90% . Este fato indicou que houve uma queda na porosidade superficial sem danificação da camada fina depositada. Observações microscópicas e avaliações por permeação de gás mostraram que elevados potenciais de autopolarização danificaram a superfície gerando trincas e defeitos (atribuídas a tensões internas geradas no filme) e, conseqüentemente, comprometendo a capacidade de separação da membrana.

Madeira macia sólida foi recoberta por meio da técnica de polimerização por plasma frio utilizando etileno, acetileno, 1-buteno e vapores de acetato de vinila como gases precursores (MAGALHÃES & SOUZA, 2002). A superfície tornou-se hidrofóbica após o processo, sendo que o filme depositado por plasma de 1-buteno apresentou o maior ângulo de contato, 140° . O filme depositado era altamente reticulado, insolúvel nos solventes mais comuns e mostrava alta aderência à superfícies de vidro. No entanto, não houve alteração na permeabilidade ao vapor de água. Os autores atribuíram este fato à inabilidade dos filmes de a-C:H depositados em recobrirem os orifícios da madeira.

WARD *et al.* (1978) utilizaram plasma de argônio, nitrogênio e ar para tratar celulose de algodão e outros polissacarídeos. Foi verificado que as partículas do plasma penetraram a uma profundidade de $500\text{-}1000\text{ \AA}$ e afetaram apenas as propriedades da superfície dos materiais poliméricos. No entanto, energias do plasma transferidas ao substrato por meio de radiações ópticas criaram radicais livres na superfície do substrato e penetraram no volume do material celulósico. Celulose de algodão foi recoberta em ambiente de plasma de diversos hidrocarbonetos. Utilizando benzeno e estireno misturados com argônio como gases precursores, os materiais recobertos apresentaram uma significativa repelência à água, visto que o aumento de

difusão de uma gota de água pela superfície do algodão aumentou de alguns minutos para 1 hora. Todos os materiais recobertos apresentaram perda de peso. Os autores propuseram que este fato ocorreu devido ao recobrimento ter impedido a reabsorção da água perdida pelo algodão durante a sua exposição ao ambiente de vácuo.

Exposição de amido nativo ou filmes de amido ao plasma

Grãos de amido de nove fontes diferentes foram expostos ao plasma de descarga luminescente gerado em ar (LII *et al.*, 2002). Os experimentos revelaram que a exposição ao plasma a pressão reduzida (10^{-2} Torr) não provocou a secagem total das amostras de amido. No caso dos grãos de amido de milho, a perda de água foi de apenas 6,3% após exposição ao plasma de ar por 30 min. Verificou-se que, após o tratamento, a superfície dos grânulos foi recoberta com um depósito irregular, possivelmente resultante da oxidação do material (proteínas e lipídeos) presentes na superfície. Após o tratamento, houve também uma redução significativa no peso molecular das moléculas do amido de milho, de $8,68 \times 10^7$ para $5,34 \times 10^7$. As moléculas de amilopectina mostraram-se mais resistentes ao plasma do que as moléculas de amilose.

Filmes poliméricos biodegradáveis com espessura em torno de 150 μm obtidos por extrusão de uma mistura de amido de milho e de batata foram recobertos por meio de polimerização por plasma de hexametil-dissilazano (HMDSN) e hexametil-dissiloxano (HMDSO), visando prevenir a ação direta da água (BEHNISH *et al.*, 1998). A fim de aumentar a estabilidade da descarga luminescente, os monômeros foram introduzidos no reator misturados com argônio. Os melhores resultados foram obtidos com filmes recobertos com maior concentração do monômero na mistura com argônio (17% e 11% para HMDSN e HMDSO, respectivamente) e com potência mais elevada (5 W para HMDSN e 2 W para HMDSO). O filme original apresentava ângulo de contato com a água (θ) igual a 62° . Com a deposição de HMDSN e de HMDSO, θ aumentou para 97° e 103° , respectivamente, indicando diminuição da hidrofiliabilidade dos filmes com o recobrimento. A biodegradabilidade das amostras não foi afetada pelo processo de deposição.

JOHANSSON (1997) utilizou a tecnologia de deposição de filmes finos por plasma frio de organo-silícios para recobrir filmes biodegradáveis à base de poli(ácido láctico) e de amido (Master-Bi®), filmes de amido de batata plastificados ou não com glicerol e

filmes de amilose plastificados com glicerol no intuito de melhorar suas propriedades de barreira contra vapor de água e gases. O recobrimento dos filmes foi feito por 1 min com potência variando de 70 W a 150 W. Misturas de hexametil-dissiloxano e oxigênio em diversas proporções foram utilizadas como gases precursores. Observou-se que recobrimentos com 200-500 ângstrons de espessura foram suficientes para obtenção de excelentes propriedades de barreira a vapores e ao oxigênio em filmes de poli(ácido láctico) e amido. O ângulo de contato de avanço medido foi de 95°. No entanto, nas condições de deposição utilizadas, os filmes de amido puro e de amilose não foram substratos adequados para o recobrimento, uma vez que não foi observada nenhuma melhoria nas propriedades de barreira após o processo de deposição. Em alguns casos, a taxa de transmissão de vapor de água aumentou após o recobrimento. De acordo com o autor, o recobrimento rígido e altamente reticulado de SiO_x não foi capaz de expandir-se a fim de recobrir a área superficial expandida do substrato em função da exposição do mesmo à umidade do ambiente.

Com base nestas publicações, é possível concluir que apesar de a celulose assemelhar-se do ponto de vista molecular das moléculas de amido e também apresentar grande hidrofiliçidade, os compostos contendo celulose possuem estrutura fibrosa e compacta, sendo, portanto, mais resistentes em ambiente de plasma do que os artigos à base de amido. Desta forma, a utilização de películas à base de amido como substratos para a deposição de filmes finos por plasma requer alguns cuidados e condições de deposição mais brandas (pressão de base elevada, por exemplo), a fim de não comprometer a integridade estrutural do substrato.

2.4 Microscopia de Força Atômica

O microscópio de força atômica (AFM), desenvolvido por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber em 1986 (BINNIG *et al.*, 1986), foi aplicado pela primeira vez no estudo de polímeros em 1988. Atualmente, esta técnica é bem estabelecida e os estudos em polímeros abrangem desde a simples visualização da morfologia da superfície até o exame mais avançado das características morfológicas, estruturais e moleculares do material em escalas nanométricas.

Neste tipo de microscópio, uma sonda, que consiste de uma agulha fina, geralmente de Si_3N_4 ou de silício, localizada próxima à extremidade de uma haste (de 100 a 200 μm de comprimento), varre a superfície da amostra por intermédio de um sistema de cerâmicas piezoelétricas (Figura 2.7). As mudanças nas interações entre a agulha e a amostra são monitoradas por meio de um sistema ótico, no qual um feixe de laser é refletido da haste sobre um espelho e, em seguida, incide sobre a superfície de um fotodiodo sensível à posição. Durante a varredura, a força entre a agulha e a amostra é mantida constante e as imagens são geradas por meio de um circuito de realimentação entre o sistema ótico e as cerâmicas piezoelétricas (HOWLAND & BENATAR, 1993).

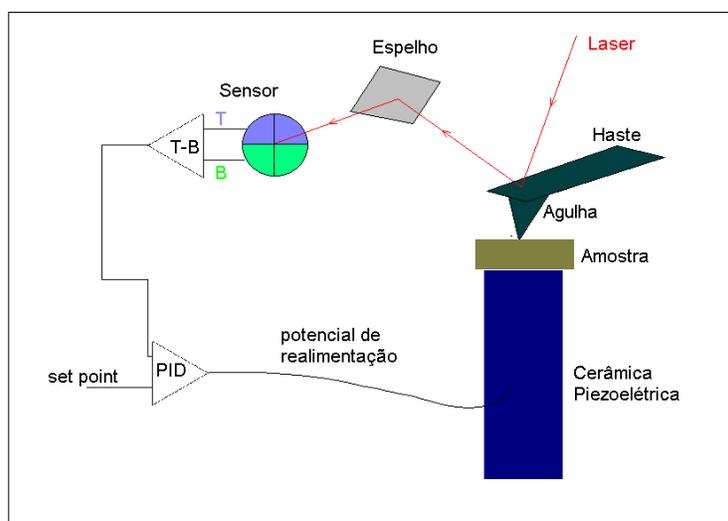


Figura 2.7: Ilustração do princípio de funcionamento do AFM

O AFM é capaz de medir as forças entre a agulha e a amostra, as quais dependem de suas composições, da distância entre elas, da geometria da agulha e de contaminação que houver sobre a superfície da amostra. A Figura 2.8 ilustra de forma simplificada as forças que contribuem para a deflexão da haste em função da distância entre a agulha e amostra. Outras forças como capilar, repulsão, magnética, lateral, dentre outras, também estão envolvidas neste processo.

As forças capilares (ou de menisco) estão presentes nas análises feitas em ar. Em ambiente atmosférico, as superfícies estão sempre cobertas com 10 a 30 monocamadas de gás adsorvido. Esta camada de contaminante é formada por vapor

d'água, hidrocarbonetos, nitrogênio e dióxido de carbono, que é fisiossorvido na superfície ou é mantido nesta posição por um potencial atrativo interatômico de van der Waals. A força de menisco está relacionada com uma alta energia superficial que faz com que a agulha seja aderida quando entra em contato com a superfície, formando uma ponte capilar entre a agulha e a amostra, gerando intensas forças adesivas. Os valores típicos para esta força de adesão em materiais hidrofílicos, como vidro ou mica é da ordem de 10 nN.

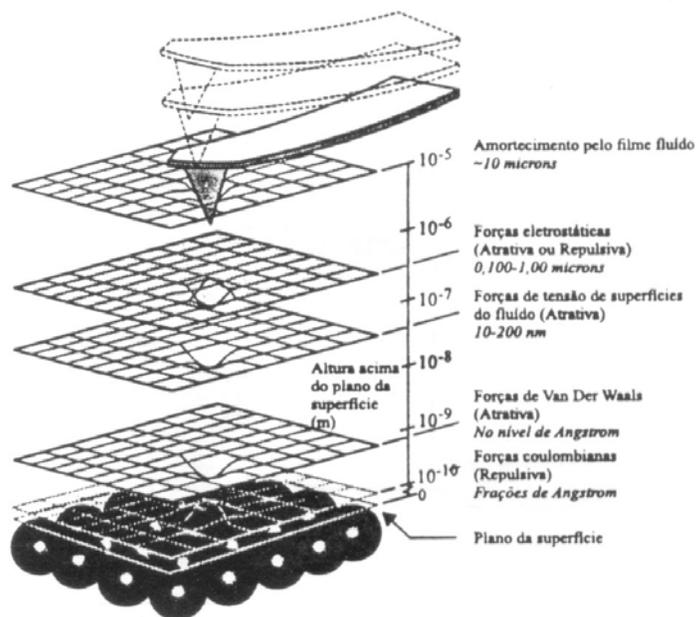


Figura 2.8: Relação de forças que atuam entre a agulha e a amostra em função da distância que as separa (HERRMANN *et al.*, 1997).

A distância agulha-amostra determina o modo de operação do microscópio: modo de contato (modo de detecção dc), modo de não-contato (detecção ac), modo de contato intermitente (*tapping mode*TM), entre outros.

Modo de Contato (detecção dc)

Este é o modo de operação mais básico do AFM. A agulha, conectada a um haste triangular flexível, é colocada em contato mecânico com a amostra e se move sobre sua superfície no plano x-y, mantendo distâncias interatômicas. As imagens podem ser obtidas de duas formas: operando com força constante ou com altura constante. No primeiro modo, a força total aplicada sobre a amostra é mantida constante por meio do monitoramento da deflexão da haste. A haste deflete em resposta à topografia

da amostra e esta informação é utilizada pelo circuito de realimentação para reposicionar a cerâmica piezoeétrica z, de tal forma que a força entre a agulha e a amostra se mantenha constante. A voltagem requerida para o reposicionamento é utilizada como dado na direção z para compor a imagem. Na operação com altura constante, a variação espacial da deflexão da haste na direção z é utilizada diretamente para gerar as informações topográficas da amostra, uma vez que a altura entre a agulha e amostra é fixada durante a varredura.

No modo de contato, as forças repulsivas são contrabalançadas pelas forças capilares, e pela força exercida pela haste, semelhante à de uma mola. A força realizada (F) é calculada multiplicando-se a deflexão da haste (Δz) pela sua constante de mola (K) ($F = -k\Delta z$). Esta técnica tem a vantagem de uma boa resolução lateral (menos do que 1 Å), sendo indicada para o estudo da morfologia da superfície, grau de cristalinidade de polímeros, degradação térmica, mecânica e química. Entretanto, a força normal da agulha sobre a superfície da amostra, as forças de fricção e as forças adesivas são mais intensas neste modo de operação. Há grande probabilidade da agulha danificar a superfície após varreduras sucessivas, especialmente em materiais macios, como polímeros e amostras biológicas, uma vez que as amostras hidratadas são freqüentemente mais macias do que as secas, ou durante a análise de moléculas adsorvidas à superfície de forma não-covalente, ou seja, por meio de interações eletrostáticas, de van der Waals ou hidrofóbicas. Na prática, a agulha de um AFM é capaz de arrancar algumas moléculas da superfície, tendendo a contaminar-se e a produzir perdas de resolução nas imagens geradas.

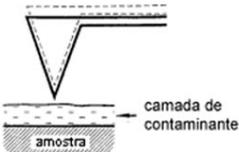
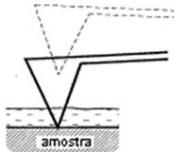
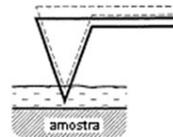
Modo Dinâmico (detecção ac)

Neste modo, a haste oscila na direção z tocando ou não a superfície da amostra, sendo mantida a uma distância de décimos a centésimos de ângstrons. A haste oscila perto de sua freqüência de ressonância por meio de um transdutor piezoeétrico extra localizado em sua base e se enverga na direção da amostra devido à atração por forças de capilaridade da camada de contaminação ou pelas forças de van der Waals quando a amostra está limpa. Ao entrar em contato com a amostra, a agulha vibra com freqüência e amplitude diferentes. A freqüência de ressonância da haste varia com a raiz quadrada de sua constante de mola e varia com o gradiente de força sentido pela haste. Finalmente, o gradiente de força modifica-se em função da distância entre a agulha e a amostra. Assim, as mudanças na freqüência de

ressonância da haste podem ser utilizadas como uma medida de alteração do gradiente de força, que, por sua vez, reflete mudanças no espaçamento agulha-amostra ou na topografia da superfície da amostra. A frequência de ressonância ou a amplitude de vibração da haste são mantidas constantes por meio de um sistema de realimentação que move o transdutor piezoelétrico para cima e para baixo. A movimentação do transdutor é utilizada para gerar dados para o circuito de realimentação. Nas vizinhanças da superfície, as interações fracas podem modificar significativamente a amplitude das oscilações da agulha (amplitude de detecção) e podem levar também a uma mudança de fase (contraste de fase).

Dependendo da amplitude de vibração da agulha e do "set point" utilizado, o sistema pode operar em três modos distintos: modo de não-contato verdadeiro, modo de contato intermitente (Tapping Mode™) e modo de quase-contato. As principais diferenças entre eles, incluindo a relação com a camada de contaminante no caso de análises em ar, é apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Modos dinâmicos do microscópio de força atômica (TOPOMETRIX, 1996).

	 Não-contato verdadeiro	 Contato intermitente	 Quase-contato
Operação			
Amplitude	< 10 nm	> 80 nm	< 10 nm
Set Point	Redução de 20 - 50% da amplitude ou mudança de fase	Redução de 10 - 30% da amplitude	75% de alteração no sinal da fase
PID	Pequeno	Sem sensibilidade	Grande
Constante de força da haste	Médio para alta	Medio para alta	Alta
Método de detecção	Modo de Amplitude ou de Fase	Modo de Amplitude ou de Fase	De preferência: somente modo de Fase
Mecanismo de Operação			
Relativo à Camada de Contaminante	Sobre a camada	Dentro e fora da camada	Permanecendo na camada, próximo à amostra
Relativo à Força de Interação	Atrativa (Gradiente de força positiva)	Repulsiva	Atrativa (Gradiente de força negativa)
Desempenho			
Resolução lateral	Baixo	Alto	Maior em pequenas varreduras

No modo de não-contato verdadeiro, o contato físico agulha-amostra é minimizado e as forças envolvidas são mais fracas do que no modo de contato (principalmente, as forças de interação de longo alcance: van der Waals, eletrostática e força de dipolo magnético, com em torno de 10^{-12} nN). Por isso, é mais utilizado em amostras que são facilmente deformadas ou destruídas pelas forças aplicadas durante o modo contato. Outra vantagem é a diminuição da contaminação da agulha durante a varredura. Por outro lado, a presença da camada de contaminantes pode levar a imagens irreais, uma vez que a imagem obtida será da própria camada de contaminação.

O modo de contato intermitente foi desenvolvido para a aquisição de imagens com alta resolução, sem induzir forças de fricções destrutivas. Neste modo de operação, a haste oscila perpendicularmente à superfície da amostra, com amplitude de dezenas a centenas de nanômetros. Uma vez que o contato da agulha com a amostra é intermitente, ela não exerce força de fricção sobre a amostra e os danos desta força lateral são eliminados. A haste e a agulha são colocadas próximas da amostra até que o deslocamento contínuo e controlado da cerâmica piezoelétrica faça com que a agulha toque levemente a amostra. Quando a agulha se aproxima da amostra, a amplitude de oscilação é reduzida devido à ação de forças repulsivas. Esta redução na amplitude de oscilação, que é proporcional à interação repulsiva, é utilizada para identificar e medir as características da superfície. Como a interação é restrita a uma pequena fração da oscilação, a frequência de oscilação não se modifica. Esta característica difere do modo de não-contato verdadeiro, onde uma força de longo alcance aumenta ou diminui a frequência de oscilação. O fato da haste oscilar em frequências variando de 50 a 500 KHz também contribui para a pequena interação agulha-amostra obtida com o modo de contato intermitente.

A operação em ar, em geral, requer uma haste com uma grande constante de mola (100-200 N/m) e um valor alto para a amplitude de oscilação (50 - 100 nm), a fim de que a haste disponha de uma força de restauração suficiente para evitar a adesão da agulha na superfície devido à formação da ponte de capilaridade.

Contraste de Fase

O contraste de fase representa uma poderosa extensão do AFM no modo dinâmico, uma vez que revela detalhes em escala nanométrica da estrutura superficial da amostra que não são facilmente detectáveis pela imagem topográfica. Como a

imagem de fase ressalta as bordas e não é afetada por grandes diferenças de altura, ela proporciona uma observação clara de características finas da amostra, tais como contornos de grãos, que podem ser ocultados pela topografia rugosa da superfície. Por meio do mapeamento da fase da oscilação da haste durante a varredura, o contraste de fase pode detectar variações na composição, adesão, atrito, viscoelasticidade entre outras propriedades. Aplicações desta técnica incluem identificação de contaminantes, mapeamento dos diferentes componentes em compósitos, diferenciação entre regiões de baixa e alta adesão superficial ou dureza (BABCOCK *et al.*, 1995; SIEDLECKI *et al.*, 1998; PANG *et al.*, 2000).

Sua operação pode ser explicada por meio da Figura 2.9. Conforme mencionado anteriormente, no modo dinâmico, a haste vibra próximo a sua frequência de ressonância com uma amplitude determinada (amplitude livre) antes que a agulha entre em contato periódico com a superfície da amostra. Durante a varredura, a amplitude de oscilação, que é menor do que a amplitude livre, é utilizada como sinal de realimentação pelo controlador eletrônico. A variação da topografia da superfície altera a amplitude de oscilação da haste. O contraste de topografia é, então, gerado pelo movimento vertical da cerâmica piezoelétrica, que se move a fim de manter a amplitude de oscilação preestabelecida. A imagem de contraste de fase é gerada por meio do monitoramento das diferenças de fase entre as oscilações da haste e do sinal padrão, que excita o cristal piezoelétrico durante o modo de contato intermitente. As respostas viscoelásticas e o aumento da adesão da agulha na região de maior área de contato contribuem muito mais para o mecanismo de contraste de fase do que o comportamento elástico da superfície (TSUKRUK, 1997; PANG *et al.*, 2000).

ANDRADE *et al.* (2002a) compararam as informações obtidas por meio das imagens topográficas e de contraste de fase, relacionando-as a diversas propriedades locais das microfibrilas de quitina nativa do camarão *Xiphopenaeus kroyeri* (Figura 2.10). A imagem de contraste de fase (Figura 2.10a) mostrou detalhes das bordas e o aspecto dos feixes de microfibrilas foram observados muito mais claramente do que na imagem de topografia (Figura 2.10b). Alguns feixes mostraram-se contínuos na imagem topográfica, mas nódulos de diferentes tamanhos foram observados na imagem de contraste de fase. Neste caso, o contraste de fase não ocorreu apenas devido às características topográficas da superfície, mas devido às propriedades locais diferentes no feixe fragmentado decorrente do processo de ecdíase.

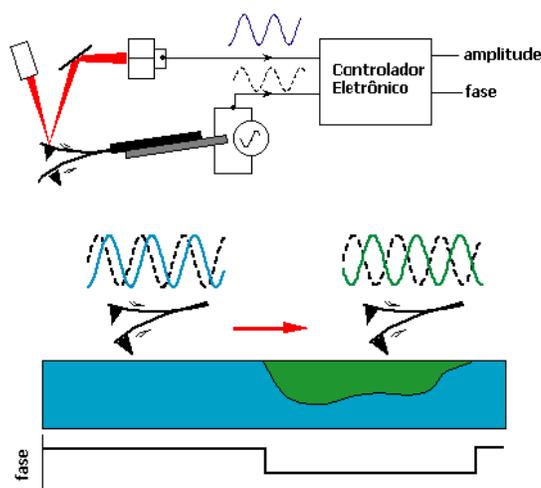


Figura 2.9: Diagrama esquemático mostrando a imagem de contraste de fase no modo de contato intermitente do AFM (BABCOCK *et al.*, 1995)

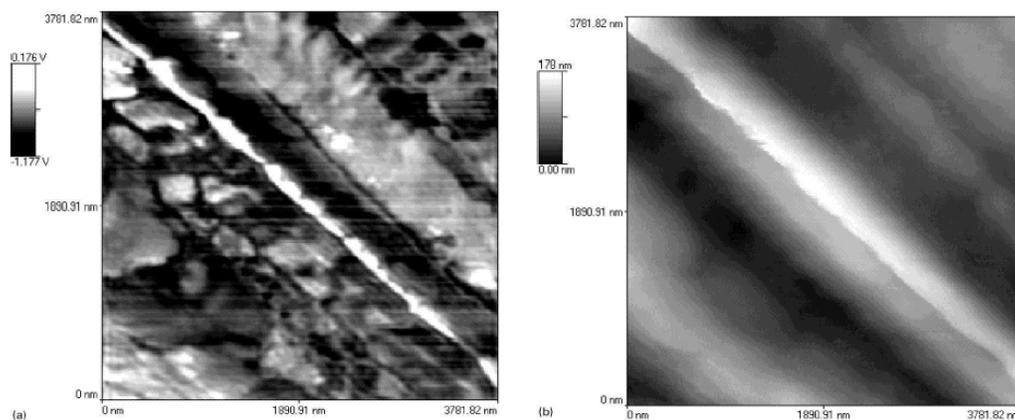


Figura 2.10: Imagem de AFM de feixes de microfibrilas em processo de ecdíase (a) contraste de fase e (b) topografia (ANDRADE *et al.*, 2002a).

Microscopia de Força de Atrito

A técnica conhecida como microscopia de força lateral (LFM – *lateral force microscopy*) ou microscopia de força de atrito (FFM – *friction force microscopy*) é uma modificação do modo de contato. LFM mede as deflexões laterais da haste originárias de forças paralelas ao plano da superfície da amostra. As torções da haste podem ser causadas por inúmeros fatores independentes, assim como inclinação local natural da

superfície e degraus laterais, movimento de *stick-slip* ou formação de sulcos na superfície de amostras macias decorrente da tensão de cisalhamento provocada pela agulha. Quando LFM é utilizado em conjunto com o modo de topografia, pode revelar variações nas propriedades físicas e químicas locais e aumentar o contraste nas bordas. Desta forma, esta técnica é freqüentemente utilizada como informação complementar para a interpretação das imagens, além de obviamente viabilizar estudos de tribologia (efeitos de contato) com o uso do AFM (TOPOMETRIX, 1996).

2.4.1 Medidas de Força por distância

Por meio das curvas de força por distância (Figura 2.11), é possível obter informações quantitativas sobre interações superficiais em qualquer tipo de amostra e em qualquer ambiente utilizando o AFM. As curvas são adquiridas com alta resolução lateral (25 nm) e vertical (0,1 ângstrons).

Há dois modos principais de aquisição das curvas de força por distância. No primeiro, denominado modo estático, as medidas de força são feitas por meio do registro da deflexão da extremidade livre da haste, enquanto a outra parte (fixa) é movimentada na direção da amostra e, em seguida, retraída. A força sentida pela agulha é calculada multiplicando-se a deflexão da haste pela sua constante de mola. No caso dos equipamentos a serem utilizados durante os trabalhos de tese, essas informações de força são dadas pelo próprio software utilizado na captura e análise das imagens. Já no modo de não-contato, a haste é vibrada por um transdutor piezoelétrico extra enquanto a amostra é aproximada e afastada e a amplitude ou a freqüência de ressonância das oscilações da haste são coletadas em função da distância agulha-amostra (CAPELLA *et al.*, 1999).

A curva de força por distância (Figura 2.11) varia de acordo com as propriedades da superfície da amostra, da agulha e do meio. No ponto A, a distância entre a agulha e a amostra é grande e, portanto, não ocorrem interações mensuráveis ou deflexões da haste. A força do sistema é zero. À medida que a distância entre a agulha e a amostra diminui, forças de longo alcance (van de Waals, eletrostáticas ou forças de hidratação) podem ser percebidas. Quando a distância diminui para menos que 10 nm, forças de van der Waals, especialmente em ar, começam a aumentar a força de atração (F_{at}). Em torno de 2 nm de separação, a força de atração é maior do que a

habilidade da haste para equilibrá-la por meio de uma força oposta com a mesma intensidade, a agulha, então, pula para o contato com a amostra (segmento B→C). No ponto C, a agulha e a amostra estão em contato. Ao atingirem uma distância da ordem de 0,3 nm, ocorre a superposição dos orbitais eletrônicos dos átomos da agulha e da amostra, fazendo com que elas comecem a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância agulha-amostra diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns ângstrons. A inclinação da região linear da curva (segmento C→D) está relacionada ao módulo elástico do sistema. Quando a haste é mais macia do que a superfície da amostra, a inclinação da curva reflete a constante de mola da haste. Enquanto que, quando a haste é mais dura, a inclinação pode fornecer informações sobre as propriedades elásticas da superfície.

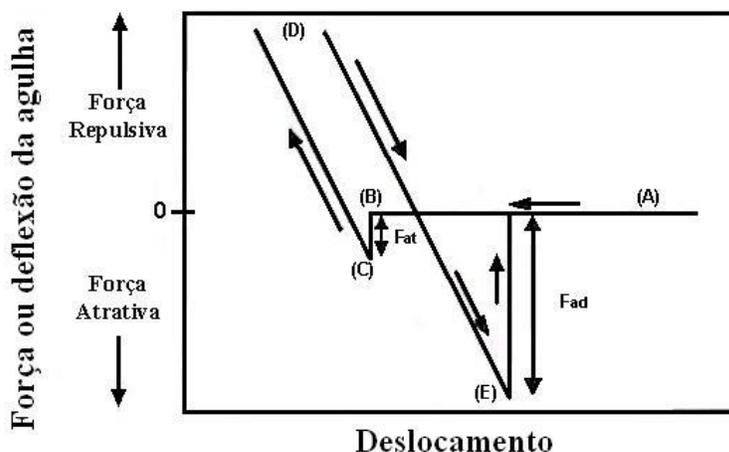


Figura 2.11: Curva de força por distância idealizada (SIEDLECKI & MARCHANT, 1998).

No ponto D, o sentido do movimento do piezoelétrico reverte e a agulha é afastada da amostra. À medida que a agulha é retraída, forças adesivas ou ligações formadas durante o contato podem causar a aderência da agulha à amostra. Como resultado, elas permanecem em contato após o ponto de contato inicial da curva de aproximação (ponto C) e a histerese é observada. Finalmente, quando o ponto E é alcançado, as forças adesivas tornam-se menores que as forças que induziram a deflexão da haste. Desta forma, a agulha e a amostra são separadas. Este ponto é denominado ponto de força mínima. A intensidade das forças adesivas (F_{ad}) que agem no sistema (ou da

força de ruptura necessária para quebrar as ligações entre a agulha e a superfície da amostra) é medida por meio da distância entre o ponto de força mínima e a linha onde não ocorre deflexão da haste. No caso de amostras feitas em ar, a posição e a amplitude do ponto de força mínima depende, principalmente, da viscosidade e da espessura da camada de contaminantes presentes na superfície (HOWLAND & BENATAR, 1993; SIEDLECKI & MARCHANT, 1998; TAKANO *et al.*, 1999; WEISENHORN *et al.*, 1999).

FUJIHIRA *et al.* (1996) demonstraram a dependência da força capilar com a umidade relativa para substratos hidrofílicos e hidrofóbicos. Estudando a força adesiva em amostras de Si oxidados e em substratos recobertos por uma monocamada de hidrocarboneto com umidade relativa do ar constante, estes autores observaram que a força adesiva entre o substrato hidrofílico e a agulha foi de 5 nN, enquanto que, utilizando a mesma agulha, eles obtiveram uma força adesiva 80% menor para o substrato hidrofóbico (Figura 2.12). Variando a umidade relativa do ar, observou-se que a força adesiva no óxido de silício aumentou com umidades baixas e moderadas, diminuindo, no entanto para umidades mais elevadas (Figura 2.13).

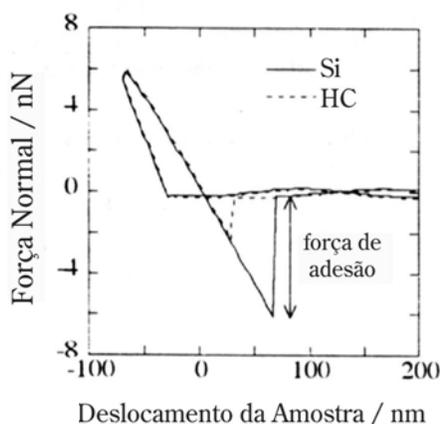


Figura 2.12: Curvas de força por distância (comparação entre Si oxidado e substrato hidrofóbico), (FUJIHIRA *et al.*, 1996)

De acordo com XIAO & QUIAN (2000), a maior força adesiva observada na superfície de silício oxidado pode ser atribuída ao efeito da força capilar originária da superfície do filme de água formado devido à adsorção de vapor de água. O decréscimo da força adesiva para o SiO_2 sob umidade elevada pode ter sido causado pelo decréscimo da força de pressão capilar, quando a dimensão do menisco tornou-

se comparável ao tamanho da agulha. Por outro lado, as forças adesivas entre a agulha de AFM e a monocamada de hidrocarboneto mostraram-se praticamente independentes da umidade devido à fraca condensação capilar sobre o substrato hidrofóbico. Os resultados obtidos nestes experimentos sugerem que por meio das forças adesivas é possível distinguir entre materiais hidrofóbicos e hidrofílicos.

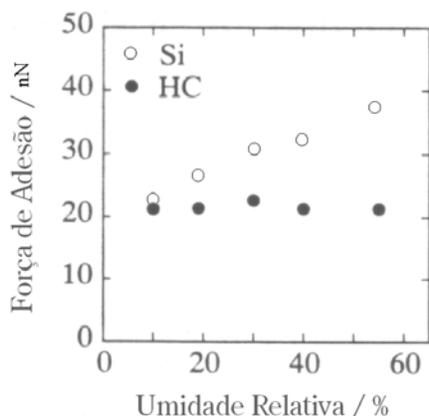


Figura 2.13: Comparação entre as forças adesivas em função da umidade relativa do ar (FUJIHIRA *et al.*, 1996).

2.4.2 Caracterização do Amido por AFM

Em geral, as propriedades dos grãos de amido nativo e dos materiais à base de amido são estudadas principalmente por meio de métodos reológicos, análises térmicas, testes mecânicos, difração de raios-X, métodos espectrofotométricos, microscopias ótica e eletrônica entre outros. Apesar da grande quantidade de informações que podem ser obtidas por meio da microscopia de força atômica, há poucos trabalhos na literatura que lançam mão desta técnica para a caracterização do amido. A seguir, são apresentados alguns trabalhos considerados mais relevantes.

Por meio de imagens de AFM em modo de contato, BAKER *et al.* (2001) visualizaram a organização radial das macromoléculas nos grânulos de amido de milho, juntamente com as regiões menos ordenadas próximas ao centro do grão (Figura 2.14). Os grãos foram embebidos em Nanoplast®, uma resina utilizada para estudos de microscopia eletrônica. As amostras analisadas foram seções transversais finas do bloco cortadas com auxílio de um micrótomo.

Na imagem topográfica mostrada na Figura 2.14a, observam-se anéis crescentes espaçados de aproximadamente 450 nm e trincas radiais que se estreitam à medida que se afastam do centro decorrentes do processo de preparação da amostra. Um aumento maior desta região (Figura 2.14b) permite distinguir anéis ligeiramente mais finos e mais próximos entre si com diâmetros de 100-200 nm e blocos medindo 400-500 nm que atravessam os anéis. Na imagem topográfica obtida pelo modo de contato intermitente (Figura 2.14c), os anéis crescentes podem ser melhor visualizados. Estas estruturas circulares são observadas como regiões escuras na imagem de LFM (Figura 2.14d). Esta imagem revela pequenos blocos no interior dos anéis com tamanhos entre 10 e 30 nm. De acordo com os autores, estes blocos poderiam corresponder à estrutura de super-hélice reportada na literatura para associação das hélices de amilopectina (*blocklets*).

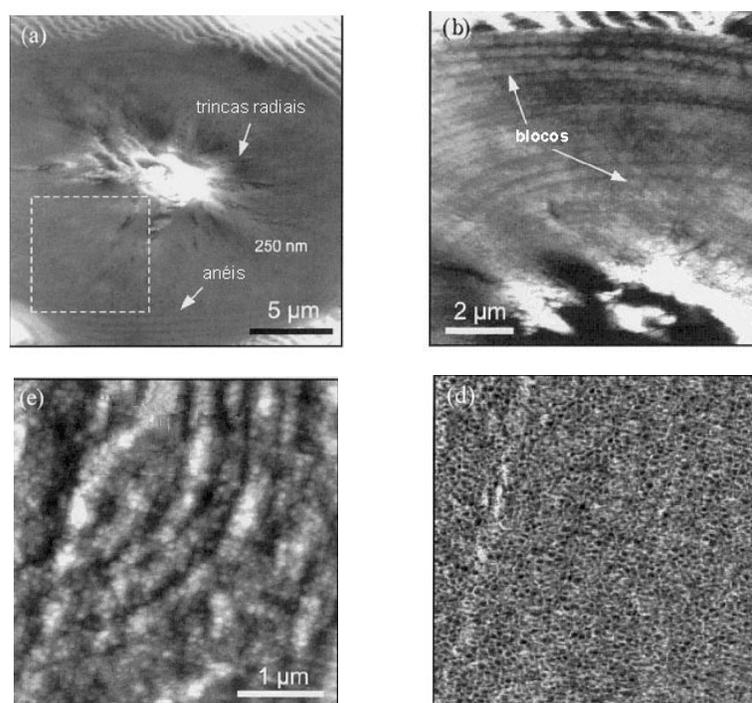


Figura 2.14: Imagens de AFM e LFM do interior de grânulos de amido de milho. (a) Imagem de topografia de AFM em modo de contato, 20 μm x 20 μm; (b) Zoom da área indicada pelo quadrado em (a), 7 μm x 7 μm; (c) Imagem de topografia de AFM em modo de contato intermitente, 3,5 μm x 3,5 μm; (d) Imagem de LFM de contraste de atrito da mesma região de (c) (BAKER *et al.*, 2001).

RIDOUT *et al.* (2002) também analisaram a estrutura interna dos grânulos de amido de milho por AFM em modo de contato. Estes autores avaliaram a influência do tipo de resina utilizada para embeber os grânulos. Foi verificado que a estrutura da resina Nanoplast®, utilizada por BAKER *et al.* (2001), interferiu na identificação dos *blocklets* dos grânulos devido a sua textura globular. Por outro lado, a utilização de outra resina, Araldite®, permitiu a visualização correta da ultra-estrutura dos grânulos sem necessidade de etapas de pré-tratamento. Portanto, para os grãos de amido de milho, observou-se que os *blocklets* correspondem a esferóides com tamanhos variando de 50 a 80 nm.

A influência do processo de congelamento na estrutura superficial de grãos de amido de batata foi estudada por AFM em modo de detecção ac por meio de observações de grânulos nativos e congelados em nitrogênio líquido (KROK *et al.*, 2000), Figura 2.15.

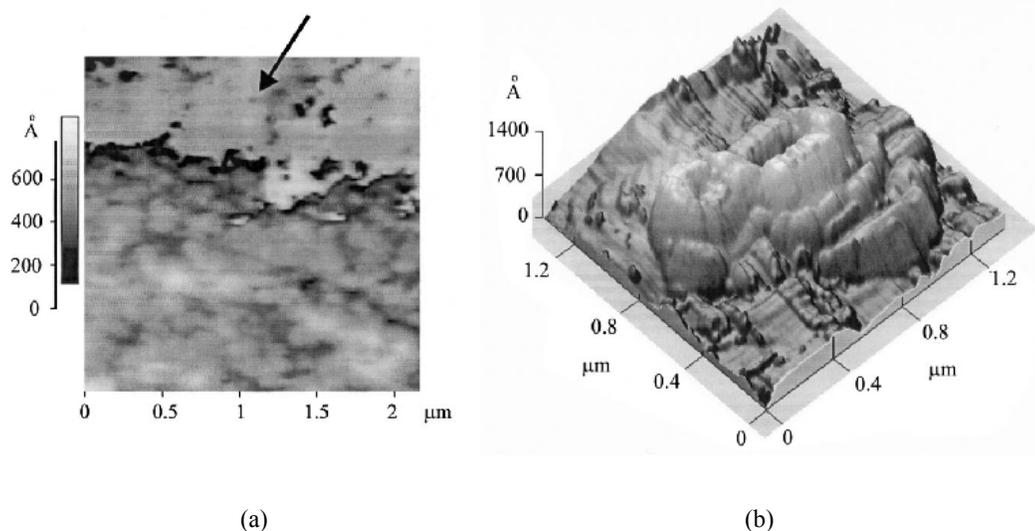


Figura 2.15: Imagem de AFM em modo de detecção ac da superfície de grãos de amido de batata nativos (a) e congelados com excesso de água (b). A seta na parte superior da imagem (a) indica a camada de água adsorvida (KROK *et al.*, 2000).

A imagem dos grãos de amido nativo (Figura 2.15a) revelou uma superfície levemente rugosa coberta por camadas de água adsorvidas. A superfície dos grãos consistia em uma estrutura semi-esférica constituída por "nódulos" densamente empacotados com diâmetros entre 100 e 300 nm. Após o processo de congelamento,

ocorreu a agregação e diminuição de rugosidade dos grânulos. Os grãos de amido pareciam quase fundidos e sua superfície revelou uma microestrutura com protuberâncias em forma de anéis com 300 nm de diâmetro, cujas paredes apresentavam espessura de 40-70 nm (Figura 2.15b). De acordo com os autores, estas protuberâncias estariam relacionadas aos *clusters* das cadeias laterais da amilopectina exsudado para a superfície do grânulo pela água. O processo de congelamento destrói mecanicamente a estrutura interna do grânulo de forma semelhante à aplicação de altas pressões.

As técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de força lateral (LFM) também foram utilizadas para caracterizar o processo de envelhecimento de filmes extrusados de amido de aveia e de centeio plastificados com água e glicerol (KUUTTI *et al.*, 1998). O envelhecimento ocorreu sob condições controladas de armazenagem de 1-5 semanas com umidade (50%) e temperatura (20°C) constantes. Os filmes frescos de aveia e centeio (após 1 semana de armazenagem) apresentaram superfícies homogêneas e planas (Figura 2.16a e Figura 2.16b). Nos filmes envelhecidos, a rugosidade da superfície aumentou e as imagens topográficas do filme de centeio com 5 semanas (Figura 2.17a) revelaram estruturas pequenas, semelhantes a ilhas. Por meio das imagens de força lateral (Figura 2.17b), observou-se que estas estruturas apresentavam baixo coeficiente de atrito.

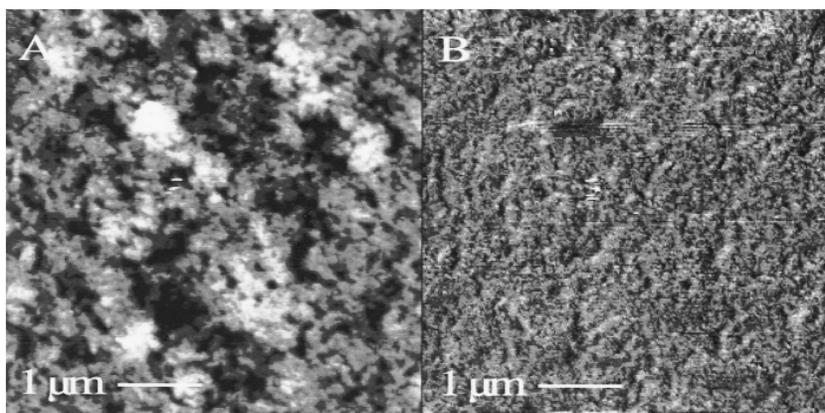


Figura 2.16: (a) Imagem de topografia do filme fresco de centeio (envelhecido por 1 semana) e (b) a imagem de força lateral obtida simultaneamente. Imagens de 5 µm x 5 µm. A escala de cinza referente à topografia varia de 0-50 µm (KUUTTI *et al.*, 1998).

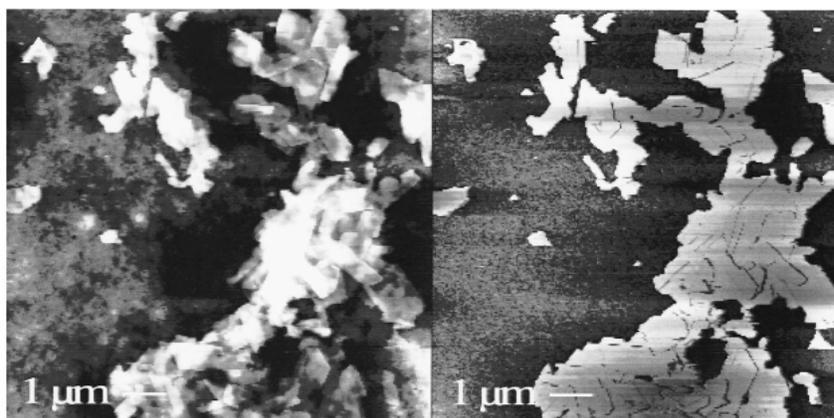


Figura 2.17: (a) Imagem de topografia do filme de centeio envelhecido por 5 semanas e (b) a imagem de força lateral obtida simultaneamente. Imagens de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$. A escala de cinza referente à topografia varia de 0-100 μm (KUUTTI *et al.*, 1998).

Os autores acreditam que a separação de fase entre o amido, a água e o glicerol na superfície de filmes de amido de aveia e centeio por diferentes razões. Na superfície do amido de aveia, a separação de fases pode ter sido causada pela difusão do glicerol para a superfície, uma vez que a energia final da superfície deste termoplástico estava próxima ao valor obtido na literatura para o glicerol ($64\ \text{mJ/m}^2$). Enquanto que, no caso do amido de centeio, o motivo parece ser a reorientação de curto alcance das cadeias poliméricas, seguida pela recristalização do amido, uma vez que as estruturas cristalinas helicoidais tendem a ser materiais macios, ou seja, com baixo atrito.

Capítulo 3

Procedimentos Experimentais

3.1 Preparação de Filmes de Amido Termoplástico

Para a obtenção dos filmes termoplásticos, foram utilizados o amido de milho com grau de pureza alimentício (amido normal) produzido pela Refinações de Milho Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil) e o amido de milho híbrido, quimicamente modificado com teor de amilopectina de 99% (amido ceroso) produzido e comercializado pela National Starch & Chemical Industrial Ltda. (São Paulo, Brasil) sob o nome comercial de Tapon®.

3.1.1 Purificação do Amido de Milho Normal

Antes da preparação dos filmes, o amido de milho normal foi purificado a fim de eliminar impurezas macroscópicas solúveis em água, que pudessem estar presentes nos grânulos de amido, provenientes do seu processo de extração. A purificação foi feita com base nos procedimentos descritos por SOUZA (1999).

Cerca de 1 Kg de amido de milho normal foi disperso em 2000 ml de água destilada sob agitação vigorosa por 4 horas. Após este tempo, a dispersão foi filtrada em papel de filtro a vácuo. O amido retido no filtro foi transferido para um recipiente apropriado e seco em estufa a 50°C por aproximadamente 48 horas. O amido seco foi triturado por meio de um multiprocessador e armazenado sob condições ambientes em local fresco e arejado. Este material purificado foi utilizado como matéria-prima ao longo deste trabalho.

3.1.2 Preparação de Filmes por Vazamento

Os grãos de amido de milho normal purificados (5 g) foram suspensos em água destilada (50 ml) a temperatura ambiente. A suspensão foi adicionada a 50 ml de água destilada previamente aquecida a 95°C e, então, mantida sob aquecimento em refluxo

e sob agitação de 150 rpm por diferentes períodos de tempo (tempo de gelatinização). Glicerol (15% p/p) foi adicionado como plastificante a algumas suspensões. 20 ml desta suspensão quente foram vertidas em placas de polietileno e o conjunto foi mantido em estufa a 50°C até a completa evaporação da água (aproximadamente, 12 horas). Os filmes foram, então, desmontados das placas e mantidos em dessecador com umidade do ar controlada em $50 \pm 5\%$. A espessura dos filmes, medida com um micrômetro digital (Mitutoyo nº 293-265, Mitutoyo Corp.), variou no intervalo de 70 a 100 μm .

As suspensões de amido plastificadas com glicerol que foram submetidas ao aquecimento sob refluxo por 5, 20 e 90 min deram origem a filmes denominados por 5MG, 20MG e 90MG, respectivamente. Da mesma forma, os termos 5M, 20M, 50M e 90M foram empregados para designar os filmes obtidos a partir das suspensões de amido sem glicerol que foram submetidas às condições de refluxo por 5, 20, 50 e 90 min. Os filmes de amido ceroso foram produzidos a partir de suspensões aquecidas por 5 min sob refluxo e plastificadas com glicerol.

A fim de avaliar a influência da umidade relativa do ar na microestrutura dos filmes de amido produzidos por vazamento, logo após a secagem, alguns filmes 5MG foram acondicionados em dessecador com umidade relativa do ar controlada a 30%, 50% e 90%.

Os filmes de amido ceroso foram preparados empregando um procedimento semelhante ao descrito anteriormente para o preparo dos filmes de amido normal plastificados com glicerol. A diferença entre os procedimentos está relacionada apenas à temperatura de aquecimento. No caso dos filmes de amido ceroso, as suspensões plastificadas com glicerol foram submetidas ao aquecimento a 110°C por 5 min.

3.2 Revestimento por Plasma

Os filmes de amido termoplástico foram recobertos com camadas de carbono hidrogenado (C:H) por meio da técnica de polimerização por plasma, utilizando hidrocarbonetos gasosos (C_xH_y), 1-buteno (C_4H_8) e 1,3-butadieno (C_4H_6), como monômeros. A seleção dos gases foi feita com base nos resultados de VIDAURRE

(2001). O reator utilizado pertence ao Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE e está representado esquematicamente na Figura 3.1.

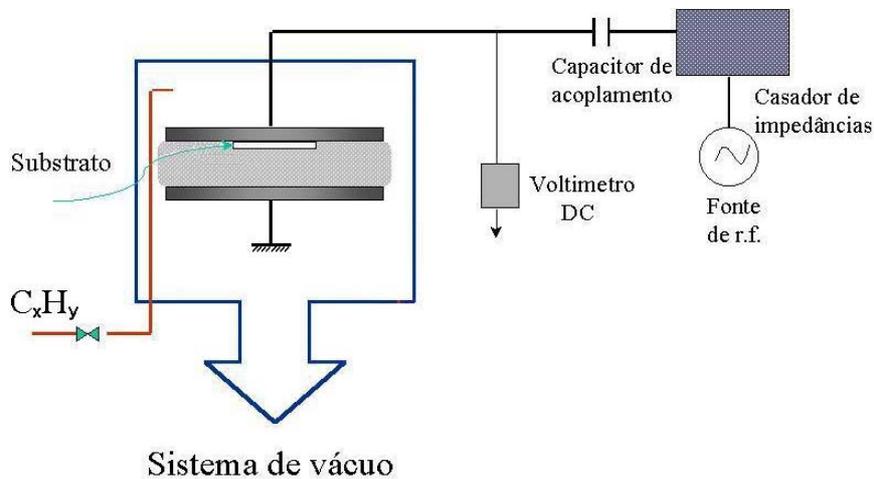


Figura 3.1: Representação esquemática do sistema de deposição de filmes finos por polimerização induzida por plasma (VIDAURRE, 2001).

O sistema Varian para deposição com acoplamento capacitivo a diodo de radiofrequência consiste basicamente de uma câmara de vácuo de tipo campânula, em cujo interior estão montados dois eletrodos circulares de aço inoxidável planos e paralelos, de aproximadamente 370 cm^2 de área e espaçados de 3,5 cm, ambos refrigerados a água. O eletrodo superior (catodo) é alimentado por uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz. A conexão da fonte ao eletrodo dá-se por meio de um circuito casador de impedâncias, enquanto que o eletrodo inferior (anodo) é aterrado. No catodo, desenvolve-se uma tensão de autopolarização DC (V_b) que varia de 0 a -400V dependendo da potência de radiofrequência aplicada e da pressão de operação. Esta tensão de autopolarização, em conjunto com a pressão, determina a energia dos íons positivos que bombardeiam a superfície do substrato durante a deposição. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica de alto vácuo e de uma bomba difusora a óleo. Devido às pressões de base e de operação empregadas, durante o presente trabalho apenas a bomba mecânica foi utilizada.

Em ambiente de vácuo, os filmes à base de amido perdem água. Após a deposição por plasma, quando a câmara de vácuo é aberta e ao entrar em equilíbrio com a pressão atmosférica, o filme de amido absorve água, incha. Como, em geral, o recobrimento não se expande com a mesma facilidade, pode ocorrer a formação de

trincas e/ou a quebra do recobrimento (JOHANSSON, 1997). No processo para o recobrimento dos filmes de amido por plasma utilizado neste trabalho, foram empregadas condições de deposição mais brandas, a fim de não comprometer a integridade estrutural do substrato. Este processo incluiu o emprego de pressão de base mais elevada (6 Pa), um método de limpeza do sistema utilizando o próprio gás precursor do plasma e a introdução contínua deste gás na câmara após o desligamento da radiofrequência.

Após a fixação do substrato no catodo, a câmara era fechada e submetida ao vácuo utilizando apenas uma bomba mecânica. Uma placa de silício monocristalino era colocada no porta-amostra, juntamente com o substrato, a fim de servir como referência para medida de espessura do filme depositado. A admissão dos gases iniciava-se após ser alcançada a condição de limpeza do sistema (pressão de base de 6 Pa). Após 15 minutos, a vazão do gás era controlada de modo a estabilizar a pressão da câmara em 8 Pa (pressão de operação). A fonte de radiofrequência era, então, acionada até uma potência associada à tensão de autopolarização desejada, de -60 V. A polimerização por plasma ocorria a um nível constante de potência. Após a deposição, a fonte de radiofrequência era desligada e a entrada de gás na câmara era mantida por mais 10 minutos antes da abertura da câmara para a atmosfera. O procedimento adotado para a limpeza da câmara de deposição e para o recobrimento dos filmes de amido termoplástico está descrito detalhadamente no depósito de patente de ANDRADE *et al.* (2002b).

3.3 Caracterização dos Filmes

Na Figura 3.2, é apresentado um quadro esquemático com as diferentes técnicas utilizadas para caracterizar os filmes de amido recobertos ou não quanto à morfologia, composição química e hidrofiliçidade. Cada uma das técnicas serão descritas detalhadamente nos itens a seguir.

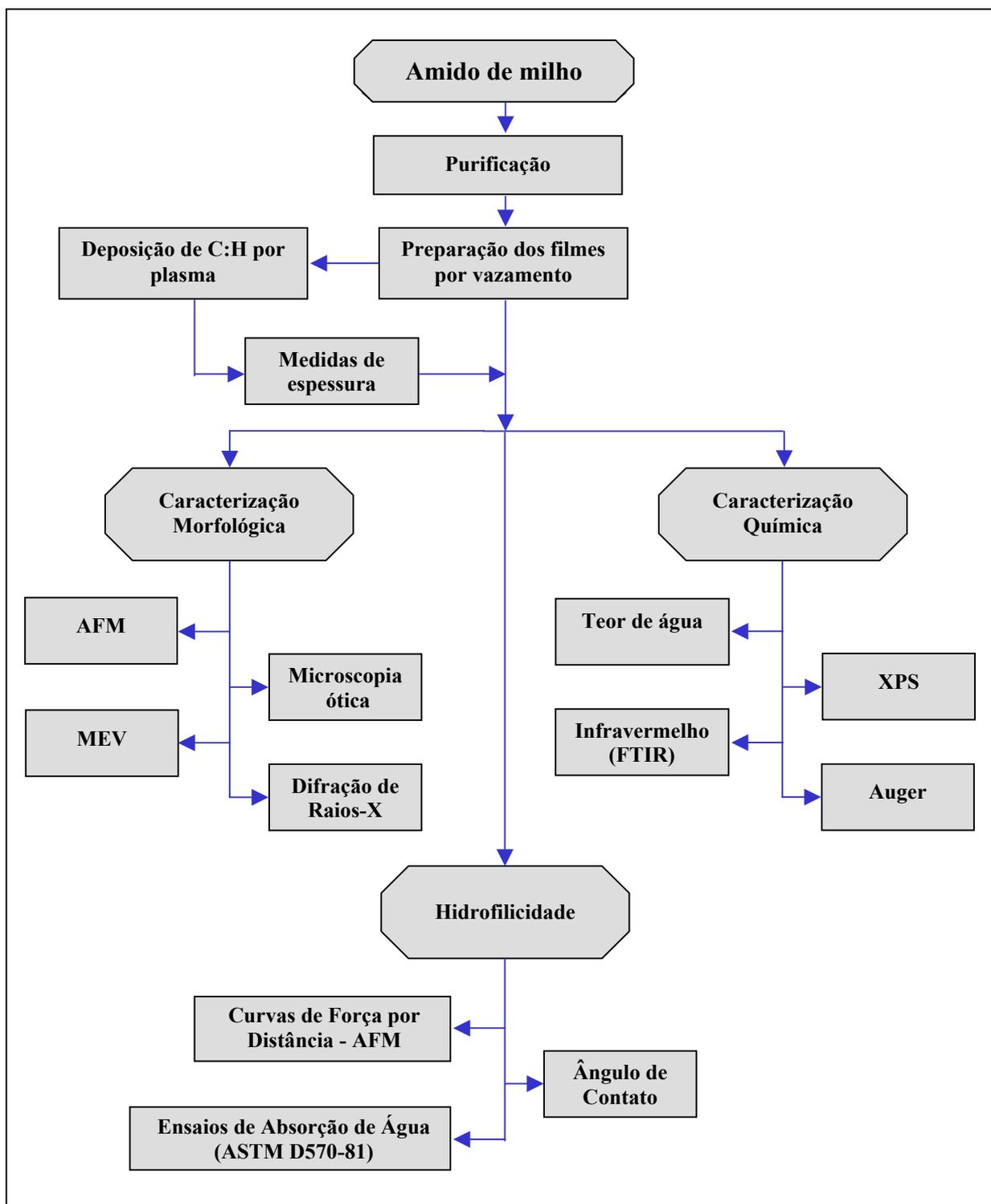


Figura 3.2: Quadro esquemático apresentando as diferentes técnicas utilizadas para caracterizar os filmes de amido termoplásticos, recobertos ou não.

3.3.1 Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM)

Por meio do microscópio de força atômica, foi possível obter imagens de alta resolução da superfície dos filmes, permitindo, assim, visualizar as diferenças morfológicas (rugosidade, topografia, presença de fases distintas etc.) entre os filmes de amido termoplástico obtidos com diferentes tempos de gelatinização, bem como entre os filmes antes e depois da deposição por plasma. Além disso, o grau de hidrofobicidade da superfície dos filmes foi avaliado em escala nanométrica por meio da utilização de curvas de força-distância do AFM. Todas as análises foram conduzidas nos microscópios de força atômica TopoMetrix (Santa Clara, EUA), modelo Accurex IIL, do Laboratório de Microscopia de Ultra-alta Resolução do PEMM/COPPE.

As amostras foram fixadas em placas de silício por meio de fita dupla face e as análises foram conduzidas em ar. Em geral, as imagens foram obtidas em modo de contato intermitente, utilizando um *scanner* do tipo tripode de 100 μm e agulhas de silício (TopoMetrix 1660TM) montadas em uma haste com constante de mola de aproximadamente 40 N/m e frequência de ressonância na faixa de 160-220 kHz. A varredura foi feita na frequência de oscilação livre da haste e com diferentes amplitudes, dependendo da estabilidade e do contraste obtido. O *set point* foi fixado em 20-40% da amplitude de oscilação livre. Algumas imagens foram feitas em modo de contato utilizando agulhas de nitreto de silício (TopoMetrix 1530TM), montadas em uma haste com constante de mola de 0,4 N/m. Nestes casos, devido à grande interação entre a agulha e a amostra, a superfície foi nitidamente danificada após algumas varreduras.

Valores de rugosidade e tamanho das partículas observadas na superfície das amostras foram calculados pelo software que acompanha os equipamentos. Neste trabalho, a rugosidade da superfície das amostras foi expressa em termos de rugosidade média quadrática (RMS), sendo calculada automaticamente pela expressão:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2}$$

Onde: Z_i corresponde ao valor da altura em cada ponto da área analisada; \bar{Z} refere-se aos valores médios de Z ; N é o número de pontos da região analisada.

As curvas de força por distância foram obtidas utilizando agulhas de nitreto de silício (TopoMetrix 1530™). As medidas de força foram feitas por meio do registro da deflexão da extremidade livre da haste, enquanto que a outra parte fixa é movimentada na direção da amostra e, em seguida, retraída. Estas curvas de força entre a agulha e a amostra em função do deslocamento da cerâmica piezoelétrica foram utilizadas para obter os valores das forças adesivas que atuam na superfície da amostra. Conforme discutido no Capítulo 2, resultados da literatura sugerem que a intensidade das forças adesivas pode ser utilizada para avaliar o grau de hidrofobicidade da amostra. Devido à heterogeneidade da superfície dos filmes de amido recobertos ou não, foram feitas diversas medidas em diferentes regiões da amostra.

3.3.2 Microscopia Ótica

A microscopia ótica foi utilizada para a caracterização preliminar da morfologia dos filmes de amido termoplástico. As imagens foram obtidas com o microscópio ótico Olympus, modelo BX60M, equipado com câmara CCD acoplada a um computador e pertencente ao Laboratório de Microscopia Ótica e Análise de Imagens do PEMM/COPPE. Este microscópio é de fácil utilização e permite a obtenção de imagens com ampliação de até 1000 vezes.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A seção transversal dos filmes de amido foi caracterizada morfologicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio da Zeiss, modelo DSM940-A, pertencente ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do PEMM/COPPE. Por se tratar de material isolante, as amostras foram previamente recobertas com ouro. Foram analisadas seções transversais dos materiais fraturados naturalmente durante o processo de secagem, no caso dos filmes de amido não-recobertos, ou durante o processo de deposição por plasma, no caso dos filmes recobertos.

3.3.4 Difração de Raios-X

Amido ceroso granular e filmes de amido de milho normal e de amido ceroso foram analisados por difração de raios-X. Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos com o difratômetro Rigaku, modelo MiniFlex, operado com comprimento de onda de $\text{CuK}\alpha$ de $1,542 \text{ \AA}$ e pertencente ao Laboratório do NUCAT/PEQ/COPPE. As medidas das intensidades difratadas foram feitas ao longo de uma região angular de $2\text{-}30^\circ$ (2θ), no tempo de contagem de 1 s e com passo de $0,05^\circ$. Os difratogramas foram suavizados com o filtro Savitsky-Golay, 7 pontos, e a linha de base foi corrigida por intermédio de uma linha reta desenhada ligando os ângulos de difração (2θ) de $3,5^\circ$ e 30° .

Como o fenômeno de retrogradação dos plásticos de amido está diretamente relacionado à recristalização das moléculas de amilose e de amilopectina em estruturas cristalinas do tipo B (item 2.2.1), a quantificação deste tipo de cristalinidade é extremamente importante para o entendimento do comportamento dos filmes de amido. Neste trabalho, o índice de cristalinidade do tipo B (X_c) foi determinado com base no método descrito por HULLEMAN e colaboradores (1999), por meio do qual a altura da difração cristalina (H_c) característica da cristalinidade do tipo B, sob o ângulo de $16\text{-}18,5^\circ$ (2θ), é medida relativamente à altura do pico em questão determinado a partir da linha de base ($H_c + H_a$), conforme mostra a Figura 4.3.

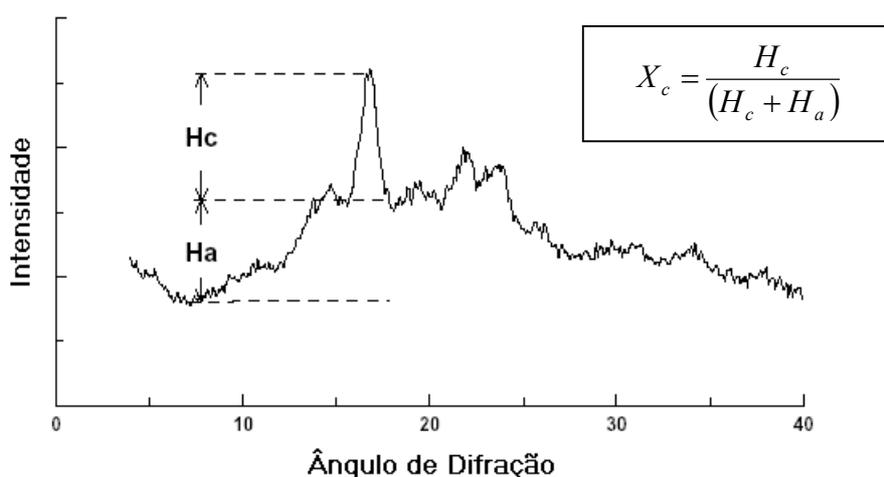


Figura 3.3: Descrição esquemática do índice de cristalinidade do tipo B, X_c (HULLEMAN *et al.*, 1999).

3.3.5 Ensaio de Absorção de Água

A Norma ASTM D570-81 é empregada para a determinação da taxa de absorção de água por plásticos, quando imersos neste líquido. Entretanto, como os filmes de amido termoplástico produzidos por vazamento são muito finos, absorvem muita água e, por isso, desmancham-se facilmente quando imersos em líquidos, mesmo por poucos minutos, e além disso, apenas uma das superfícies foi recoberta, tornou-se necessário adaptar o método descrito nesta Norma às características das amostras. Ao invés de imergir completamente as amostras em água, apenas uma área de $0,8 \text{ cm}^2$ do filme foi colocado em contato com uma coluna de água destilada, utilizando um dispositivo em acrílico desenvolvido no Laboratório de Superfícies e Filmes finos do PEMM/COPPE (Figura 3.4).

Após secagem por 24 horas em estufa a 50°C , as amostras foram resfriadas em dessecador contendo sílica gel e, posteriormente, pesadas. As amostras foram, então, introduzidas no dispositivo da Figura 3.4, onde ficavam em contato com a coluna de água destilada durante 2 minutos. Após este período de tempo, as amostras foram pesadas imediatamente, retirando-se o excesso de água por meio de um papel absorvente.

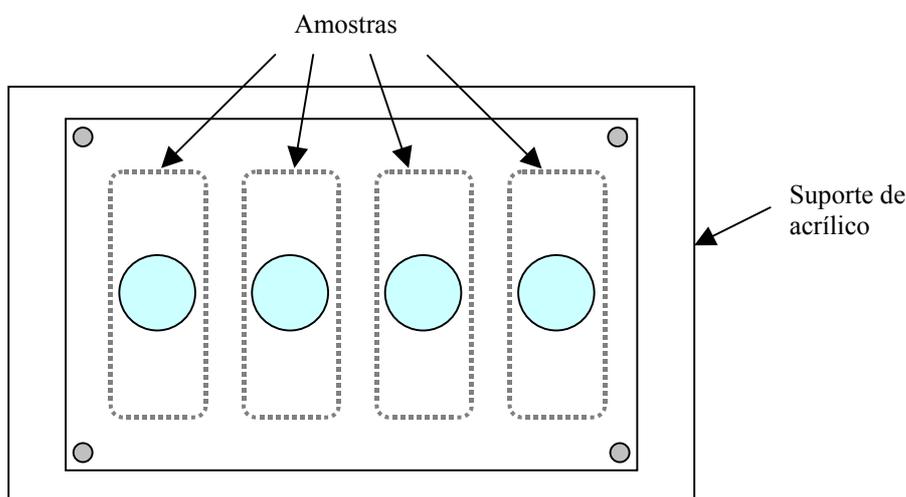


Figura 3.4: Dispositivo utilizado para medir a quantidade de água absorvida pelos filmes de amido termoplástico. \odot , coluna de água destilada sobre as amostras.

De acordo com a Norma referida, quando o plástico contém uma quantidade apreciável de ingredientes solúveis em água, após a imersão, as amostras devem ser

pesadas e, então, reacondicionadas pelo mesmo tempo e a mesma temperatura utilizada na secagem anterior, a fim de determinar a massa de material solúvel. Neste caso, o teor de água absorvida será a soma do aumento de peso na imersão e o peso do material solúvel em água. Como o termoplástico de amido possui glicerol, que é solúvel em água, após a imersão, as amostras foram pesadas e novamente secas a 50°C por 24 horas. No entanto, durante o reacondicionamento, os filmes ficaram retorcidos e bastante quebradiços, impedindo a determinação da massa de materiais solúveis. Assim, a taxa de absorção de água (%abs) de cada amostra foi calculada apenas com base no aumento de peso na imersão, utilizando a equação abaixo:

$$\text{Taxa de absorção de água, \%} = \frac{(P_{\text{úmido}} - P_{\text{seco}})}{P_{\text{úmido}}} \times 100$$

Onde: $P_{\text{úmido}}$ corresponde ao peso da amostra após a imersão e P_{seco} é o peso da amostra seca.

No caso de filmes de amido recobertos, diferentes filmes foram utilizados como substrato. Desta forma, foi necessário normalizar os valores obtidos para taxa de absorção de água, a fim de torná-los comparativos. Os resultados, então, foram expressos em termos de redução do teor de água absorvido. Este parâmetro foi calculado de acordo com a equação:

$$\text{Redução do teor de água absorvido, \%} = \frac{(\%abs_{\text{recobrimento}} - \%abs_{\text{substrato}})}{\%abs_{\text{substrato}}} \times 100$$

Onde: $\%abs_{\text{recobrimento}}$ e $\%abs_{\text{substrato}}$ correspondem à taxa de absorção de água do filme recoberto e do substrato, respectivamente.

3.3.6 Medidas de Ângulo de Contato

Além dos testes de absorção de água descritos no item anterior, a nível macroscópico, o grau de hidrofiliidade relativo das amostras também foi comparado por meio da determinação do ângulo de contato e da cinética de molhabilidade.

Em um sistema líquido-sólido, o equilíbrio é definido a partir do perfil de uma gota sésil em uma superfície sólida planar (Figura 3.5). A equação de Young (GARBASSI *et al.*, 1996) relaciona a tensão superficial do material no ponto de contato entre as três fases (γ) e o ângulo de contato do equilíbrio (θ):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$

Onde: as letras subscritas S, L e V referem-se, respectivamente, às fases sólida, líquida e vapor e a combinação de duas destas letras refere-se à interface correspondente.

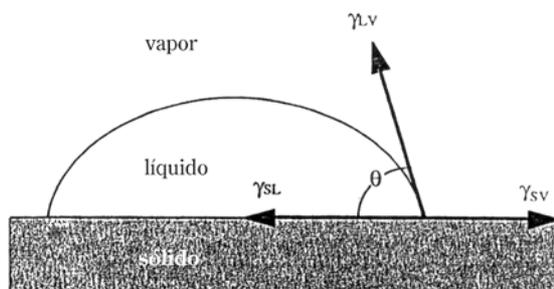


Figura 3.5: Gota de um líquido na superfície sólida em equilíbrio (GARBASSI *et al.*, 1996).

Quando o ângulo de contato é nulo ($\theta = 0^\circ$), o líquido molha totalmente o sólido, espalhando-se sobre a superfície espontaneamente. GARBASSI e colaboradores (1996) definem que a superfície hidrofóbica apresenta um ângulo de contato entre a água e a superfície maior do que 90° , uma vez que a água tende a se aglomerar em forma de bolha e facilmente escorrer pela superfície.

A variação da molhabilidade da superfície dos filmes de amido devido ao recobrimento por plasma foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contato, empregando-se o goniômetro Ramé-Hart, modelo NRL, do IMA/UFRJ, operado em ar e a temperatura ambiente. Uma gota de água de $2,5 \mu\text{l}$ foi colocada sobre a superfície da amostra e a imagem da gota foi captada por uma câmara digital. Os ângulos de contato foram calculados automaticamente por meio de um computador acoplado ao equipamento. A fim de comparar a cinética de absorção da gota de água pelos filmes

recobertos e não-recobertos, foram coletadas medidas a cada 15 s por um intervalo máximo de 10 min. Foram analisadas, pelo menos, três regiões diferentes da amostra.

3.3.7 Determinação do Teor de Umidade dos Filmes

Devido à grande hidrofiliçidade do amido, observam-se variações no teor de água dos filmes de amido termoplástico em função da umidade relativa do ar a qual o material está exposto. Como a água é utilizada como plastificante dos filmes de amido e, portanto, interfere em suas propriedades, faz-se necessário quantificar o teor deste plastificante no material.

As amostras foram pesadas e, em seguida, secas em estufa a 50°C durante 24 h. Após a secagem, as amostras foram pesadas novamente e a quantidade de água absorvida pelas amostras em função do teor de umidade do acondicionamento foi determinada por diferença.

$$\text{Teor de água, \%} = \frac{(P_{\text{inicial}} - P_{\text{final}})}{P_{\text{inicial}}} \times 100$$

Onde: P_{inicial} corresponde ao peso da amostra antes da secagem em estufa e P_{final} é o peso da amostra após toda água ter sido retirada.

3.3.8 Espectrometria Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A espectrometria fotoeletrônica de raios-X (XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*) ou ESCA (*electron spectroscopy for chemical analysis*) foi empregado para determinar a composição química superficial do filme depositado sobre o amido termoplástico. Por meio desta técnica, a amostra é irradiada com fótons provenientes de uma fonte de raios-X com uma energia bem definida. Os elétrons com energia de ligação (E_b) menor do que a energia dos fótons incidentes são ejetados para fora do átomo. A energia cinética (E_k) dos elétrons emitidos é dada por:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

Onde: $h\nu$ corresponde à energia dos fótons de raios-X e ϕ é a função trabalho necessária para a emissão de elétrons a partir do sólido, ou seja, corresponde à energia mínima requerida para transferir o elétron do nível de Fermi da amostra para o analisador colocado uma distância macroscópica da amostra.

Esta técnica é adequada para análise elementar, uma vez que a energia cinética dos fotoelétrons emitidos é única para os diferentes elementos, sendo também sensível ao estado químico dos átomos. Em sua passagem através do sólido, os fotoelétrons emitidos perdem energia devido a um processo inelástico. A distância média que estes elétrons percorrem antes de se envolverem na colisão inelástica é função de sua energia cinética e da densidade do sólido. Esta distância é caracterizada pelo caminho livre médio, λ . O caminho livre médio é aproximadamente 10-20 Å para metais, 15-40 Å para óxidos e maior do que 30 Å para compostos orgânicos e polímeros.

Estas análises foram realizadas no Laboratório Van de Graaf da PUC-Rio, utilizando o analisador da Thermo VG Scientific, modelo CLAM4MCD, com função trabalho nominal de 4,3 eV e fonte de raios-X da VG Microtech, modelo XR3E2, com radiação de $MgK\alpha$ de 1253,6 eV. O vácuo na câmara de análise foi mantido em 10^{-8} Torr, aproximadamente. Os espectros foram coletados com energia de passagem de 22,3 eV.

3.3.9 Espectroscopia de Elétrons Auger

Neste trabalho, a espectroscopia de elétrons Auger (ou AES - *Auger electron spectroscopy*) foi utilizada para analisar a composição química da superfície dos filmes de amido recobertos. Nesta técnica, um feixe de elétrons com energia de 1-10 KeV é utilizado para excitar os átomos na superfície da amostra, permitindo a remoção de um elétron de um nível energético mais interno. Por meio de um rearranjo eletrônico, a lacuna inicialmente formada é preenchida por um outro elétron de um nível mais externo. Para compensar o balanço energético destes processos, pode ocorrer a liberação de um terceiro elétron (elétron Auger), que terá a energia cinética característica das transições eletrônicas do átomo excitado, ou pode ocorrer a emissão de fótons. Caso a transição Auger ocorra a poucos ângstroms da superfície (4–20 Å), os elétrons Auger podem ser ejetados do sólido sem perda de energia e

darem origem a espectros relacionando o número de elétrons emitidos em função da energia. A composição elementar da superfície do sólido pode ser identificada com base na posição e forma dos picos Auger (DAVIS *et al.*, 1976).

As análises foram feitas empregando um espectrômetro Auger de varredura da Physical Electronics Industries, modelo 590A, dotado de um analisador de espelhos cilíndricos (CMA). A amostra foi excitada com um feixe primário de elétrons de 2 KeV e 2 nA. Para avaliar a variação da composição das amostras com a profundidade, os filmes foram bombardeados com feixe de íons de argônio de 2 KeV. A intensidade dos picos Auger foi, então, monitorada em função do tempo de desgaste.

3.3.10 Espectrometria no Infravermelho (FTIR)

A espectrometria na região do infravermelho (FTIR) também foi empregada para determinar a composição superficial do filme depositado sobre o amido termoplástico. A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar elétrons e provocar transições eletrônicas, assim como os raios-X ou feixes eletrônicos, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Estas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, as ligações absorvem energia em certas regiões do espectro e sofrem várias deformações. Ao retornar ao estado original, esta energia é liberada, sendo, então, detectada pelo espectrômetro. É importante salientar que não se trata de uma técnica voltada especificamente para análise de superfície. A espectrometria no infravermelho oferece uma medida da composição global das camadas próximas à superfície. A profundidade de penetração da radiação infravermelha é função do índice de refração do cristal, da amostra e do ângulo de radiação incidente (BUENO, 1989).

Os espectros de infravermelho dos filmes de amido recobertos e não-recobertos foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho da Perkin Elmer, modelo 1720x, pertencente ao IMA/UFRJ. Este equipamento é dotado do acessório para a obtenção de espectros de infravermelho de sólidos ou líquidos por reflexão interna múltipla (MIR). Pela técnica de MIR, o feixe de radiação passa em ziguezague por um cristal, refletindo em um dos lados, por exemplo, por quatro vezes e no outro, por cinco vezes, em um ângulo de incidência de 45°, 30° ou 60°. Ao atingir a superfície do cristal, a radiação penetra na amostra a ser analisada, reflete e retorna ao cristal e assim

sucessivamente (Figura 3.6). O Laboratório do IMA/UFRJ conta apenas com cristal de KRS-5 com ângulo de penetração de 45° .

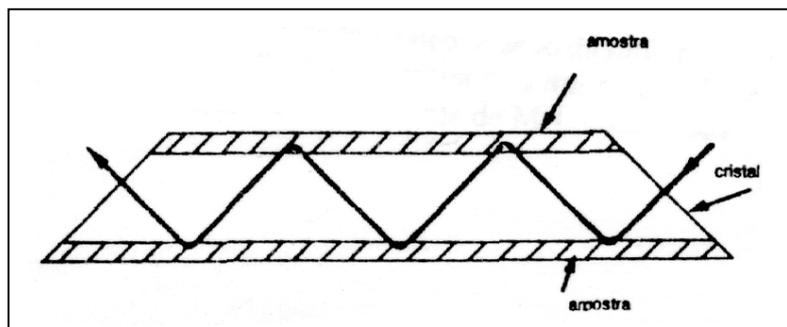


Figura 3.6: Detalhe da posição da amostra no acessório do espectrômetro de infravermelho para obtenção do espectro por reflexão interna múltipla (BUENO, 1989).

A interpretação dos espectros foi feita com base nas tabelas apresentadas por SILVERSTEIN *et al.* (1994), onde estão registradas as frequências de absorção no infravermelho características de vários grupamentos orgânicos.

3.3.11 Medidas da Espessura do Recobrimento

A espessura dos recobrimentos foi medida a partir do degrau produzido nos substratos de silício, utilizando um perfilômetro Stylus, modelo Dektak II. Quando a espessura do filme depositado foi inferior à sensibilidade do equipamento, a medida passou a ser feita com o microscópio de força atômica (item 3.3.1). Nestes casos, a interface entre o substrato e o recobrimento foi analisada no modo contato, empregando uma agulha de nitreto de silício (TopoMetrix 1530TM). A imagem de topografia foi, então, nivelada em relação ao substrato e a diferença de altura entre o substrato e o recobrimento foi medida. Para os dois procedimentos, várias medidas de espessura foram feitas para cada amostra e a média foi utilizada para o cálculo da taxa de deposição.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Caracterização dos Filmes de Amido Termoplástico

Visto que os filmes de amido de milho obtidos por vazamento foram utilizados como substrato para o recobrimento por plasma, fez-se necessário, em uma primeira etapa, caracterizar estes materiais com o objetivo de obter-se um conhecimento maior sobre eles. Nos itens a seguir, serão apresentados resultados referentes à caracterização morfológica dos filmes de amido.

4.1.1 Influência do Tempo de Gelatinização

Os filmes de amido termoplástico plastificados com água e glicerol foram obtidos por vazamento a partir de suspensões de amido em presença de glicerol (15% p/p). Estas suspensões foram submetidas a períodos de gelatinização que variaram de 5 a 90 minutos, de acordo com o procedimento descrito no item 3.1.2. Independentemente do tempo de gelatinização adotado, os filmes de amido de milho obtidos eram claros, aparentemente homogêneos e facilmente destacavam-se das placas de Petri.

Na Figura 4.1, são apresentadas micrografias óticas da superfície dos filmes 5MG, 20MG e 90MG, oriundos das suspensões de amido aquecidas por 5 min, 20 min e 90 min, respectivamente. Pela Figura 4.1a, observa-se que a superfície dos filmes 5MG pode ser descrita como composta por estruturas de tamanhos e formas variadas irregularmente dispersas em uma matriz contínua. Por outro lado, quando as suspensões de amido foram aquecidas por 90 min, a superfície dos filmes resultantes (90MG) apresentou um aspecto mais homogêneo (Figura 4.1c). A Figura 4.1b mostra que um período de aquecimento de 20 minutos deu origem a filmes (20MG), cuja superfície apresentou morfologia intermediária.

Conforme descrito no Capítulo 2, quando os grânulos de amido são aquecidos sob cisalhamento moderado e em presença de excesso de água, ocorre o processo de

gelatinização do amido. Este processo é caracterizado, em um primeiro estágio, pela hidratação da região amorfa dos grânulos e, por conseguinte, seu inchamento. No estágio seguinte, ocorre a perda de birrefringência, da cristalinidade e, por fim, o rompimento dos grânulos. Com base nestas observações, pode-se dizer que, para as condições empregadas neste experimento (aquecimento sob refluxo e agitação de 150 rpm), o aquecimento da suspensão de amido por apenas 5 min (Figura 4.1a) não foi suficiente para provocar a completa ruptura dos grânulos.

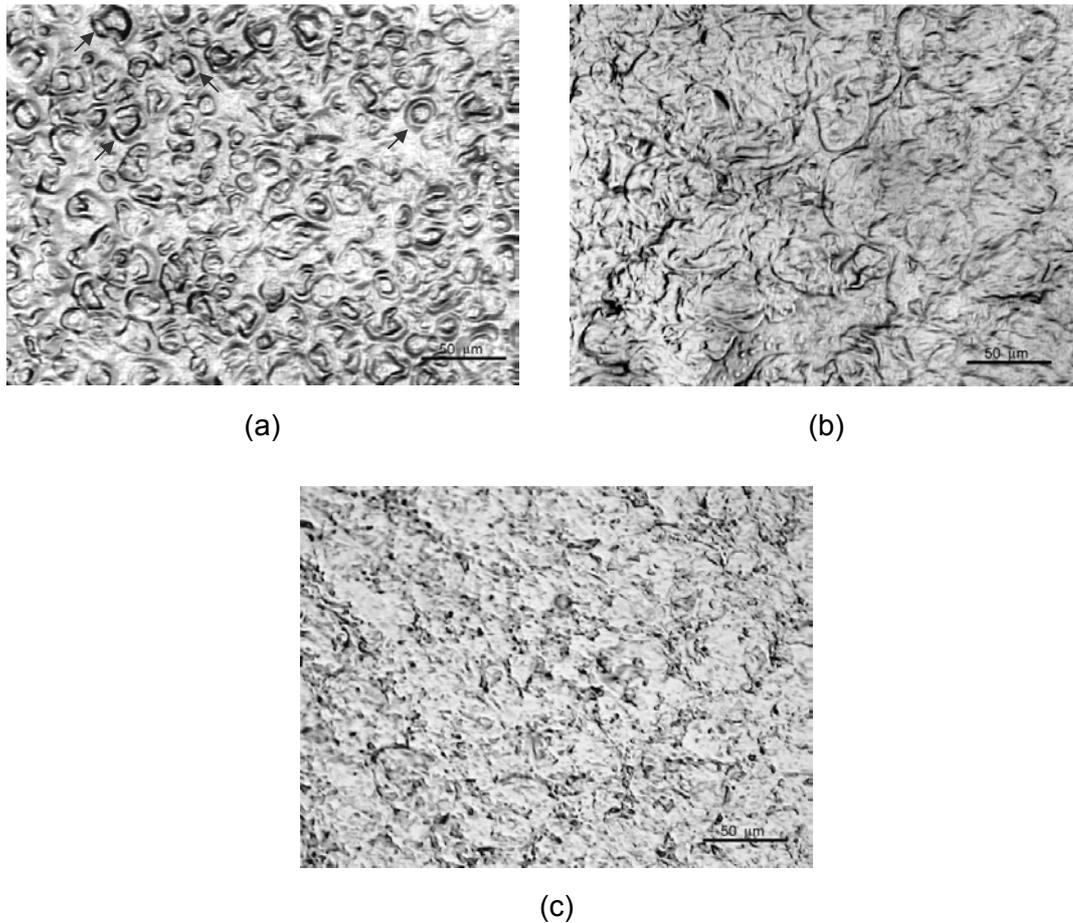


Figura 4.1: Micrografias ótica da superfície dos filmes de amido de milho plastificados com água e glicerol (a) 5MG, (b) 20 MG e (c) 90MG, obtidos a partir de suspensões de amido submetidas ao aquecimento por 5 min, 20 min e 90 min, respectivamente. Barras de escala: 50 μm .

A formação dos filmes por vazamento envolve uma etapa de secagem que pode causar um certo grau de colapso ou achatamento da estrutura molecular dos polissacarídeos flexíveis, à medida que ocorre a evaporação da última camada do solvente (STOKKE & ELGSAETER, 1991). No entanto, devido à grande capacidade

de retenção de água pelas moléculas do amido, muitas estruturas da superfície dos filmes 5MG mantiveram a forma quase esférica (Figura 4.1a). Utilizando o *software* de tratamento de imagens Global Lab Image[®], foi possível determinar que o índice de esfericidade média das estruturas observadas na superfície destes filmes é de 0,84. Este índice indica o quanto a forma das partículas se aproxima de um círculo (índice de esfericidade = 1).

Deste modo, é razoável supor que as estruturas observadas na superfície dos filmes 5MG correspondam à partículas levemente inchadas resultantes da dissolução parcial do amido e que apresentem estrutura externa semelhantes aos grânulos de amido originais. De acordo com ATIKIN *et al.* (1998b), estas estruturas são denominadas envelopes granulares. Além disso, como as moléculas de amilose são preferencialmente solubilizadas pela água e, portanto, mais facilmente liberadas do grânulo (JENKINS & DONALD, 1998), é provável que a matriz contínua deva ser constituída principalmente por moléculas de amilose. É válido ressaltar que, conforme discutido no capítulo 2, com a saída da amilose e a entrada de água nos grânulos, a estrutura interna se modifica. Estas suposições estão de acordo com as observações da literatura em relação a pastas de amido (MORRIS, 1990; FANNON & BEMILLER, 1992; HERMANSSON & SVEGMARK, 1996). Em geral, independente da origem do amido, estas pastas são descritas como um sistema bifásico composto por uma fase dispersa de grânulos gelatinizados inchados e uma fase contínua de amilose.

O aquecimento contínuo sob refluxo das suspensões de amido por períodos maiores de tempo provocou o aumento do grau de inchamento dos envelopes granulares e posterior rompimento, conforme pode ser visualizado nas Figuras 4.1b-c. Na superfície dos filmes obtidos a partir de suspensões de amido aquecidos por 20 min em presença de glicerol (20MG – Figura 4.1b), observam-se envelopes granulares com dimensões maiores, mas com aspecto murcho, enrugado. No item 2.2.1, os envelopes granulares neste estágio de colapso estrutural foram designados pelo termo fantasmas. Na superfície dos filmes 90MG (Figura 4.1c), não são identificados fantasmas inchados, uma vez que eles foram rompidos durante o aquecimento prolongado da suspensão de amido original.

Os mesmos filmes 5MG, 20MG e 90MG foram analisados por microscopia de força atômica (AFM) em modo de contato intermitente. As imagens de topografia de 100 µm x 100 µm são apresentadas na Figura 4.2. A escala de cinza à esquerda da

imagem corresponde à diferenças de altura na região analisada. A superfície dos filmes 5MG, 20MG e 90MG apresentam estruturas semelhantes às observadas nas Figuras 4.1a-c. Na Figura 4.2a, observam-se envelopes granulares, com dimensões médias de 7,6 μm para o eixo menor, 10,3 μm para o eixo maior e 0,9 μm em altura, dispersos na matriz contínua composta principalmente por amilose. Na superfície dos filmes 20MG podem ser visualizados fantasmas inchados circundados por uma pequena matriz (Figura 4.2b). Quando a suspensão é aquecida por 90 minutos, a superfície dos filmes 90MG resultantes é constituída por fragmentos de fantasmas (regiões mais claras), conforme observado na Figura 4.2c.

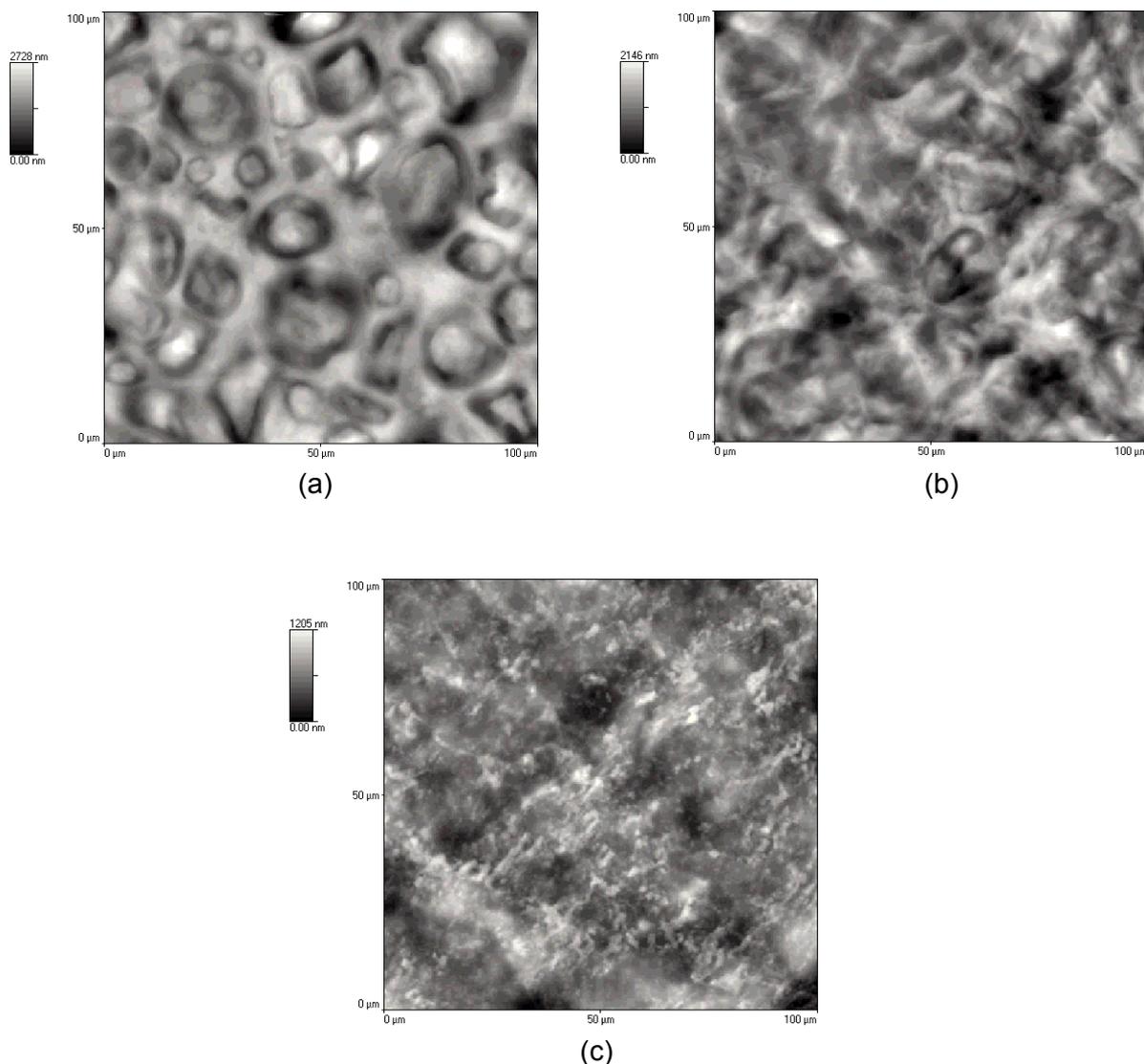


Figura 4.2: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo de contato intermitente dos mesmos filmes apresentados na Figura 4.1. (a) 5MG, (b) 20MG e (c) 90MG.

As diferenças de altura máxima (escala de cinza) observadas entre os filmes 5MG (Figura 4.2a) e 20MG (Figura 4.2b) é bem menor do que entre estes dois filmes e o filme 90MG (Figura 4.2c). Possivelmente, este fato pode ser explicado pela presença dos envelopes granulares 5MG e 20MG, que apresentam maior volume do que os fragmentos de fantasmas dos filmes 90MG. Imagens topográficas obtidas por AFM permitiram verificar que a rugosidade média quadrática (RMS) geral dos filmes diminuiu com o aumento do tempo de gelatinização das suspensões de amido originais. Para os filmes 5MG, 20MG e 90MG, os valores de rugosidade medidos foram (454 ± 16) nm, (353 ± 25) nm e (227 ± 25) nm, respectivamente.

Uma diferença significativa entre as micrografias óticas e as imagens de AFM está relacionada à percepção da camada externa espessa que circunda grande parte dos envelopes granulares na superfície do filme 5MG (Figuras 4.1a e 4.2a). Tal camada (indicada por setas na Figura 4.1a) foi previamente visualizada em uma pasta de amido de milho levemente reticulada, por meio de microscopia eletrônica de varredura a baixa temperatura (FANNON & BEMILLER, 1992). Os autores descreveram esta camada como "paredes". No entanto, a imagem topográfica obtida por AFM deste mesmo filme (Figura 4.2a) mostra que os envelopes granulares são cercados por depressões (regiões escuras), ao invés de uma parede. Esta depressão pode ser reflexo da tensão superficial desenvolvida pela solução concentrada de amilose em relação aos envelopes granulares durante a evaporação do solvente no processo de formação do filme ou pode estar relacionada com a miscibilidade limitada (KALICHEVSKY & RING, 1987) entre a amilose presente na matriz contínua e a amilopectina, que constitui a camada externa do envelope granular (DEREK *et al.*, 1992).

De uma forma geral, a similaridade entre as imagens obtidas por microscopia ótica e por microscopia de força atômica confirma mais uma vez que AFM é uma técnica confiável para investigar a superfície dos materiais biodegradáveis à base de amido.

Na Figura 4.3, são apresentadas imagens topográficas de AFM detalhando um envelope granular, um fantasma e uma região contendo fragmentos de fantasmas da superfície dos filmes plastificados com glicerol 5MG, 20MG e 90MG, respectivamente. Deste ponto em diante, para todos os filmes, estas regiões serão designadas como regiões granulares. É válido ressaltar que as imagens de AFM não foram obtidas

seqüencialmente. Elas resultaram de análises independentes dos filmes visualizados nas figuras anteriores.

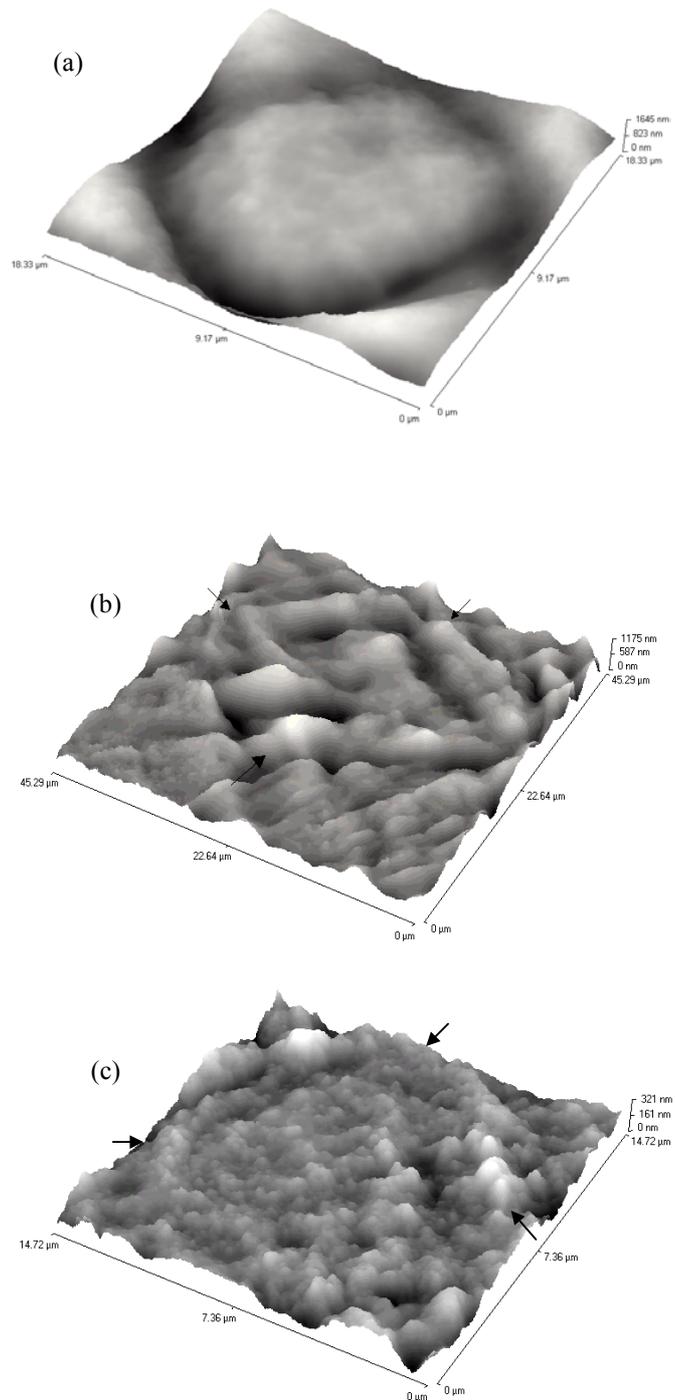


Figura 4.3: Imagens topográficas tridimensionais obtidas por AFM em modo de contato intermitente da região granular da superfície dos filmes de amido plastificados com água e glicerol. (a) 5MG, (b) 20MG e (c) 90MG.

A imagem topográfica tridimensional da Figura 4.3a mostra um envelope granular típico de um filme 5MG. Observa-se que ele aparenta estar levemente inchado e que a sua superfície parece intacta. Este envelope granular possui um formato semi-esférico com diâmetro médio de 16 μm e altura de aproximadamente 0,7 μm . Por meio desta imagem é possível confirmar a presença de uma interface profunda entre o envelope granular e a matriz. Na Figura 4.3b, observa-se um fantasma murcho e enrugado presente na superfície do filme 20MG (indicado por setas), o que sugere que uma grande quantidade de moléculas de amido tenha sido liberada na suspensão de amido original durante o aquecimento e que, depois do processo de secagem, estas moléculas tenham passado a constituir a matriz contínua. A literatura descreve que, em particular para amidos cerosos, quando a camada externa do envelope granular é rompida, o fantasma recém-formado se contrai criando dobras e pregas (ATKIN *et al.*, 1998b). Observa-se que a camada mais externa do fantasma corresponde a uma estrutura tubular com 8 μm de largura e 0,2 μm de altura. A Figura 4.3c apresenta uma imagem topográfica de AFM de uma das regiões granulares de um filme 90MG. Observa-se que a separação entre a região granular e a matriz é feita por meio de estruturas nodulares elevadas em relação à superfície do filme (indicadas por setas). Comparando esta figura com a Figura 4.3b, pode-se supor que estes nódulos limitantes têm a sua origem na ruptura da camada externa tubular dos fantasmas, semelhante ao visualizado na superfície do filme 20MG.

A Figura 4.4a mostra a imagem de contraste de fase do envelope granular do filme 5MG apresentado na Figura 4.3a. A escala de cinza ao lado das imagens de contraste de fase indica a diferença de fase entre as oscilações da haste e o sinal padrão que movimenta a cerâmica piezoelétrica durante o modo de contato intermitente. Ao contrário da imagem topográfica (Figura 4.3a), a imagem obtida com contraste de fase permite identificar que há uma nítida distinção entre a morfologia da região externa ao envelope granular (matriz) e a parte central do envelope granular. Observou-se também a presença de envelopes granulares com morfologia heterogênea em alguns filmes 5MG, conforme pode ser visualizado na imagem de AFM de contraste de fase (Figura 4.4b). Este envelope granular apresenta formato de gota, com eixo maior de aproximadamente 18 μm , eixo menor de 15 μm e altura de 0,75 μm . Observa-se que a morfologia rugosa no centro do envelope granular (indicado por uma seta) assemelha-se à da matriz, o que demonstra que nestes casos, durante o processo de secagem, as moléculas de amilose também se depositaram sobre o envelope granular. Observa-

se que uma interface profunda também aparece circundando estes envelopes granulares.

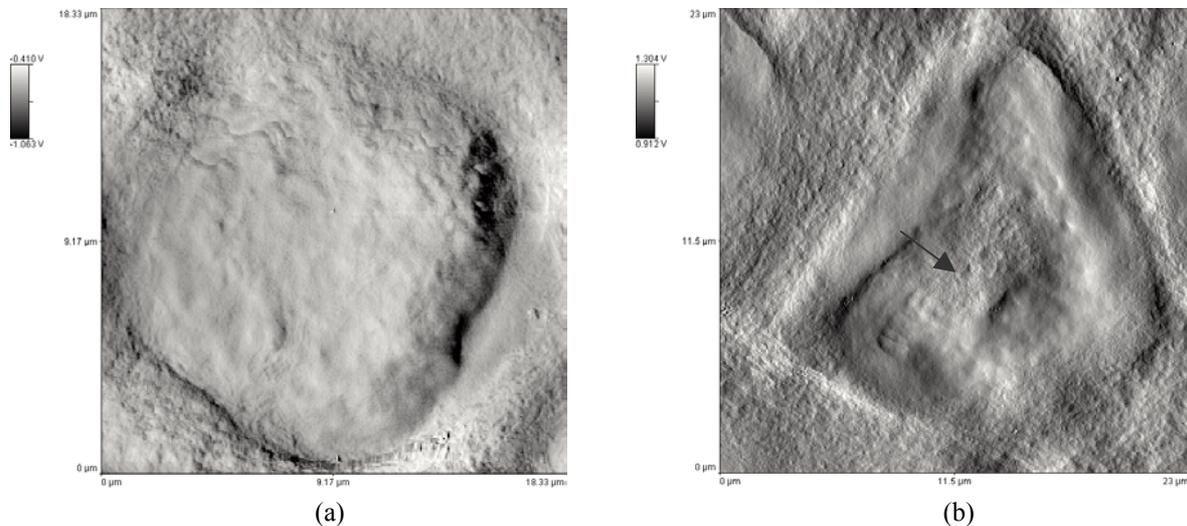


Figura 4.4: Imagens de contraste de fase obtidas por AFM em modo de contato intermitente. (a) Mesmo envelope granular apresentado na Figura 4.3a; (b) um envelope granular de um outro filme 5MG com superfície heterogênea.

Detalhes da região granular dos filmes 5MG, 20MG e 90MG podem ser comparados na Figura 4.5 por meio de imagens de topografia (a, c, e) e de imagens relacionadas de contraste de fase (b, d, f) obtidas por AFM. É válido ressaltar que as Figuras 4.5a-b correspondem ao zoom da parte central da superfície do envelope granular típico, ou seja, sem o depósito de amilose. De acordo com estas imagens, a morfologia da superfície da região granular dos filmes de amido plastificado com glicerol depende do tempo de aquecimento utilizado para a gelatinização dos grânulos nas suspensões originais. A Figura 4.5a mostra que a superfície dos envelopes granulares dos filmes 5MG é composta por estruturas de tamanhos semelhantes e por alguns nódulos dispostos em diagonal com diâmetros variando entre 500 e 800 nm. Estes nódulos não foram visualizados na superfície dos fantasmas e dos resíduos de fantasmas dos filmes 20MG (Figura 4.5b) e 90MG (Figura 4.5c). Com o aumento do tempo de gelatinização, observou-se um aumento de tamanho das estruturas globulares que compõem a superfície da região granular dos filmes. A rugosidade média quadrática (RMS) destas superfícies aumentou de $(8,3 \pm 0,2)$ nm, nos filmes de 5MG, para (22 ± 3) nm, nos filmes de 90MG. Os filmes 20MG apresentaram um valor intermediário para a rugosidade, (16 ± 2) nm.

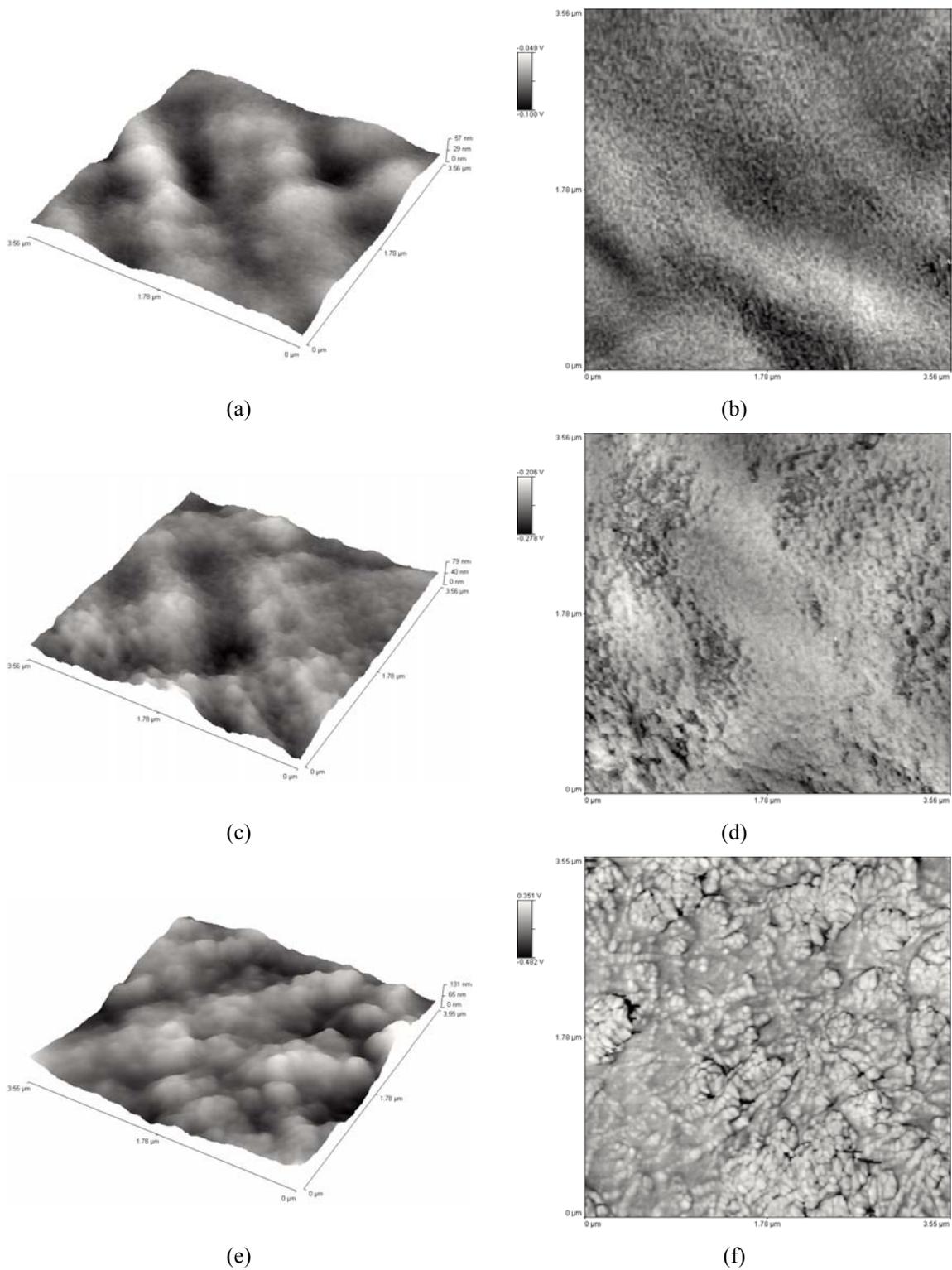


Figura 4.5: Imagens de AFM de topografia (a, c, e) e de contraste de fase (b, d, f) da parte central da região granular da superfície dos filmes de amido plastificados com água e glicerol. (a, b) 5MG, (c, d) 20MG e (e, f) 90MG.

As imagens de contraste de fase (Figuras 4.5b, 4.5d e 4.5f) mostram que, à medida que o tempo de aquecimento das suspensões de amido originais aumenta, a estrutura densa e homogênea da superfície do envelope granular do filme 5MG (Figura 4.5b) modifica-se para uma estrutura mais aberta composta por subunidades irregulares da região granular do filme 90MG (Figura 4.5f). Observa-se ainda um crescente contraste de fase na superfície dos filmes 20MG (Figura 4.5d) e 90MG (Figura 4.5f), o qual não está relacionado com a topografia dos filmes (Figuras 4.5c e 4.5e, respectivamente). Este contraste pode estar relacionado à separação de fases entre a camada externa rompida do fantasma, que consiste de moléculas de amilopectina (BALDWIN *et al.*, 1998), e as moléculas de amido, mais provavelmente amilopectina, liberadas do interior do fantasma para a superfície do filme. Estas observações corroboram a idéia de que a amilopectina da superfície difere de alguma forma das moléculas de amilopectina do interior do fantasma (FANNON & BEMILLER, 1992; ATKIN *et al.*, 1998b).

As Figuras 4.6a-c mostram imagens de contraste de fase da matriz (fase contínua) dos filmes 5MG, 20MG e 90MG, respectivamente. Observa-se que a matriz dos três filmes apresenta morfologia semelhante. Podem ser visualizadas estruturas alongadas e ovais, sendo que, em alguns pontos, as estruturas alongadas apresentam-se ordenadas. Esta semelhança morfológica parece indicar que a composição da matriz, predominantemente composta por moléculas de amilose, independe do tempo de aquecimento da suspensão de amido que originou o filme. No entanto, devido ao aumento da quantidade de amilose liberada dos grânulos de amido em função do tempo de gelatinização, a rugosidade da matriz aumentou de (24 ± 4) nm, para os filmes 5MG, para (39 ± 4) nm, para os filmes 90MG.

As estruturas alongadas da matriz dos filmes de amido plastificados com água e glicerol são apresentadas em maior detalhe na Figura 4.6d. Esta imagem corresponde a um zoom do canto direito inferior da Figura 4.6c. Nesta figura, observa-se claramente uma separação de fases na região central. Estudos baseados em análises termodinâmico-mecânicas e espectroscopia dielétrica de filmes de amilose de centeio plastificados com glicerol indicaram que estes dois componentes eram parcialmente miscíveis e foi sugerida a presença de uma fase rica em amilose e outra rica em glicerol (MOATES *et al.*, 2001). Comportamento semelhante também foi observado para filmes de amido de batata plastificados por glicerol (LOURDIN *et al.*, 1997). Desta

forma, pode-se supor que a região mais clara deva estar relacionada com a presença de uma fase rica em glicerol.

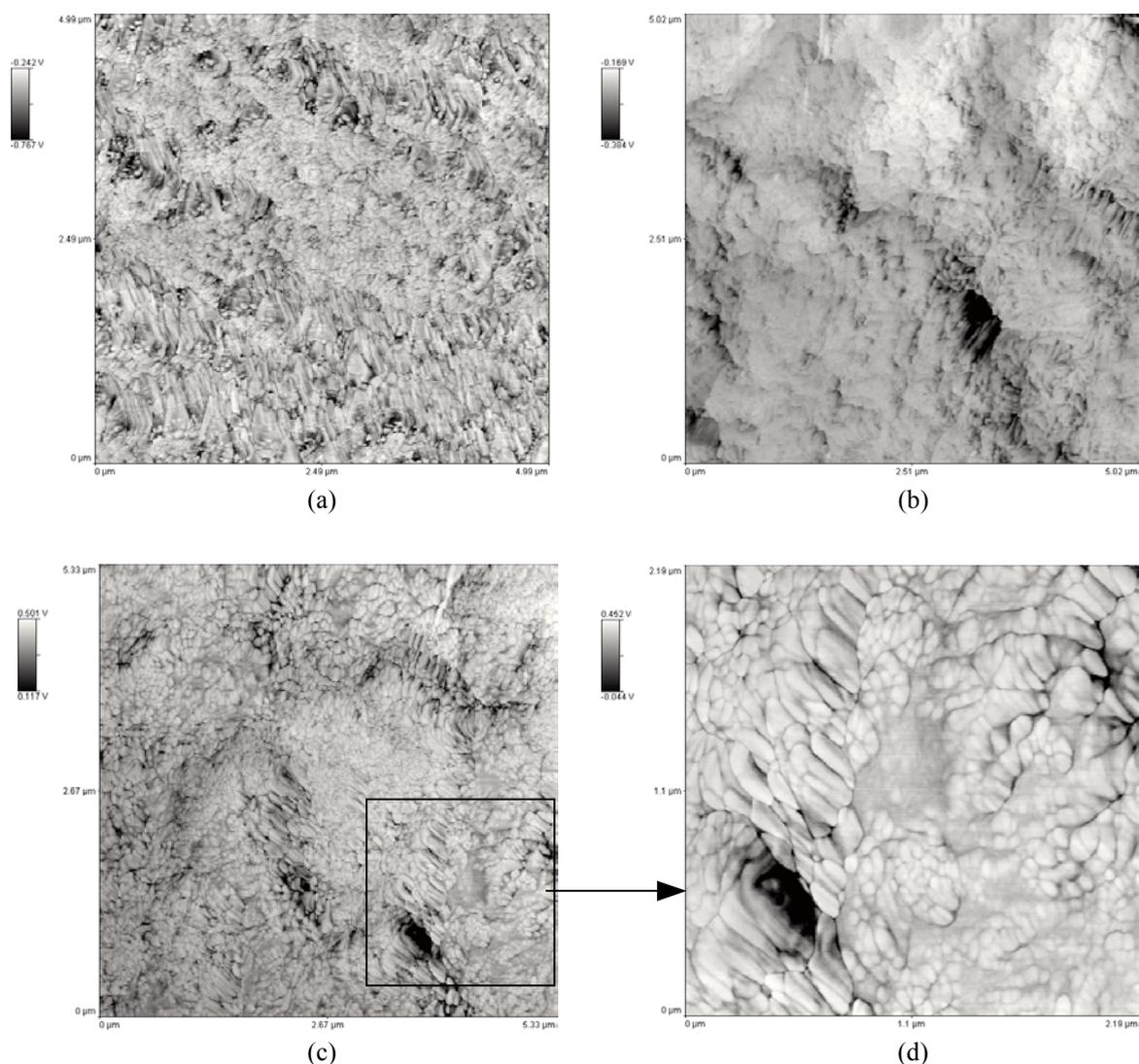


Figura 4.6: Imagens de AFM de contraste de fase da região contínua (matriz) da superfície dos filmes de amido plastificados com água e glicerol: (a) 5MG, (b) 20MG e (c) 90MG. (d) Detalhe do canto inferior direito de (c), indicado pelo quadrado contínuo.

A cristalinidade dos filmes de amido de milho 5MG e 90MG imediatamente após a secagem (filmes frescos) foi investigada por difração de raios-X (Figura 4.7, traços **a** e **b**, respectivamente). Os difratogramas mostram que, como esperado, os grânulos da suspensão gelatinizada perderam a estrutura cristalina do tipo A original do amido de milho nativo. Além disso, não houve diferença significativa no tipo de cristalinidade desenvolvida pelos filmes de amido plastificados com água e glicerol 5MG (a) e 90MG

(b). Independente do tempo de gelatinização empregado, os filmes apresentaram estruturas cristalinas do tipo B (ângulos de difração $16,7^\circ$ e $21,4^\circ$) e índices de cristalinidade do tipo B (X_c) semelhantes. Os índices X_c foram calculados em relação ao ângulo de difração característico de $16,8^\circ$ (2θ), de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.4, e resultaram nos seguintes valores, $X_c = 0,094$ para os filmes 5MG e $X_c = 0,088$ para os filmes 90MG.

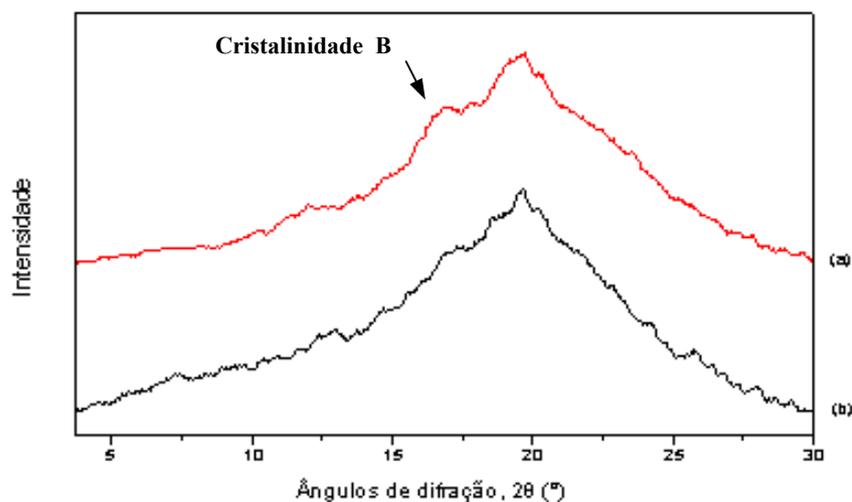


Figura 4.7: Difratogramas de raios-X de filmes obtidos imediatamente após a secagem de filmes de amido plastificados com água e glicerol 5MG (a) e 90MG (b) .

Estudos com microscopia eletrônica de transmissão e difração de raios-X mostraram que a cristalinidade das moléculas de amilose começa a se desenvolver rapidamente no processo de retrogradação de soluções aquosas diluídas de amilose. Por outro lado, a retrogradação das moléculas de amilopectina é um processo lento, que pode levar até semanas (VAN SOEST, 1996; PUTAUX *et al.*, 2000). Desta forma, quando moléculas de amilose são secas a partir de soluções aquosas, os filmes obtidos atingem uma cristalinidade final relativamente elevada, enquanto que, as moléculas de amilopectina formam filmes completamente amorfos. No entanto, com a adição de glicerol e sob umidade relativa do ar elevada, o filme de amilopectina pode apresentar traços de cristalinidade (RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998). Como a umidade relativa do ar durante a secagem dos filmes não foi medida e a suspensão de amido foi plastificada com glicerol, a cristalinidade do tipo B observada nos filmes 5MG e 90MG (Figura 4.7) pode ter sido decorrente da retrogradação das moléculas de amilose e/ou de amilopectina. Deste modo, foi necessário verificar se houve a

cristalização da amilopectina durante o processo de obtenção dos filmes 5MG e 90MG.

Com este intuito, grãos de amido de milho ceroso (99% de amilopectina) e filmes frescos de amido de milho ceroso plastificados com glicerol também foram analisados por difração de raios-X. A Figura 4.8 mostra os difratogramas de grãos de amido ceroso (traço **a**) e de um filme fresco de amido ceroso plastificado com glicerol (traço **b**). Este filme foi obtido a partir de suspensão de amido ceroso submetida ao aquecimento e agitação por 5 min, de acordo com o procedimento descrito no item 4.1.2. Pelos difratogramas, observa-se que o amido ceroso granular (traço **a**) possui estrutura cristalina do tipo A, enquanto que o filme fresco de amido ceroso (traço **b**) não apresenta cristalinidade. Este padrão de raios-X amorfo observado para o filme indica que, nas condições de aquecimento e agitação utilizadas para preparação do filme, 5 minutos de aquecimento foi suficiente para que a ordem do grânulo fosse perdida. Além disso, torna-se evidente que durante o processo de secagem, mesmo com a adição de glicerol, a umidade do ar utilizada não é suficiente para que as cadeias de amilopectina fiquem muito tempo em contato com a água e adquiram mobilidade para se recristalizar.

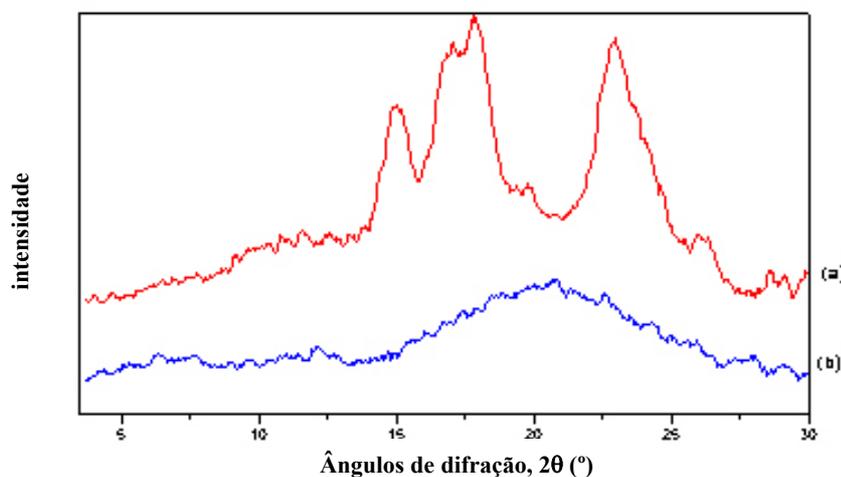


Figura 4.8: Difratogramas de raios-X de grãos de amido de milho ceroso (a) e de um filme fresco de amido ceroso plastificado com água e glicerol (b).

Com base nestas observações, é válido supor que o desenvolvimento da estrutura cristalina do tipo B nos filmes 5MG e 90MG (Figura 4.7) pode ser atribuída à rápida recristalização das moléculas de amilose durante o processo de secagem. Desta forma, os pequenos domínios ordenados presentes na matriz dos filmes de amido

plastificados (Figura 4.6) podem estar relacionados com a cristalinidade do tipo B detectada.

Alguns autores verificaram a co-cristalização das moléculas de amilose e de amilopectina em filmes frescos de amido de batata (HULLEMAN *et al.*, 1999; RINDLAV-WESTLING *et al.*, 2002). Esta co-cristalização pode acontecer tanto pelo arranjo de hélices duplas de amilose e hélices duplas de amilopectina quanto por hélices duplas de cadeias de amilose e de amilopectina interconectadas. As cadeias A das moléculas de amilopectina (Figura 2.1) do amido de batata são longas e podem facilmente interagir com as moléculas de amilose. No entanto, como as ramificações das moléculas de amilopectina do amido de milho são menores, é pouco provável que co-cristalização tenha ocorrido durante a secagem dos filmes 5MG e 90MG.

Dependendo do tempo de gelatinização da suspensão de amido original, os filmes apresentaram teores de água diferentes após 1 semana de acondicionamento (tempo necessário para que os filmes atingissem o equilíbrio com o ambiente dentro do dessecador). Os filmes 90MG apresentaram menor teor de água, 5,7%, enquanto que o teor de água dos filmes 5MG ficou em torno de 6,7%. Esta pequena diferença pode estar relacionada com a água absorvida pelos envelopes granulares das suspensões aquecidas por 5 min.

4.1.2 Influência da Adição de Glicerol

Além da água, glicerol é freqüentemente utilizado como plastificante a fim de controlar o processo e as propriedades dos materiais termoplásticos à base de amido. A fim de avaliar a influência do glicerol na morfologia dos filmes de amido produzidos por vazamento, suspensões aquosas de amido aquecidas por 5, 20, 50 e 90 minutos deram origem a filmes plastificados apenas com água e designados pelas siglas 5M, 20M, 50M e 90M, respectivamente. Foram empregadas as mesmas condições de aquecimento e agitação utilizadas na preparação dos filmes em presença de glicerol. Do ponto de vista macroscópico, observou-se que a ausência de glicerol como plastificante não alterou a aparência dos filmes.

A Figura 4.9 mostra imagens topográficas de AFM da superfície de filmes de amido de milho plastificados apenas com água. Ao comparar as Figuras 4.2a e 4.9a, verifica-

se que a superfície dos filmes obtidos a partir de suspensões aquecidas por 5 min apresenta morfologia semelhante, independentemente da composição do solvente. No filme 5M, os envelopes granulares apresentam aproximadamente as mesmas dimensões médias ($10,7 \mu\text{m}$ no eixo maior e $7,2 \mu\text{m}$ no eixo menor) observadas para os filmes 5MG. Ao redor dos envelopes granulares, depressões também podem ser visualizadas.

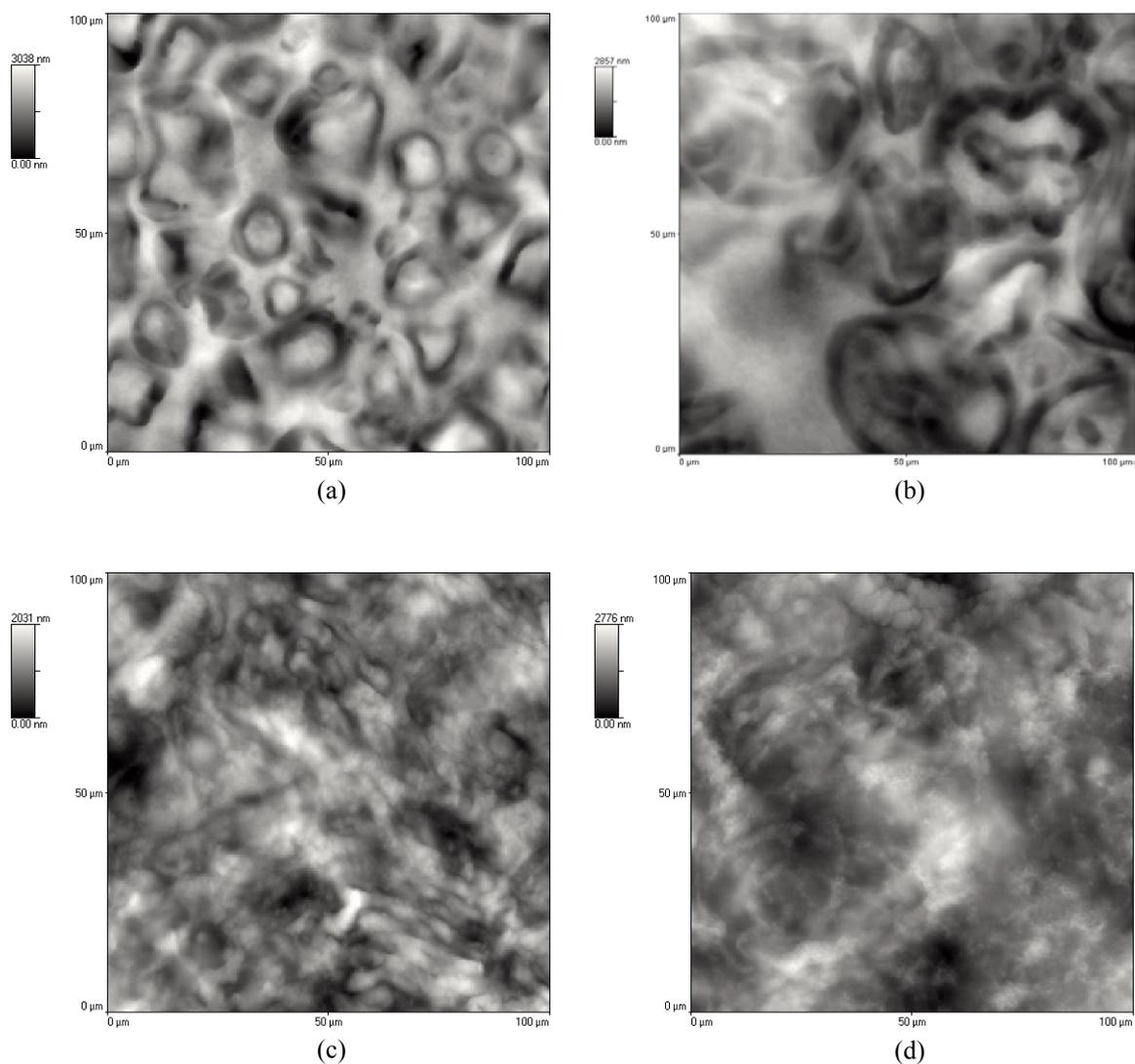


Figura 4.9: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo de contato intermitente da superfície de filmes de amido de milho plastificados apenas com água. (a) 5M, (b) 20M, (c) 50M e (d) 90M.

Comparando os filmes obtidos a partir de suspensões aquecidas por 20 min, com e sem glicerol (20MG e 20M, respectivamente), observa-se que a superfície do filme

20M (Figura 4.9b) apresenta fantasmas com dimensões maiores e, aparentemente, mais enrugados do que aqueles visualizados nos filmes 20MG (Figura 4.2b). Conforme discutido no Capítulo 2, a adição de solutos não aquosos ao sistema amido-água aumenta a temperatura de gelatinização do amido, uma vez que contribuem para a redução do nível de plastificação das regiões amorfas do grânulo, sendo portanto necessário um nível mais elevado de energia térmica para que o grânulo possa intumescer e dar início ao processo de gelatinização (PERRY & DONALD, 2002). Portanto, as diferenças observadas entre a superfície dos filmes 20M e 20MG indicam que a suspensão de amido que deu origem ao filme 20M (sem glicerol) estava provavelmente em um estágio de gelatinização mais avançado do que a suspensão original do filme 20MG, o que está de acordo com o efeito retardante do glicerol. A superfície dos filmes 50M (Figura 4.9c) e 90M (Figura 4.9d) apresenta-se mais homogênea, quando comparada com os filmes 5M e 20M. Com o aquecimento mais prolongado da suspensão de amido, os fantasmas são fragmentados.

Assim como nos filmes plastificados por glicerol, a morfologia da matriz não é afetada significativamente pelo tempo de gelatinização. A Figura 4.10 mostra uma imagem topográfica obtida por AFM da matriz de um filme de amido 5M (sem glicerol). Em comparação com a matriz de filmes plastificados com glicerol (Figura 4.6d), observa-se que a matriz do filme 5M (Figura 4.10) também é composta por estruturas alongadas e ovais, apresentando também alguns domínios ordenados. No entanto, nos filmes sem glicerol, as moléculas de amilose parecem formar agregados maiores, em média, 370 nm no eixo maior e 100 nm no eixo menor. Outro ponto importante a ser ressaltado é o fato de não ter sido visualizada separação de fases nos filmes sem glicerol. Deste modo, é razoável supor que na matriz dos filmes de amido de milho plastificados com água e glicerol ocorra a separação de uma fase rica em amido e outra rica em glicerol.

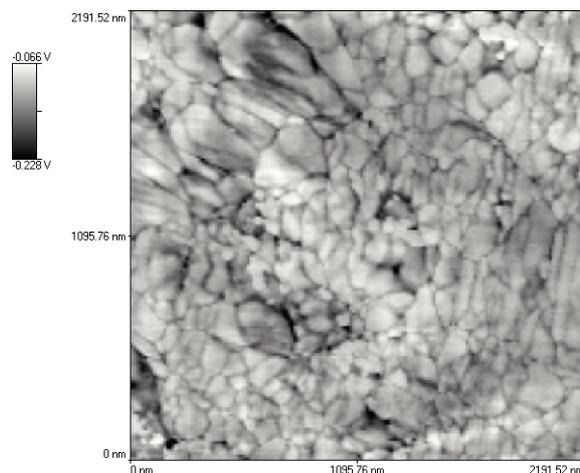


Figura 4.10: Imagem de contraste de fase obtida por AFM em modo de contato intermitente da região contínua (matriz) da superfície de um filme de amido 5M plastificado apenas com água.

4.1.3 Teste de Envelhecimento

O envelhecimento dos filmes de amido durante a armazenagem está relacionado com mudanças estruturais do material e recristalização das moléculas do amido em estruturas cristalinas do tipo B (VAN SOEST & VLIEGENTHART, 1997). A fim de avaliar os efeitos decorrentes do fenômeno de envelhecimento, diversos filmes de amido de milho obtidos a partir de suspensões aquecidas por 5 min e plastificados com água e glicerol foram acondicionados em dessecador com umidade relativa do ar (U.R.) controlada em $(50 \pm 5)\%$. Estes filmes foram periodicamente analisados por difração de raios-X e por AFM em modo de contato intermitente. A fim de evitar resultados enganosos, sempre que possível, buscou-se obter imagens da mesma região da superfície das amostras. Os filmes 5MG foram escolhidos por serem plastificados com glicerol e, assim, aproximarem-se mais dos filmes empregados comercialmente e por apresentarem a região granular e a matriz mais facilmente identificáveis do que as dos filmes 20MG e 90MG.

Na Figura 4.11, são apresentados difratogramas de raios-X em função do tempo de envelhecimento de um filme de amido plastificado com água e glicerol, obtido a partir de suspensões de amido aquecidas por 5 min (filme 5MG) e acondicionado sob U.R.

de 50%. Como era esperado, observa-se que ao longo do tempo, ocorre a retrogradação das moléculas de amilose e amilopectina com o conseqüente desenvolvimento de cristalinidade do tipo B no filme. No filme fresco, o pequeno pico de difração no ângulo em torno de 17° (2θ) não pode ser visualizado corretamente devido ao pico referente à cristalinidade do tipo V_H ($2\theta = 20,9^\circ$). Conforme discutido no item 4.1.1, esta cristalização rápida é provavelmente decorrente da cristalização das moléculas de amilose. Após 17 dias de acondicionamento, o pico a 17° (2θ) é claramente definido e o outro pico característico da cristalinidade do tipo B em 22° (2θ) também começa a destacar-se. Acredita-se que este aumento de cristalinidade possa estar relacionado ao início da retrogradação das moléculas de amilopectina.

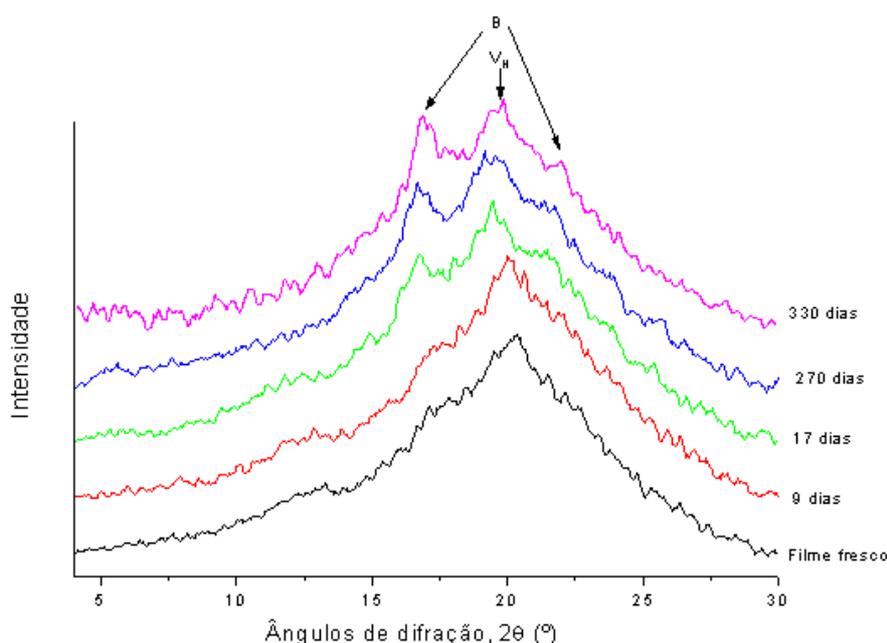


Figura 4.11: Difratogramas de raios-X de um filme de amido de milho 5MG produzidos por vazamento e plastificados com água e glicerol em função do tempo de envelhecimento.

A Figura 4.12 mostra a evolução do índice de cristalinidade do tipo B com o tempo de envelhecimento do mesmo filme apresentado na figura anterior. O índice de cristalinidade do tipo B foi calculado de acordo com o procedimento descrito no item 3.3.4. O gráfico mostra que a cristalinidade do tipo B cresce rapidamente nos primeiros 3 meses e depois, após mais ou menos 8 meses de acondicionamento, tende a um valor de equilíbrio.

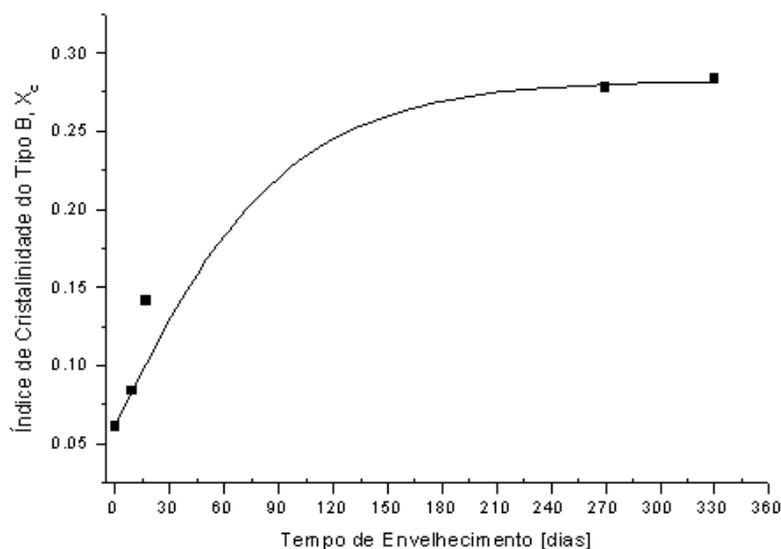


Figura 4.12: Evolução do índice de cristalinidade do tipo B (X_c) do filme de amido 5MG em função do tempo de envelhecimento.

Na Figura 4.13, são apresentadas imagens de AFM de $80\ \mu\text{m} \times 80\ \mu\text{m}$ da mesma região de um filme de amido 5MG após tempos de acondicionamento variando de 7 dias a 9 meses. Não foi observada nenhuma alteração no aspecto geral dos filmes após 9 meses de acondicionamento. A rugosidade geral desta região também não apresentou variação significativa, mantendo o valor médio de $(448 \pm 14)\ \text{nm}$. No entanto, a altura média da região apresentou um aumento de quase 20% após o período de armazenagem.

Imagens de contraste de fase da superfície da matriz dos filme 5MG acondicionado por 7 dias (Figura 4.14a) e por 9 meses (Figura 4.14b) também não mostram alteração morfológica significativa. Por meio das imagens, é possível identificar estruturas alongadas ordenadas, sendo que, aparentemente, a ordenação é maior no filme mais velho. Conforme discutido no item 4.1.1, estes domínios ordenados podem estar relacionados com a cristalinidade da amostra. No entanto, como a superfície da matriz não apresenta características marcantes que possam ser utilizadas como ponto de referência, não há como garantir que exatamente a mesma região tenha sido analisada. Portanto, não é possível comprovar se o aumento do número de estruturas ordenadas observado na Figura 4.14b seja decorrente do aumento da cristalinidade dos filmes com o tempo.

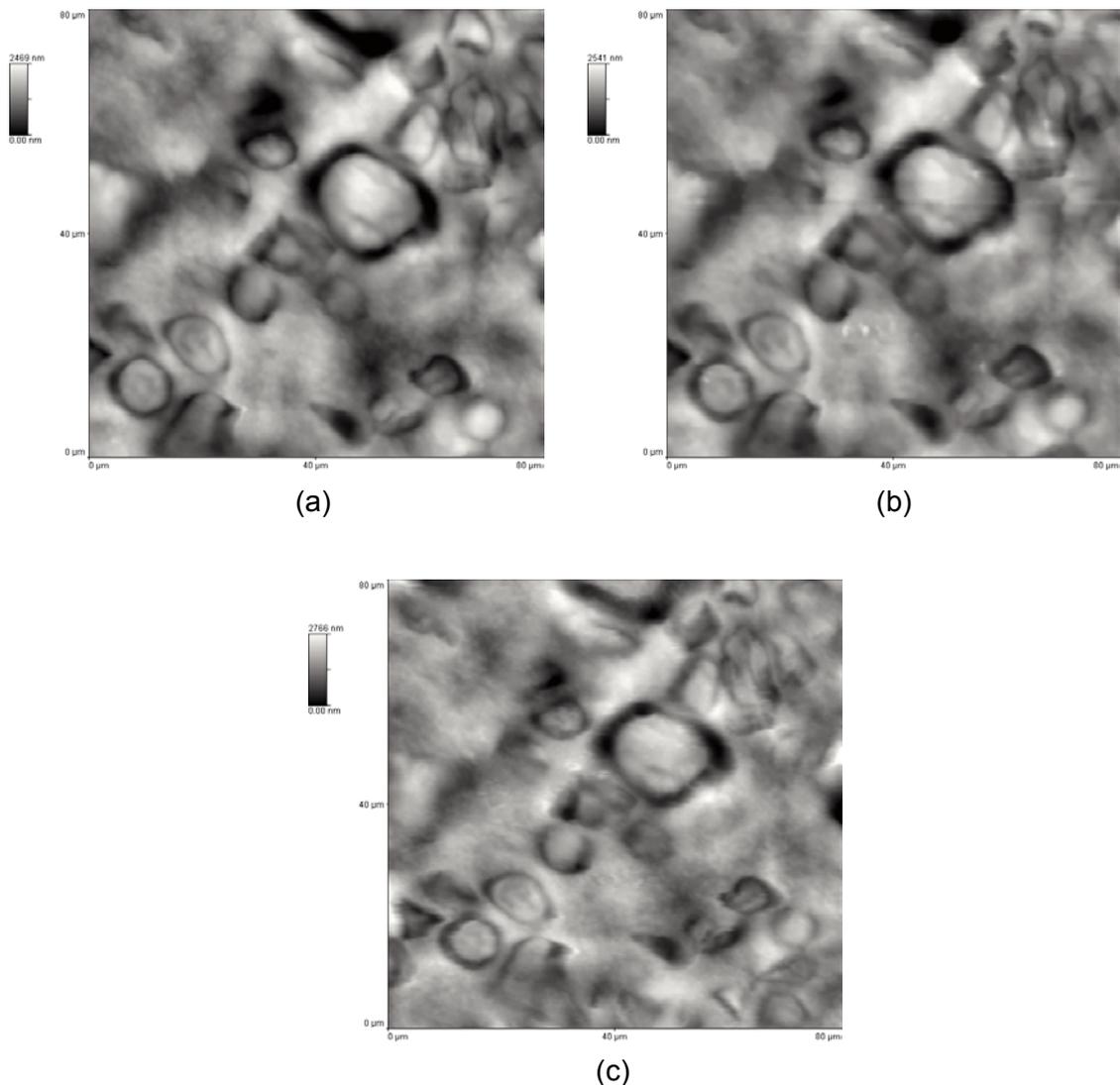


Figura 4.13: Imagens topográficas obtidas por AFM em modo de contato intermitente de um filme de amido 5MG acondicionado a U.R. de 50% por (a) 7 dias, (b) 34 dias e (c) 9 meses.

Ao contrário das imagens da matriz, as imagens da superfície do envelope granular dos filmes envelhecidos não foram reprodutíveis e as estruturas não foram bem identificadas. Um dos motivos pode ter sido a diferença de rugosidade entre a matriz e o envelope granular. A região granular dos filmes 5MG apresenta rugosidade quase 5 vezes menor do que a determinada para a matriz (item 4.1.1). Além disso, devido a maior hidroflicidade desta região, sua análise torna-se dificultada, tendo em vista a diminuição dos detalhes topográficos apresentados.

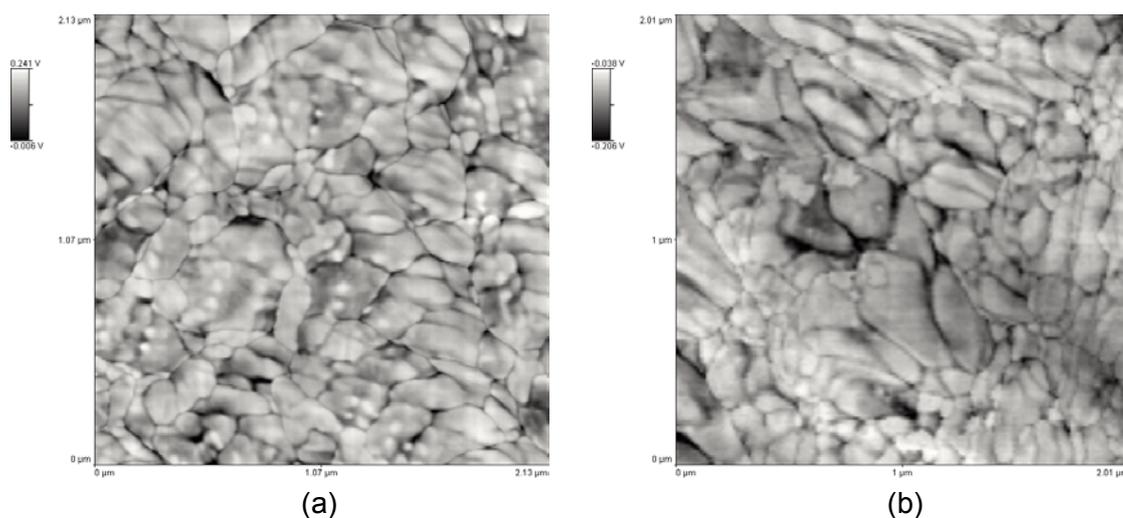


Figura 4.14: Imagens de contraste de fase obtidas por AFM em modo de contato intermitente da matriz de um filme de amido 5MG acondicionado a U.R. de 50% por (a) 7 dias e (b) 9 meses.

4.1.4 Influência da umidade relativa do ar durante o acondicionamento dos filmes

Conforme apresentado no Capítulo 2, a umidade relativa do ar (U.R.) afeta as propriedades físicas dos filmes de amido durante a sua armazenagem. A água age como plastificante, aumentando a mobilidade das moléculas do amido e, conseqüentemente, diminuindo a sua temperatura de transição vítrea (SHOGRÉN, 1993). O efeito da umidade relativa do ar na microestrutura dos filmes de amido foi avaliado por meio de análises de difração de raios-X e de AFM. Logo após o processo de secagem, filmes frescos de amido 5MG foram acondicionados em dessecador sob U.R. de 30%, 50% e 90% por 20 dias. Não foi possível acompanhar o envelhecimento dos filmes armazenados a U.R. de 90% por um período prolongado, pois, após 20 dias, verificou-se que as amostras foram atacadas por fungos.

A Figura 4.15 apresenta imagens topográficas obtidas por AFM da superfície de filmes 5MG expostos à U.R. de 30% (a), 50% (b) e 90% (c). Estas imagens mostram que o aspecto geral dos filmes é preservado, uma vez que a matriz e o envelope granular podem ser claramente identificados. Embora a diferença entre a altura e a rugosidade geral dos filmes não seja significativa, observa-se que a região de interface entre a matriz e o envelope granular é menos pronunciada nos filmes acondicionados

a U.R. de 90%. Este fato pode ser um indício de que tanto a matriz quanto a região granular aumentam de volume com o aumento da U.R.

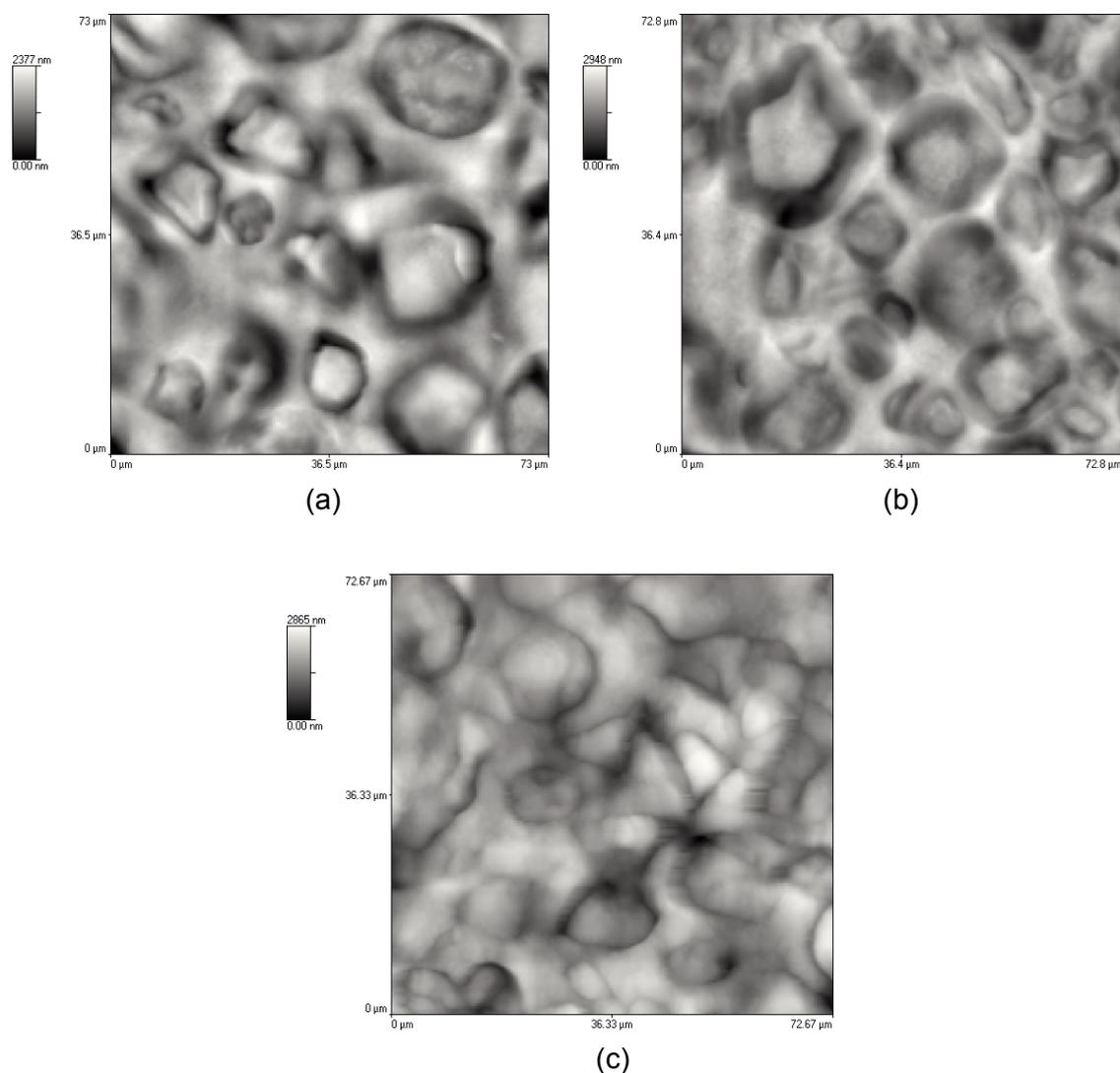


Figura 4.15: Imagens de topografia obtidas por AFM de filmes de amido termoplástico 5MG armazenados por 20 dias sob umidade relativa de (a) 30%, (b) 50% e (c) 90%.

A Figura 4.16 apresenta detalhes da matriz dos filmes submetidos a diferentes valores de umidade relativa do ar, 30% (b), 50% (c) e 90%(c). Verifica-se que a matriz dos filmes é composta por estruturas alongadas e alguns domínios ordenados. Não são observadas alterações significativas na morfologia dos filmes acondicionados a U.R. de 30% e 50% (Figuras 4.16a–b). No entanto, observa-se que em ambiente com umidade relativa mais elevada, as dimensões das estruturas da matriz aumentam em aproximadamente 30% (Figura 4.16c).

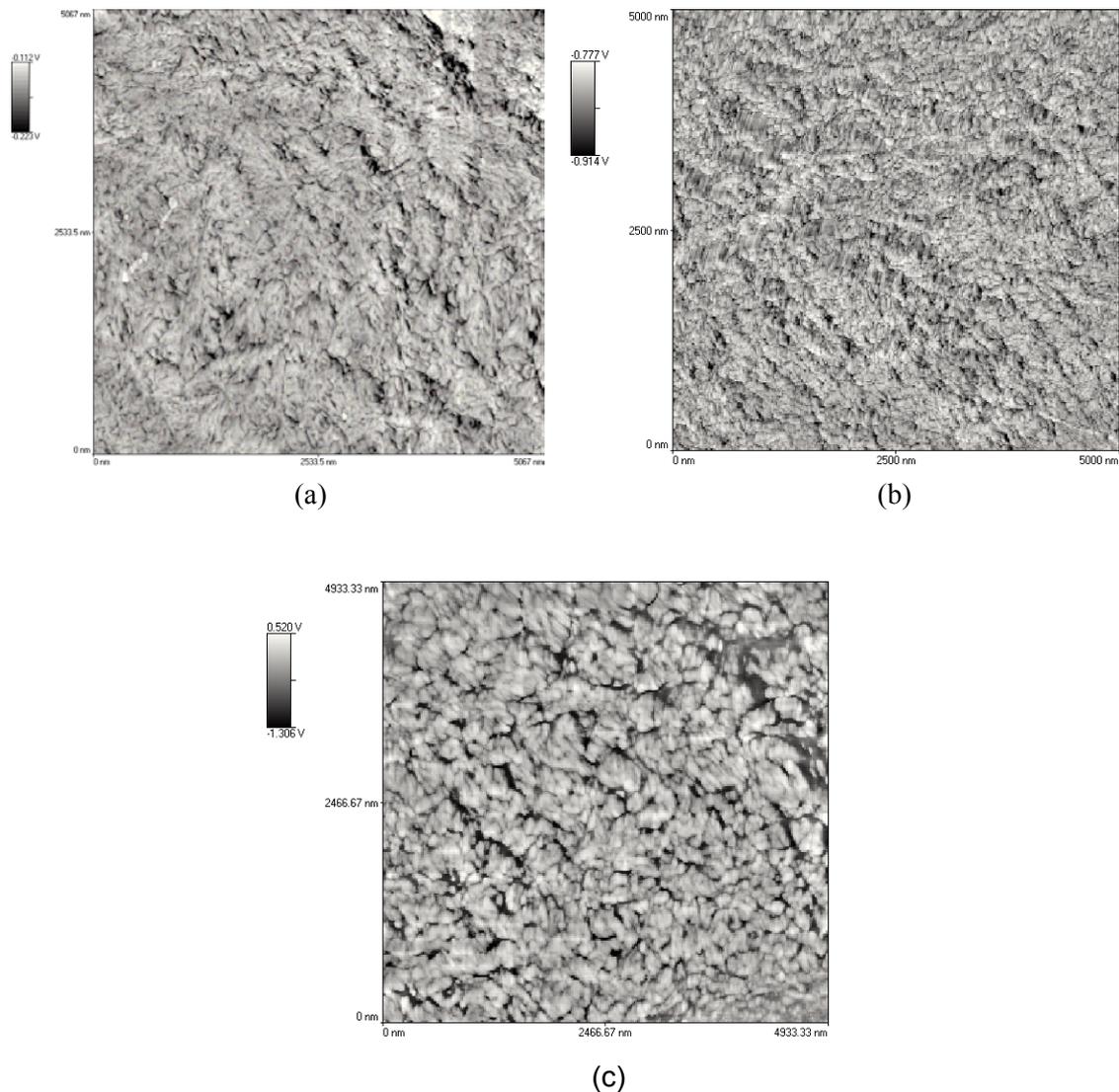


Figura 4.16: Imagens de contraste de fase obtidas por AFM em modo de contato intermitente da matriz de filmes de amido termoplástico 5MG armazenados por 20 dias sob umidade relativa de (a) 30%, (b) 50% e (c) 90%.

Conforme apresentado na Figura 4.17, as estruturas da região granular dos filmes armazenados a U.R. de 50% (a) e 90% (b) também aumentam de tamanho à medida que a umidade relativa do ar aumenta. Independentemente do tamanho, a morfologia geral dos dois filmes é a mesma para esta região.

Com base nas Figuras 4.15-4.17, é razoável admitir que, com o aumento da U.R., as moléculas de amido absorvem água e incham, refletindo, assim, no aumento das estruturas que compõem a matriz e a região granular. Esta observação está coerente

com o fato de que o teor de água dos filmes aumenta de 3,5% para 13,9%, quando a U.R. a qual os filmes estão submetidos aumenta de 30% para 90%, respectivamente (Tabela 4.1). De acordo com o trabalho de STADING *et al.* (2001), esta relação direta entre o aumento do teor de água em função da U.R. pode indicar que os filmes de amido analisados estivessem no estado borrachoso, ou seja, a temperatura de transição vítrea deste polímeros estaria abaixo da temperatura ambiente.

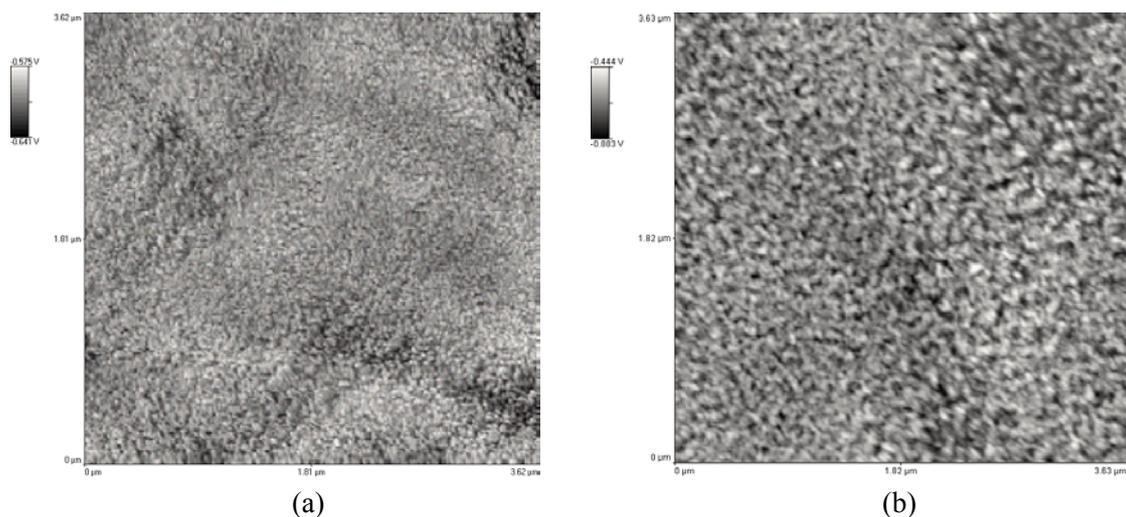


Figura 4.17: Imagens de contraste de fase obtidas por AFM em modo de contato intermitente da superfície do envelope granular de filmes de amido termoplástico 5MG armazenados por 20 dias sob umidade relativa de (a) 50% e (b) 90%.

Pela Tabela 4.1, observa-se também que o índice de cristalinidade do tipo B dos filmes submetidos a U.R. mais elevada é aproximadamente 95% maior do que os acondicionados a U.R. de 30%. O rearranjo das cadeias amorfas do amido na presença de água durante o acondicionamento já foi reportado por vários autores (RINDLAV *et al.*, 1997; STADING *et al.*, 2001; MATHEW & DUFRESNE, 2002). O fenômeno de retrogradação é favorecido pelo efeito plastificante da água. Durante a formação de domínios cristalinos, o plastificante é excluído das regiões cristalinas, aumentando, assim, a quantidade deste composto nas regiões amorfas. Desta forma, a mobilidade das cadeias poliméricas nas regiões amorfas aumenta favorecendo a ordenação das cadeias e, conseqüentemente, o aumento da cristalinidade.

Tabela 4.1: Teor de água e índice de cristalinidade do tipo B (X_c) de filmes 5MG armazenados sob diferentes umidade relativas por 20 dias.

Umidade Relativa do Ar (%)	Teor de água dos filmes (% p/p)	Índice de cristalinidade do tipo B
30	3,51	0,20
50	6,28	0,26
90	13,9	0,39

4.2 Recobrimento dos Filmes de Amido Termoplástico

O objetivo principal deste trabalho de tese foi a obtenção de filmes de amido termoplástico com hidrofobicidade reduzida. Com este intuito, filmes de amido produzidos por vazamento e plastificados com água e glicerol (filmes 5MG e 90MG) foram recobertos com carbono hidrogenado (C:H) utilizando descarga luminescente em atmosfera de 1-buteno (C_4H_8) e 1,3-butadieno (C_4H_6). Foram utilizados como substrato, filmes de amido envelhecidos por 7 a 30 dias sob umidade relativa do ar (U.R.) de $(50 \pm 5)\%$. A escolha dos gases e das condições de deposição foram baseadas em experiências do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE e nos trabalhos de VIDAURRE (2001).

Conforme discutido anteriormente, os filmes à base de amido perdem água em ambiente de vácuo. Após a deposição por plasma, quando a câmara de vácuo é aberta e ao entrar em equilíbrio com a pressão atmosférica, o filme de amido absorve água, incha e, como o recobrimento não se expande com a mesma facilidade, pode ocorrer a formação de trincas e a quebra no recobrimento. Assim, para o recobrimento dos filmes de amido por plasma foram empregados: pressão de base mais elevada (6 Pa), um método de limpeza do sistema utilizando o próprio gás precursor do plasma e a introdução contínua deste gás na câmara após o desligamento da radiofrequência, visando não comprometer a integridade estrutural do substrato. Em todos os casos, durante a polimerização por plasma, a pressão total dentro do reator e a energia entregue ao plasma, medida em termos do potencial de autopolarização (V_b), foram mantidas constantes em 8 Pa e -60 V, respectivamente, sendo variável apenas o tempo de exposição dos filmes ao plasma.

Nos itens a seguir, serão apresentados os resultados da caracterização dos filmes de amido após uma de suas superfícies ter sido exposta a uma atmosfera de plasma. A correlação entre os resultados será esclarecida ao longo do texto.

4.2.1 Taxa de Deposição

A Tabela 4.2 mostra a taxa de deposição dos filmes em atmosfera de plasma de 1-buteno e 1,3-butadieno para o conjunto de experimentos realizados neste trabalho e para outros experimentos realizados no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE, utilizando o mesmo reator e as mesmas condições de pressão de operação e de potencial de autopolarização. A grande diferença entre os dois conjuntos de experimentos foi a pressão de base (P_{base}) utilizada, 6 Pa para este trabalho e 10^{-3} Pa para as demais deposições. É válido ressaltar que as medidas de espessura dos filmes depositados foram feitas em placas de silício utilizadas como referência (item 4.3.10).

Tabela 4.2: Taxa de deposição dos filmes de C:H obtidos em atmosfera de plasma de 1-buteno e 1,3-butadieno para o conjunto de experimentos realizados neste trabalho ($P_{\text{base}} = 6$ Pa) e para outros realizados no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE ($P_{\text{base}} = 10^{-3}$ Pa).

	Taxa de deposição, [nm/min]	
	Neste trabalho ($P_{\text{base}} = 6$ Pa)	Outras deposições ($P_{\text{base}} = 10^{-3}$ Pa)
1-buteno	2,10	8,54
1,3-butadieno	1,85	7,67

Pela Tabela 4.2, verifica-se que a taxa de deposição dos filmes de C:H variou de acordo com a natureza do hidrocarboneto empregado como gás precursor do plasma, sendo que os filmes obtidos a partir do 1-buteno depositaram-se com uma velocidade aproximadamente 10% maior do que aqueles obtidos com 1,3-butadieno. VIDAURRE (2001) sugeriu que a taxa de deposição pudesse estar relacionada com a sensibilidade ao plasma (ou tendência à fragmentação) de cada gás.

Outro fato importante a ser observado é que a pressão de base utilizada influenciou significativamente a taxa de deposição dos filmes. Com a pressão de base de 6 Pa, a taxa de deposição foi 4 vezes menor do que com a pressão de base maior. Como o método de limpeza da câmara de deposição utilizado neste trabalho de tese foi basicamente substitucional, ou seja, o ar atmosférico contido na câmara foi substituído pelo gás precursor do plasma e como a molécula de hidrogênio apresenta maior dificuldade para ser retirada do ambiente, pode-se supor que a concentração de hidrogênio durante a deposição com pressão de base de 6 Pa estivesse mais elevada do que durante as demais deposições com pressão de base mais baixa, onde, além da bomba mecânica, a bomba difusora também foi utilizada para a limpeza da câmara. Durante o processo de deposição de C:H, o hidrogênio atômico contido no plasma pode reagir com a superfície do substrato por meio da saturação de ligações insatisfeitas, abstração de átomos de hidrogênio coordenados, hidrogenação de grupos de carbono sp^2 e erosão de átomos de carbono. Estas reações acarretam a redução da taxa de deposição (JACOB, 1998). Portanto, é razoável afirmar que quanto maior a pressão de base, maior a concentração de hidrogênio atômico durante a deposição e, conseqüentemente, menor a taxa de crescimento dos filmes.

4.2.2 Avaliação do Método de Limpeza do Sistema

A limpeza do sistema é uma etapa importante antes do processo de recobrimento, uma vez que possíveis contaminantes presentes na atmosfera do plasma podem causar interferência e até mesmo serem depositados no substrato juntamente com o filme de C:H. A maior preocupação em relação ao método de limpeza empregado era a presença de moléculas de oxigênio na superfície do substrato.

A fim de avaliar a composição química da camada polimérica depositada e verificar a eficiência do método de limpeza utilizado, placas de silício recobertas em ambiente de plasma de 1,3-butadieno foram analisadas por espectroscopia de elétrons Auger em função da profundidade, imediatamente após terem sido retiradas da câmara de deposição (Figura 4.18). O recobrimento analisado apresentou espessura de 190 nm. Os espectros obtidos mostram que o recobrimento é constituído apenas por carbono e não indicam a presença de oxigênio, mesmo após 14 minutos de desbaste, quando o substrato de silício foi atingido (espectro c). O pico de argônio observado nos espectros (b) e (c) corresponde ao gás de desbaste utilizado que é implantado na

amostra durante a análise. Verifica-se, portanto, que o método aplicado para limpeza do sistema foi eficiente e não introduziu nenhuma impureza ao recobrimento.

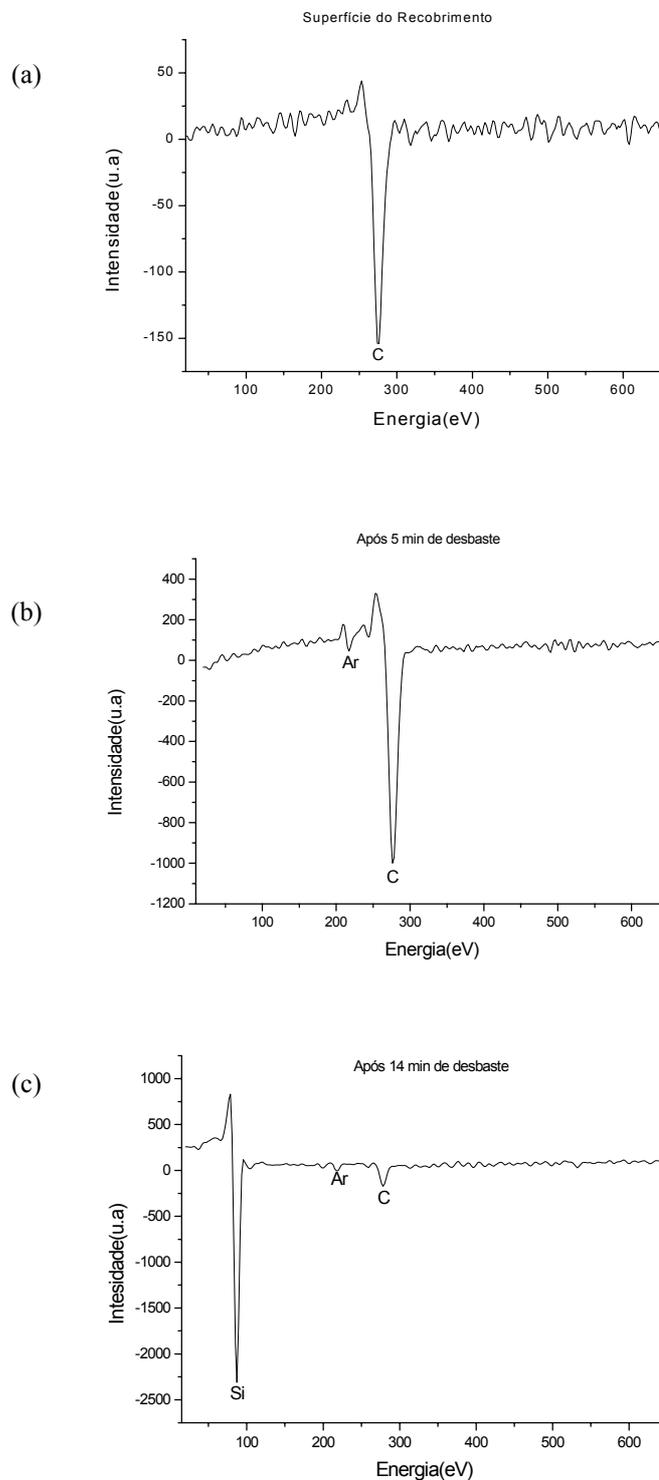


Figura 4.18: Espectros de elétrons Auger da camada depositada por plasma a partir de 1,3-butadieno sobre placas de silício em função do tempo de desbaste.

4.2.3 Absorção de Água dos Filmes Recobertos

A medida da quantidade de absorção de água dos filmes recobertos e não-recobertos foi feita por meio do aumento de massa após uma das superfícies das amostras ter sido colocada em contato com uma coluna de água destilada por 2 min. Este tempo foi estipulado de forma a que os substratos pudessem manter a sua integridade estrutural e serem pesados. A Figura 4.19 mostra uma fotografia do filme de amido não-recoberto 5MG e do mesmo filme recoberto em ambiente de plasma de 1-buteno com uma camada de 30 nm após o teste de absorção de água. Estas fotografias foram tiradas com uma câmara digital Nikon, modelo Cool-Pix 990. Por meio da Figura 4.19, é possível observar que a água se difunde por todo substrato (à esquerda). O excesso de plastificante acarreta o amolecimento excessivo e, posteriormente, a desestruturação do material. Por outro lado, o filme recoberto permanece visualmente intacto (à direita).



Figura 4.19: Fotografia do filme de amido não-recoberto 5MG (à esquerda) e do mesmo filme recoberto em ambiente de plasma de 1-buteno com uma camada de 30 nm (à direita) após o teste de absorção de água.

A Figura 4.20 ilustra os resultados obtidos para a variação percentual do teor de absorção de água pelos filmes de amido 5MG em função da espessura do recobrimento e da natureza do gás precursor utilizado. Utilizando plasma de 1,3-butadieno obteve-se conseguida uma redução máxima de $(82 \pm 4)\%$, na absorção de água, para um recobrimento de 100 nm de espessura. No entanto, os recobrimentos produzidos a partir de plasma de 1-buteno apresentaram uma redução

média da absorção de água de $(52 \pm 4)\%$, independentemente da espessura do recobrimento.

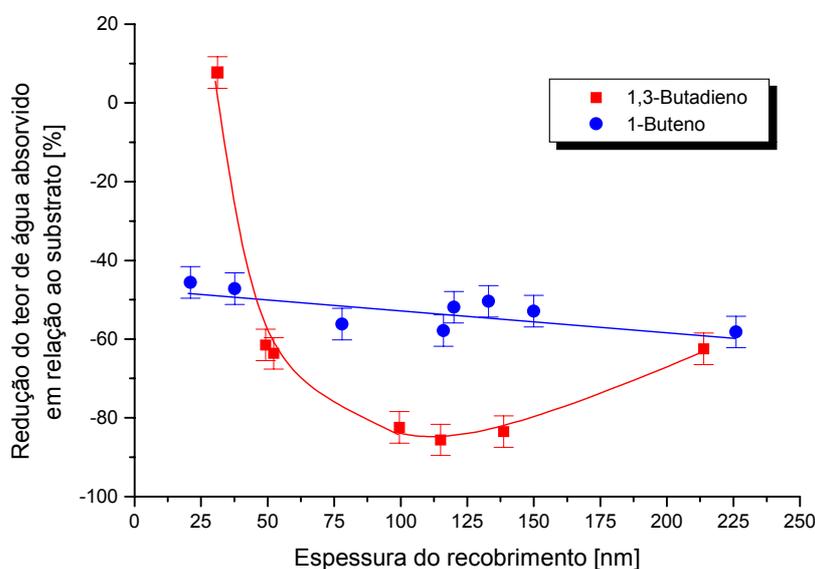


Figura 4.20: Redução do teor de absorção de água em relação ao substrato para filmes de amido 5MG recobertos com plasma a partir de 1,3-butadieno (■) e 1-buteno (●) para várias espessuras do recobrimento.

Quando os filmes 90MG foram utilizados como substrato para a deposição a partir de 1-buteno, observou-se uma variação significativa da redução do teor de água absorvida pelos filmes em função do tempo de exposição ao plasma e, conseqüentemente, da espessura do recobrimento (Figura 4.21). Com plasma de 1-buteno, o valor máximo alcançado para a redução no teor de absorção de água foi de $(90 \pm 5)\%$ para recobrimentos com espessura de aproximadamente 80 nm.

Os gráficos das Figuras 4.20 e 4.21 indicam que os recobrimentos de C:H provavelmente ajam como uma barreira física à absorção de água. No caso dos filmes 5MG recobertos com plasma de 1,3-butadieno e dos filmes 90MG recobertos com plasma de 1-buteno, a eficiência dos recobrimentos aumentou para espessuras maiores até um determinado valor crítico. O valor desta espessura crítica variou de acordo com cada filme, tendo sido maior para os filmes 5MG recobertos com 1,3-butadieno.

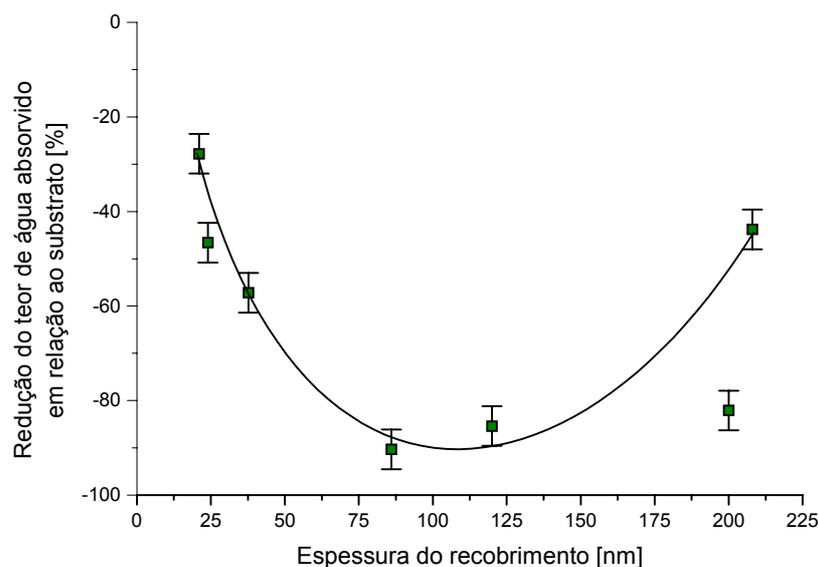


Figura 4.21: Redução do teor de absorção de água em relação ao substrato para filmes de amido 90MG recobertos com plasma 1-buteno para várias espessuras do recobrimento.

O aumento da absorção de água para filmes com recobrimentos mais espessos pode ser atribuído à formação de trincas decorrentes do relaxamento de tensões internas do filme depositado, como foi anteriormente observado por outros autores (VASQUEZ-BORUCKI, 1999; VIDAURRE, 2001). Membranas comerciais de polisulfona foram recobertas por um filme depositado durante 40 minutos, em plasmas de metano, 1-buteno e 1,3-butadieno com diferentes tensões de autopolarização (VIDAURRE, 2001). A autora verificou o surgimento de trincas nos recobrimentos mesmo a baixas energias.

A tensão interna de filmes C:H produzidos a partir de 1-buteno e de 1,3-butadieno foi de 0,5 GPa e 2,5 GPa, respectivamente, utilizando V_b de $-60V$ e pressão do gás de 8 Pa. Estes valores demonstram que o recobrimento obtido a partir de 1-buteno apresenta menor tendência à formação de trincas. Este fato talvez explique o comportamento dos filmes 5MG (Figura 4.20). VASQUEZ-BORUCKI (1999) observou que os filmes de C:H produzidos a partir de metano fraturaram mais intensamente quando depositado sobre polímeros com baixa cristalinidade e módulo de elasticidade menor, ou seja, que apresentavam estrutura mais flexível. Com base nestes argumentos, pode-se supor que o provável aparecimento de trincas nos recobrimentos

produzidos a partir de 1-buteno apenas quando depositados sobre os filmes 90MG pode estar relacionado com a menor resistência mecânica do substrato.

4.2.4 Ângulo de Contato e Cinética de Molhabilidade

A Tabela 4.3 mostra uma média dos ângulos de contato obtidos para placas de silício e filmes 5MG e 90MG recobertos com plasma de 1-buteno e 1,3-butadieno com diferentes tempos de deposição e para os respectivos substratos. Estes valores foram obtidos após a gota de água ter sido colocada em contato com a superfície dos filmes por 30s. Em relação aos substratos de amido, os filmes 90MG mostraram-se menos hidrofílicos do que os 5MG, apresentando um ângulo de contato aproximadamente 43% maior. Esta diferença pode estar relacionada com a presença dos envelopes granulares na superfície dos filmes 5MG. Esta hipótese será investigada nos itens subseqüentes. No entanto, após o recobrimento com 1-buteno, os filmes de amido apresentaram ângulos de contato semelhantes e maiores do que os respectivos substratos, indicando que houve uma redução significativa na hidrofiliçidade do amido com a deposição. O mesmo ocorreu para os filmes 5MG recobertos com 1,3-butadieno.

Tabela 4.3: Valores de ângulos de contato em relação à água para placas de silício e filmes de amido 5MG e 90MG recobertos em ambiente de plasma de 1,3-butadieno e 1-buteno e seus respectivos substratos.

	Ângulos de contato em relação à água [°]		
	Placas de Silício	Filmes 5MG	Filme 90MG
Sem recobrimento	(56 ± 2)°	(37 ± 3)°	(53 ± 4)°
Recoberto com 1,3-butadieno	(77 ± 6)°	(81 ± 6)°	-
Recoberto com 1-buteno	(71 ± 6)°	(82 ± 5)°	(82 ± 5)°

Considerando os desvios-padrão, verifica-se ainda que não houve diferença no valor dos ângulos de contato medidos para os filmes de amido e para as placas de silício recobertos. Portanto, com base nestes resultados, pode-se afirmar que o tipo do substrato não interferiu no grau de hidrofiliçidade destes recobrimentos. Esta observação contrapõe-se ao trabalho de KIM e colaboradores (2003) sobre deposição de C:H por PECVD em ambiente de metano e hidrogênio. Estes autores verificaram

que aumentando a rugosidade do substrato de 0,3 nm para 35 nm, o ângulo de contato dos recobrimentos apresentava um aumento de 94° para 140°.

A Figura 4.22 mostra a comparação de medidas do ângulo de contato de uma gota de água ao longo de 10 minutos em relação a um filme de amido 5MG recoberto em ambiente de plasma de 1-buteno com uma camada de 120 nm e ao substrato sem recobrimento. Conforme procedimento descrito no item 4.3.6, foram feitas triplicatas de cada curva. A grandeza das barras de erro das medidas reflete a dispersão dos valores de ângulos de contato decorrente da rugosidade da superfície. A heterogeneidade da superfície (variações na composição química superficial ou rugosidade) acarreta distorção da linha de contato entre as interfaces sólido-líquido e sólido-vapor. Como consequência, estas superfícies apresentam histerese do ângulo de contato e a reprodutibilidade das medidas é afetada (DECKER *et al.*, 1999).

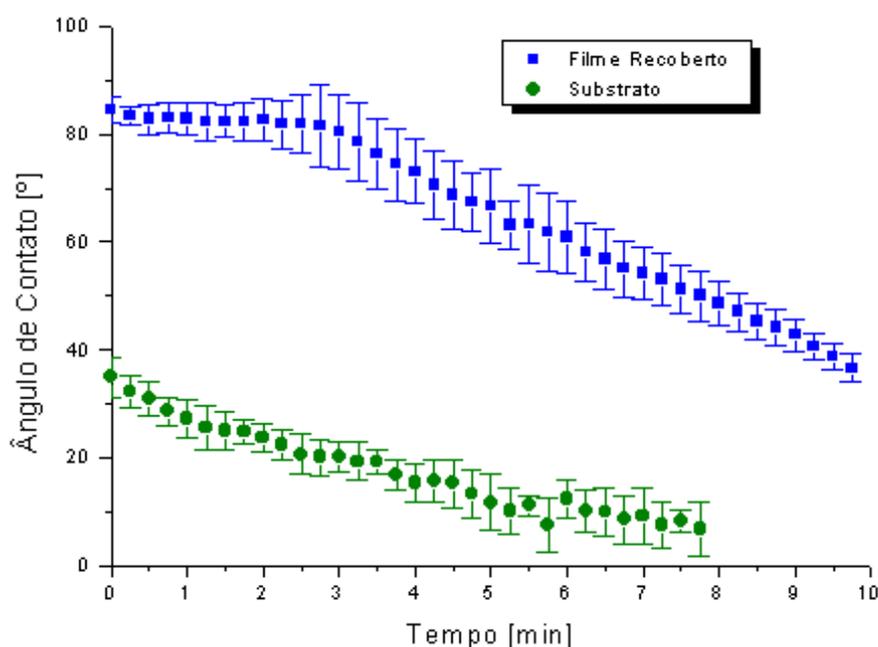


Figura 4.22: Cinética de molhabilidade de um filme de amido 5MG (●) e do filme recoberto a partir de 1-buteno com uma camada de 120 nm (■) ao longo de 10 minutos.

A cinética de molhabilidade da Figura 4.22 mostra que o recobrimento diminuiu significativamente a hidrofiliabilidade do filme de amido. Além disso, no filme recoberto, por aproximadamente 3 minutos, a gota de água ficou em equilíbrio com a superfície

do recobrimento e a sua absorção só teve início após este intervalo de tempo, enquanto que no filme de amido sem o recobrimento, a absorção da gota foi imediata. Após 3 minutos, a taxa de absorção foi maior do que a do filme de amido puro antes da deposição.

Na Figura 4.23, a cinética de molhabilidade apresentada na Figura 4.22 é ilustrada nas micrografias óticas da gota de água sobre o substrato 5MG (Figura 4.23a) e sobre o filme recoberto (Figura 4.23b).

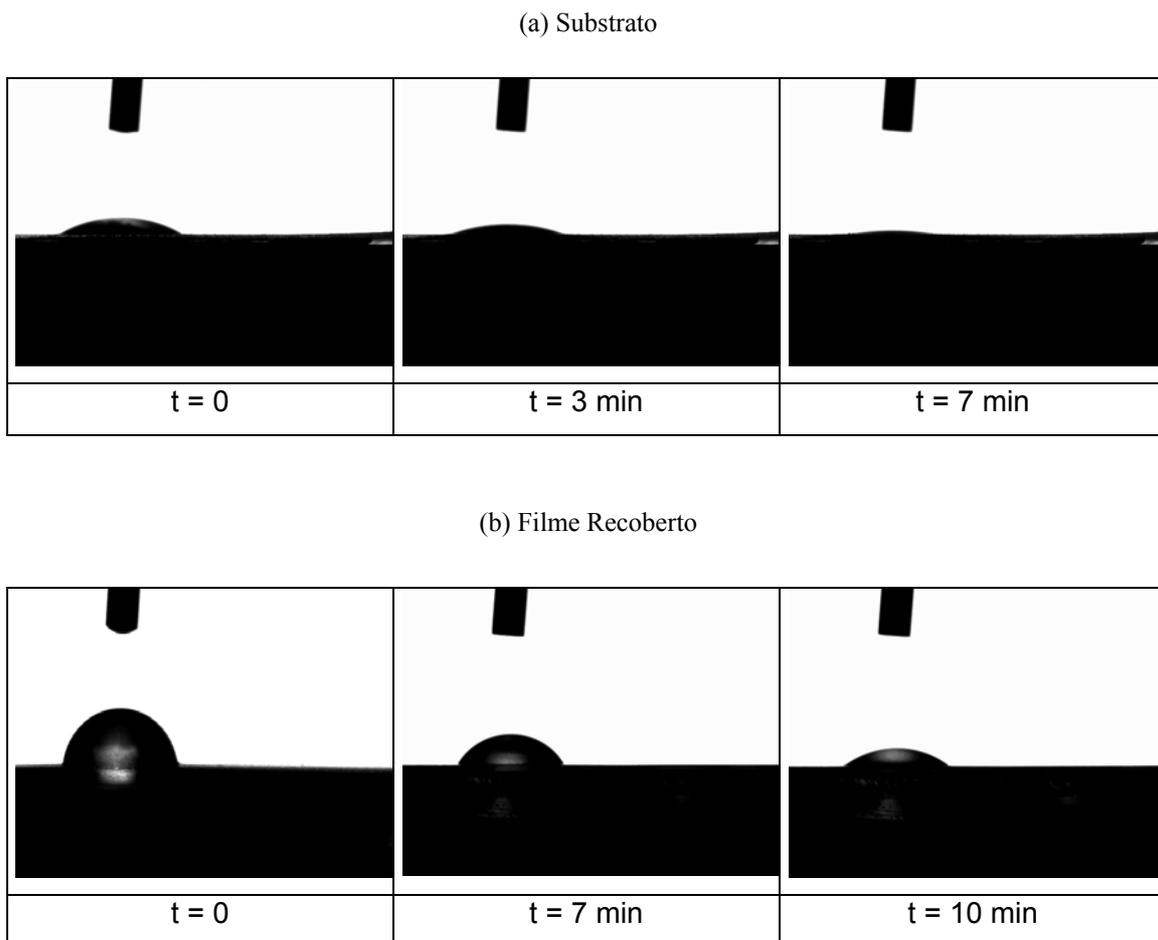


Figura 4.23: Micrografias da gota de água sobre o substrato (a) e sobre o filme recoberto em ambiente de plasma de 1-buteno com uma camada de 120 nm (b).

A série de micrografias (a) ilustra que a gota de água começou a ser imediatamente absorvida pelo filme de amido não-recoberto, sendo que a sua completa absorção deu-se após aproximadamente 8 minutos. Por outro lado, no caso dos filmes recobertos (Figura 4.23b), apenas uma parte da gota de água é absorvida

pelo material no início do experimento. Pelas micrografias, observa-se que, ao longo dos 10 min, a largura da gota permaneceu aproximadamente constante, indicando que não houve espalhamento da gota pela superfície, conforme ocorreu com o filme não recoberto. A absorção total da gota de água pelo filme recoberto ocorreu apenas após 18 minutos. Desta forma, é válido ressaltar que o recobrimento não impediu a absorção da água, apenas retardou o processo.

Na Figura 4.24, são comparadas as curvas de cinética de molhabilidade de um filme de amido 90MG sem recobrimento e deste mesmo filme recoberto a partir de 1-buteno com camadas de 21 nm e de 86 nm. Estas curvas também permitiram confirmar que a redução da hidrofiliicidade do filme de amido devido ao recobrimento. Em ambos os casos, os recobrimentos retardaram a absorção da gota de água por aproximadamente 4 minutos, sendo que, após este período, a taxa de absorção da gota foi menor para o filme com o recobrimento mais espesso (86 nm). Estas observações indicam que não há relação entre o intervalo de retardo da absorção da gota e a espessura do recobrimento.

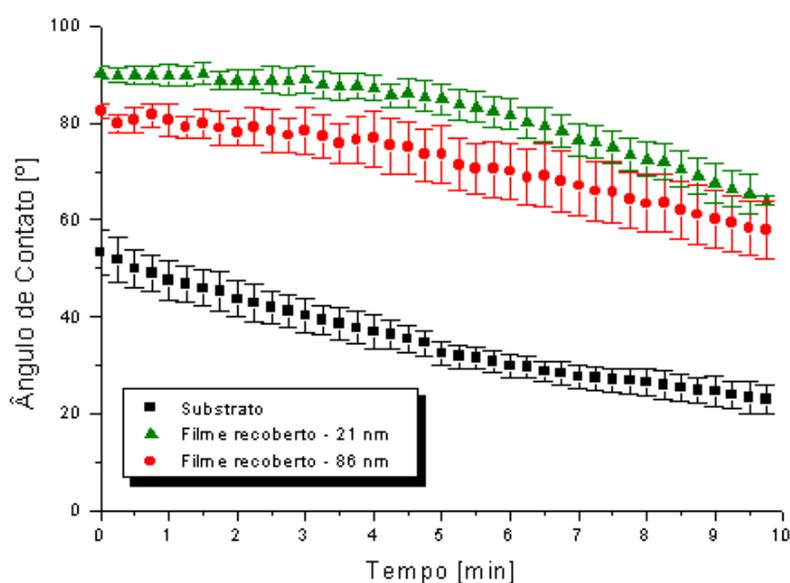


Figura 4.24: Cinética de molhabilidade de um filme de amido 90MG (■) e deste filme recoberto a partir de 1-buteno com camadas de 21 nm (▲) e de 86 nm (●).

A Tabela 4.4 lista os dados de espessura, redução do teor de absorção de água (item 4.2.3), taxa de absorção da gota para os recobrimentos apresentados nas

Figuras 4.22 e 4.24. A taxa de absorção da gota foi calculada como o coeficiente linear da curva de molhabilidade após o intervalo de retardo.

Tabela 4.4: Valores de espessura, redução do teor de absorção de água, taxa de absorção da gota para os recobrimentos apresentados nas Figuras 4.22 e 4.24.

Espessura [nm]	Taxa de absorção da gota [°/min]	Redução do teor de absorção de água [%]
21	4,38	-27,8
86	3,17	-90,3
120	6,17	-51,9

As curvas de molhabilidade mostradas na Figura 4.24 induzem a idéia de que a espessura do recobrimento estaria diretamente relacionada com a velocidade de absorção da gota. No entanto, por meio da Tabela 4.4, observa-se que a taxa de absorção do recobrimento com 120 nm é maior do que a dos demais recobrimentos com espessuras menores. Da mesma forma, de acordo com os dados da tabela, também não foi possível estabelecer uma correlação entre a taxa de absorção e a redução do teor de água dos filmes (item 4.2.3). No entanto, qualitativamente, é correto afirmar que estes dois métodos apresentaram resultados compatíveis, uma vez que ambos comprovaram a eficiência do recobrimento de C:H como forma de diminuir a sensibilidade dos filmes de amido à água.

4.2.5 Espectrometria na Região do Infravermelho

A composição química dos filmes 5MG e 90MG recobertos e não-recobertos foi analisada com base em espectro de absorção de infravermelho. A identificação das faixas de absorção no infravermelho dos grupos característicos presentes nas amostras foi feita de acordo com as tabelas de SILVERSTEIN *et al.* (1994). A Figura 4.25 apresenta os espectros de infravermelho dos filmes de amido 5MG sem recobrimento (a) e recobertos em ambiente de plasma de 1,3-butadieno (b) e 1-buteno (c). Enquanto que, os espectros dos filmes 90MG sem recobrimento (a) e recoberto em ambiente de plasma de 1-buteno (b) são mostrados na Figura 4.26. Os recobrimentos apresentaram espessuras da ordem de 100 nm.

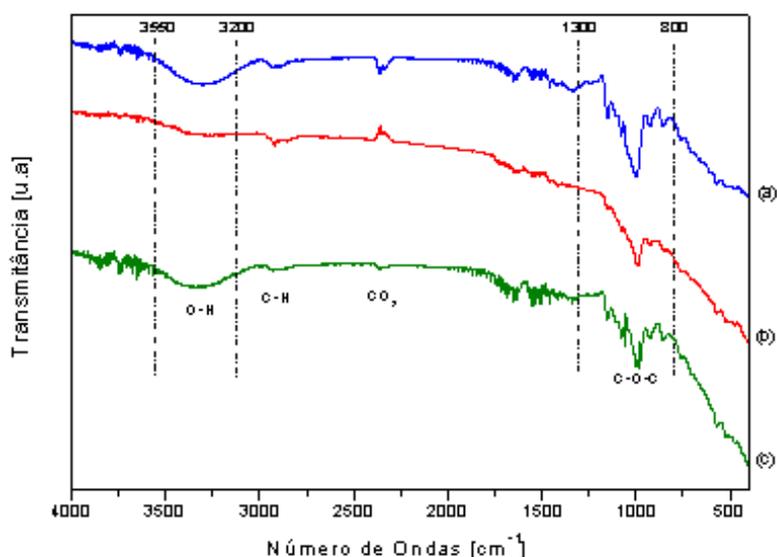


Figura 4.25: Espectros de infravermelho de filmes de amido 5MG não recoberto (a) e recobertos com plasma a partir de 1,3-butadieno (b) e de 1-buteno (c).

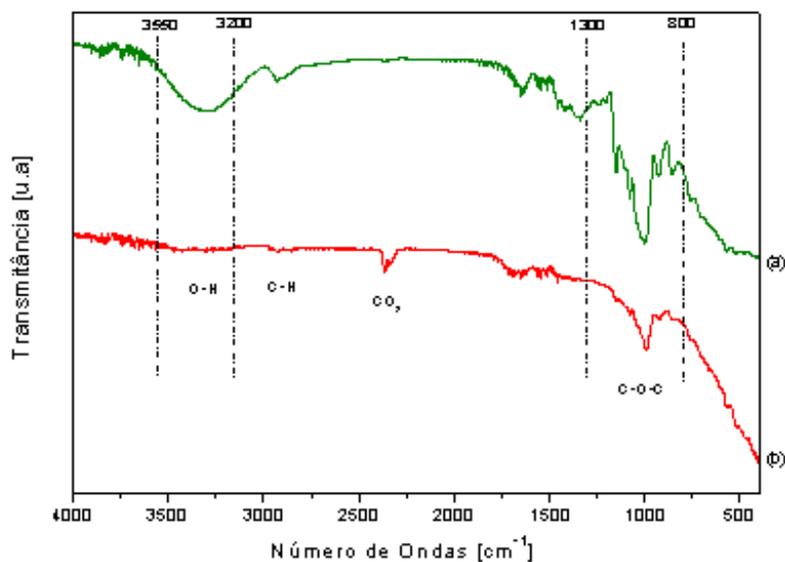


Figura 4.26: Espectros de infravermelho de filme de amido 90MG não recoberto (a) e recoberto com plasma a partir de 1-buteno (b).

Como esperado, é possível observar que os espectros dos filmes 5MG (Figura 4.25a) e 90MG (Figura 4.26a) são bastante semelhantes, uma vez que os substratos apresentam a mesma composição química. Em todos os espectros, podem ser visualizadas várias bandas de absorção na região de 800-1300 cm⁻¹. Esta é uma

região característica dos polissacarídeos, sendo a maior parte das bandas proveniente de vibrações de deformação de C-C e C-O muito associadas e, portanto, difíceis de serem identificadas separadamente (VAN SOEST, 1996). No entanto, o pico pronunciado que ocorre nesta região pode ser relacionado à deformação axial de C-O-C dos anéis presentes nas moléculas do amido (SILVERSTEIN *et al.*, 1994). Pode ser observado que os filmes recobertos apresentam intensidade de vibração menor nesta frequência do que os respectivos substratos, indicando que pode ter havido redução. Esta redução é coerente com o fato de que, devido à pequena espessura dos recobrimentos (aproximadamente 100 nm), os espectros obtidos correspondem à composição química do recobrimento de C:H e de uma parte do substrato de amido. Desta forma, devido ao recobrimento, pode-se dizer que a radiação infravermelha penetrou uma distância pequena no substrato, captando, assim, pouca vibração de estiramento do grupo éter do amido.

Uma das vibrações típicas de um filme de C:H corresponde às deformações da ligação C-H em grupos alifáticos, cuja banda com picos múltiplos pode ser identificada nas proximidades de 2900 cm^{-1} . Esta absorção estaria relacionada com a espessura do recobrimento (VIDAURRE, 2001). No entanto, em todos os espectros, incluindo os obtidos por meio de análises dos substratos 5MG (Figura 4.25a) e 90MG (Figura 4.26a), estas bandas são visualizadas. Além disso, observa-se até uma ligeira redução da intensidade destas vibrações nos filmes 5MG e 90MG recobertos com 1-buteno (Figuras 4.25c e 4.26b, respectivamente). Portanto, esta região não foi útil para identificar as possíveis modificações na composição química dos filmes de amido decorrentes da deposição por plasma.

A região que apresentou maior diferença entre os espectros devido ao recobrimento corresponde a banda de absorção de $3200\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$. Esta região está relacionada à deformação axial do grupamento hidroxila que participa de ligações intermoleculares por meio de pontes de hidrogênio. Fazendo uma comparação com os respectivos substratos, observa-se que houve uma redução significativa da intensidade desta banda com o recobrimento dos filmes 5MG em atmosfera de 1,3-butadieno (Figura 4.25b) e 90MG em atmosfera de 1-buteno (Figura 4.26b), enquanto que o filme 5MG recoberto com 1-buteno (c) não apresentou alteração. Durante o processo de deposição de filmes de C:H sobre polímeros, acredita-se que haja evolução de moléculas de baixo peso molecular, tais como CO, CO₂ e H₂O (VASQUEZ-BORUCKI, 1999). Sabe-se também que, durante o recobrimento, os íons

de hidrogênio apresentam uma penetração profunda, podendo inclusive difundir-se para camadas mais interiores do substrato (JACOB, 1998). Desta forma, é possível sugerir que íons de hidrogênio possam ter reagido com as hidroxilas do filme de amido (substrato), as quais seriam, então, liberadas sob a forma de vapor de água.

Durante a deposição de C:H por plasma, a superfície do sólido é bombardeada por partículas energizadas que penetram no recobrimento e colidem com elétrons e núcleos dos átomos da fase sólida. Em polímeros, a energia trocada durante a colisão pode resultar na formação de ligações insaturadas de carbono (C=C, C≡C), fragmentação de cadeias e reações de reticulação, etc. (VIDAURRE, 2001). Além disso, como o butadieno polimeriza preferencialmente via fragmentação ou polirecombinação, na qual a principal etapa é a formação de intermediários acetilênicos, espera-se que o recobrimento obtido a partir deste gás seja composto por espécies de carbono contendo ligações duplas ou triplas, dentre outras espécies (RETZKO *et al.*, 2001). No entanto, nos espectros apresentados nas Figuras 4.25 e 4.26 não foram identificadas bandas de deformação axial de C = C (1640 cm^{-1} , para deformação simétrica e 1598 cm^{-1} , para assimétrica) ou de C≡C (2119 cm^{-1}). Provavelmente, devido à pequena espessura dos recobrimentos, a concentração destes grupos insaturados estava abaixo do limite de detecção do equipamento.

A deformação axial assimétrica do CO₂ presente no ambiente ocorre em 2350 cm^{-1} . Esta banda de absorção, portanto, variou de acordo com as condições ambientais durante a análise.

4.2.6 Caracterização Microscópica

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para identificar a possível ocorrência de danos nos filmes de amido após o processo de recobrimento por plasma. A Figura 4.27 apresenta as micrografias da seção transversal dos filmes 5MG recobertos por plasma de 1,3-butadieno (a) e 1-buteno (b) e filme 90MG recoberto em atmosfera de 1-buteno (c).

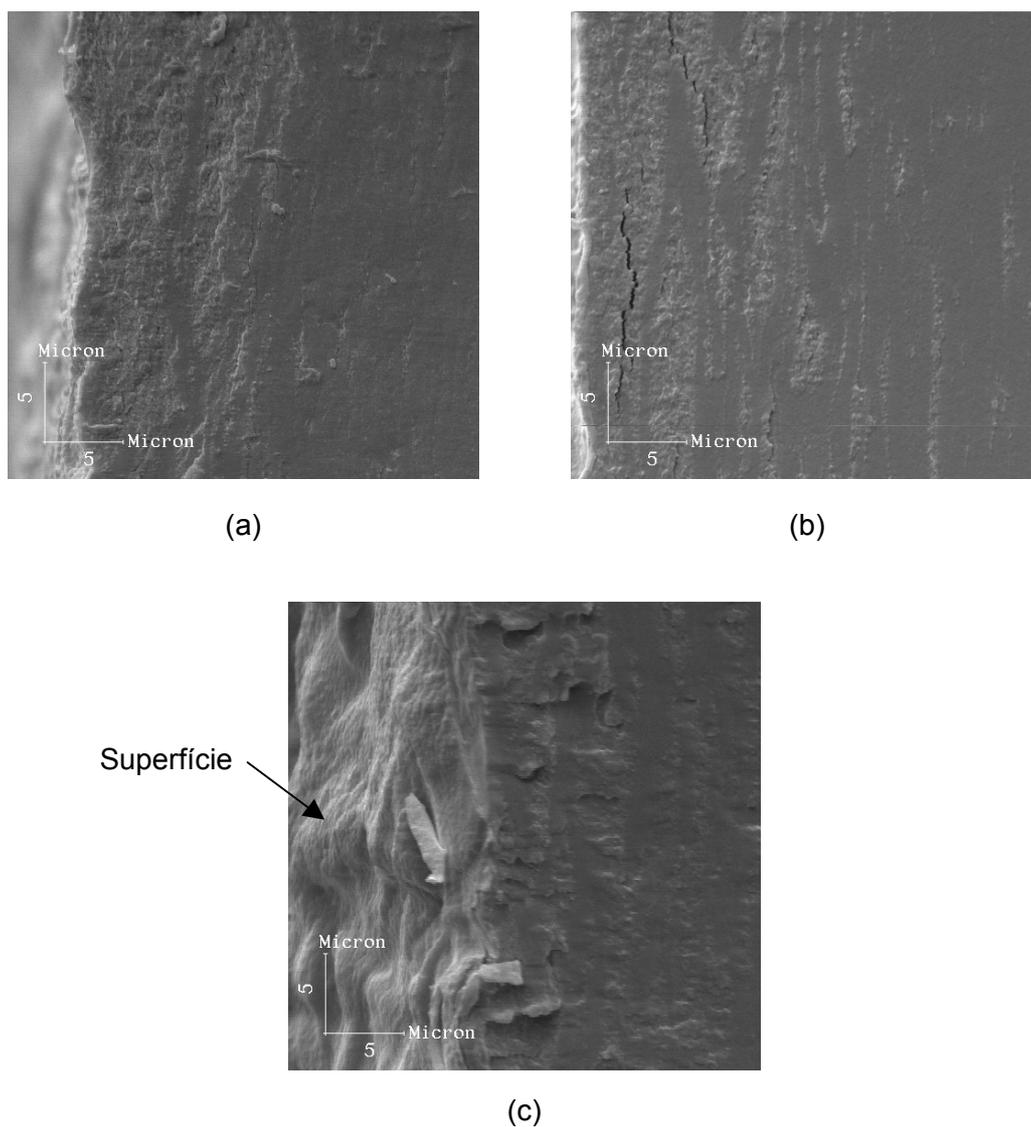


Figura 4.27: Micrografias de MEV da seção transversal de filmes de amido 5MG recobertos com plasma a partir de 1,3-butadieno (a) e de 1-buteno (b) e de filmes de amido 90MG recobertos com plasma a partir de 1-buteno (c). Aumento de 3000x.

Em todos os filmes, são observados defeitos próximos à superfície dos recobrimentos (lado esquerdo). Estes danos devem ter sido causados pela fratura espontânea que os filmes sofreram durante o recobrimento. Na seção transversal do filme 5MG recoberto com 1-buteno (Figura 4.27b) são visualizadas rachaduras longitudinais. É pouco provável que o bombardeamento de íons durante o recobrimento tenha causado este tipo de dano ao filme de amido, uma vez que a camada modificada do substrato durante a deposição de C:H utilizando baixa energia

é da ordem de poucos nanômetros. Desta forma, pode-se supor que as rachaduras poderiam ser consequência da exposição ao vácuo durante o processo de deposição. Quando recobertos com 1-buteno, o tempo de deposição dos filmes 5MG e 90MG mostrados nas Figuras 4.27b-c foi 40 min e 100 min, respectivamente. Enquanto que a deposição com 1,3-butadieno (Figura 4.27a) teve a duração de 10 min. Portanto, estas micrografias sugerem que os filmes 5MG devam ser mais sensíveis ao vácuo do que os filmes 90MG. Possivelmente, a seção transversal do filme 5MG recoberto com 1,3-butadieno não apresentou rachaduras devido ao baixo tempo de deposição utilizado.

As hipóteses apresentadas acima são viáveis, mas, no entanto, não puderam ser comprovadas, uma vez que as imagens de MEV da seção transversal dos substratos 5MG e 90MG fraturados espontaneamente durante o processo de secagem também mostram rachaduras (Figuras 4.28a e b, respectivamente). Possivelmente, estas rachaduras foram decorrentes da sensibilidade dos filmes de amido ao vácuo durante o processo de deposição de ouro (preparo das amostras) e durante a análise. Portanto, as micrografias de MEV da seção transversal dos filmes recobertos não foram conclusivas e esta técnica não se mostrou adequada para avaliar o efeito do processo de recobrimento sobre a estrutura dos filmes de amido.

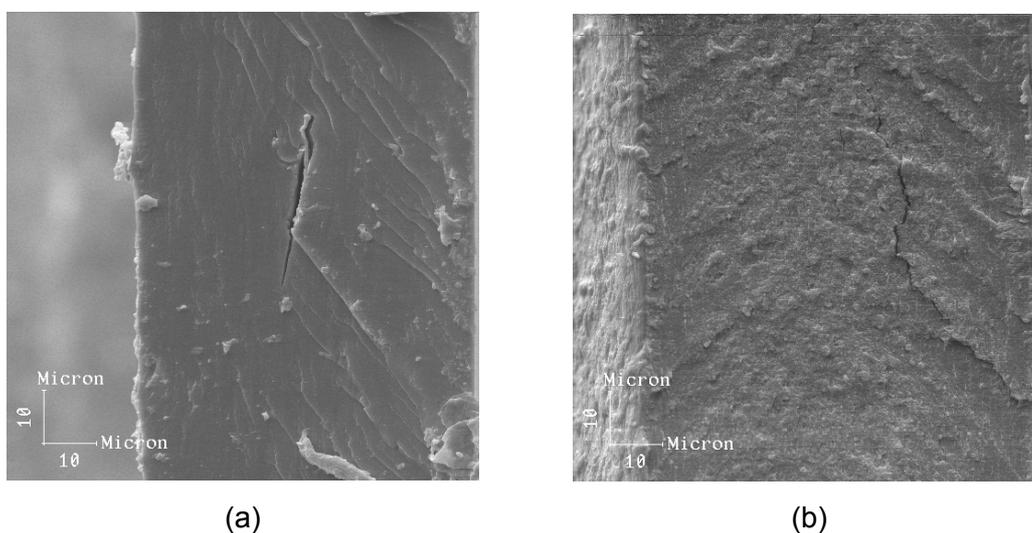


Figura 4.28: Micrografias de MEV da seção transversal de filmes de amido 5MG (a) e 90MG (b) não recobertos. Aumento de 1000x.

Na Figura 4.29, são apresentadas imagens topográficas obtidas por AFM da superfície de filmes 5MG após recobrimento com 1,3-butadieno (a) e 1-buteno (b) e

de filme 90MG recoberto em ambiente de 1-buteno (c). Comparando com as imagens de AFM dos substratos (Figuras 4.2a e 4.2b), observa-se que não houve alteração significativa na morfologia dos filmes de amido, uma vez que é possível identificar a matriz e a região granular dos filmes, ou seja, os envelopes granulares, no caso dos filmes 5MG, e os fragmentos de fantasmas, na superfície dos filmes 90MG. Aparentemente, o recobrimento acompanhou o relevo do substrato. Este fato foi observado em relação a todos os filmes após a deposição, independentemente do substrato, do gás precursor ou da espessura do recobrimento.

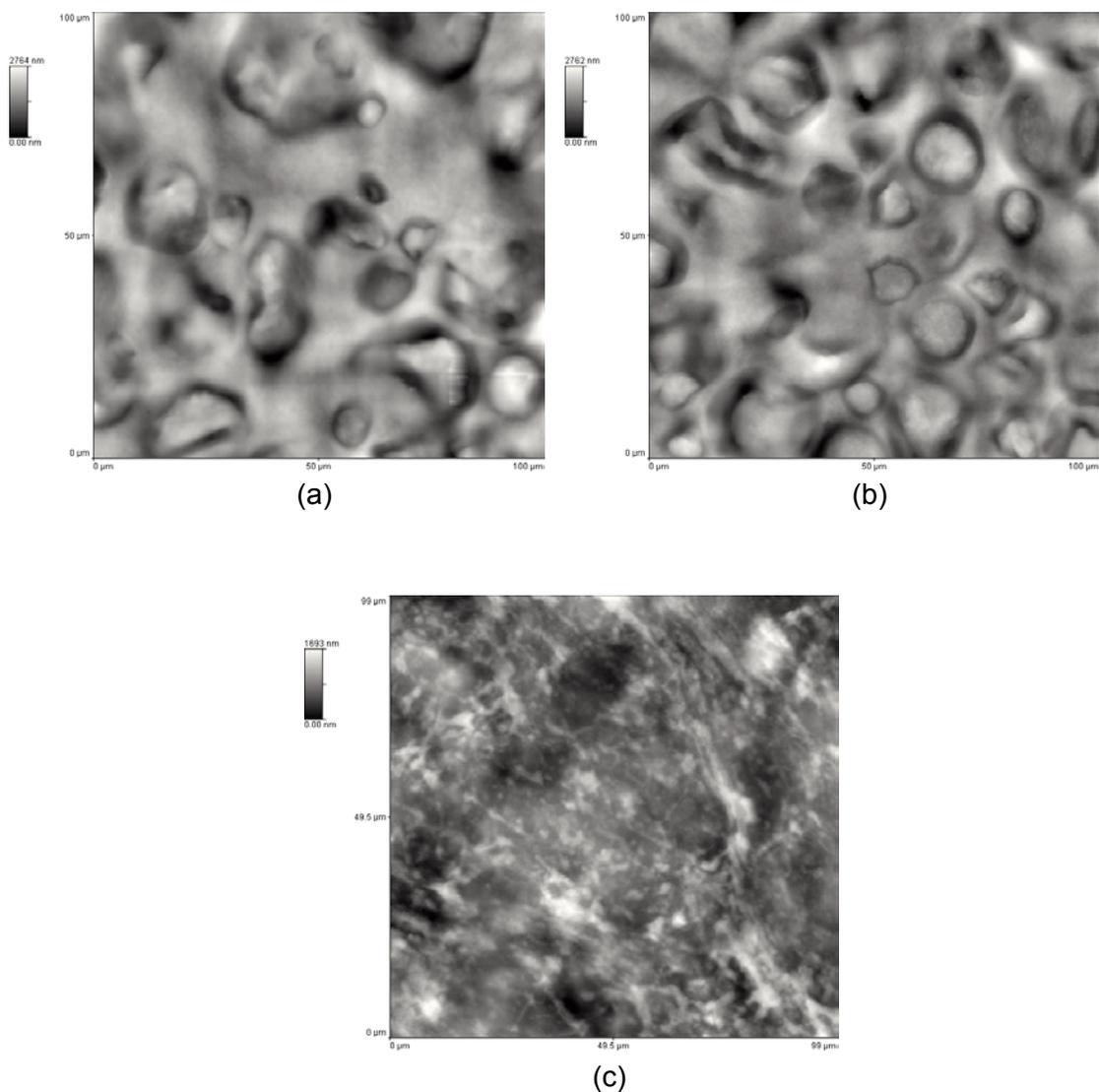


Figura 4.29: Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície de filmes de amido 5MG recobertos com plasma a partir de 1,3-butadieno (a) e de 1-buteno (b) e de filme de amido 90MG recobertos com plasma a partir de 1-buteno (c).

Considerando recobrimentos de até 30 nm, também não houve diferença significativa entre a rugosidade geral (rugosidade medida em relação às imagens 100 μm x 100 μm) do substrato 5MG (item 4.1.1, 454 ± 16) nm e dos filmes recobertos em ambiente de plasma de 1-buteno e 1,3-butadieno, (467 ± 18) nm e (469 ± 19) nm, respectivamente. O mesmo ocorreu para os filmes 90MG recobertos a partir de 1-buteno, a rugosidade geral do substrato (item 4.1.1) era de (227 ± 25) nm e dos filmes recobertos, (229 ± 20) nm.

A Figura 4.30 apresenta imagens obtidas por AFM da superfície da matriz de filmes 5MG recobertos com plasma de 1-buteno com camadas de 120 nm (b) e 150 nm (c) e da matriz do respectivo substrato (a). Por meio das imagens topográficas, verifica-se que, mesmo após o recobrimento, a estrutura globular da matriz do substrato foi mantida, independente de sua espessura do recobrimento. No entanto, comparando as imagens de contraste de fase da matriz do recobrimento com espessura de 150 nm (Figura 4.30d) e do substrato apresentada na Figura 4.6a, observa-se que houve uma grande alteração na morfologia desta região. A Figura 4.30d mostra, portanto, que o filme de C:H depositado a partir de 1-buteno é constituído de estruturas ovais com eixo maior de aproximadamente 104 nm. A rugosidade da matriz do filme 5MG não foi alterada significativamente após o recobrimento.

Na Figura 4.31, imagens de AFM em modo de contato intermitente detalham a região da matriz de filmes 5MG recobertos com 1,3-butadieno utilizando diferentes tempos de deposição. Assim como a matriz dos filmes 5MG recobertos com 1-buteno (Figura 4.30), as imagens de topografia (a, d) mostram que a superfície do recobrimento é composta por estruturas globulares maiores do que as do substrato (Figura 4.30a). No entanto, a partir da imagem de contraste de fase do filme recoberto com uma camada mais fina (40 nm, Figura 4.31b) ainda é possível observar partículas alongadas e alguns domínios ordenados na matriz (indicados por quadrados). Com o depósito de uma camada um pouco mais espessa (139 nm, Figura 4.31d), verifica-se por meio da imagem de contraste de fase a presença de estruturas ovais, desordenadas e menores do que as apresentadas na Figura 4.31b.

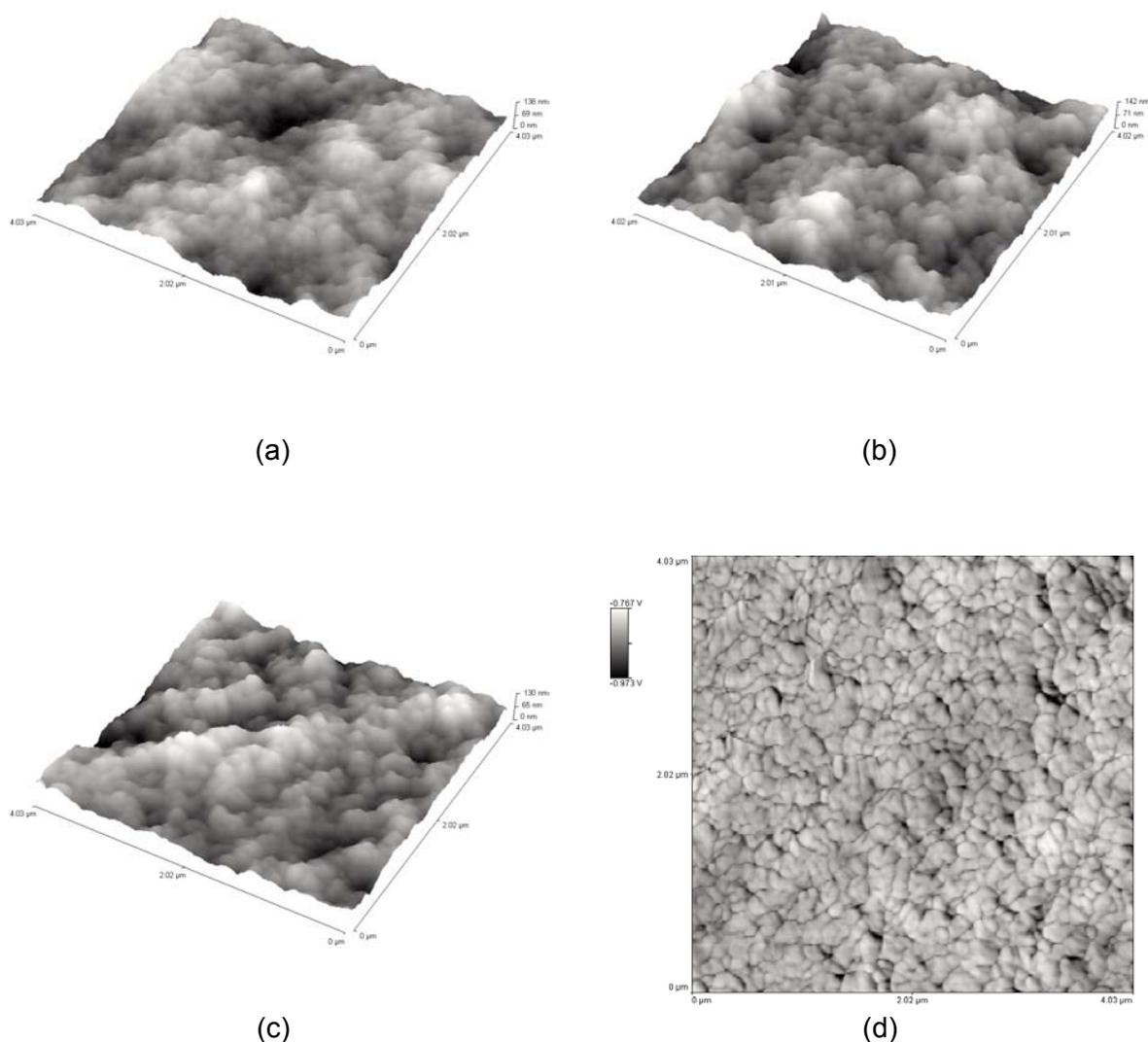


Figura 4.30: Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície da matriz de filmes de amido 5MG não recoberto (a) e recobertos com plasma a partir de 1-buteno com camadas de diferentes espessuras: (b) 120 nm e (c) 150 nm. (d) Imagem de contraste de fase da região apresentada em (c).

O filme de C:H depositado a partir de 1,3-butadieno (Figura 4.29) apresentou estruturas semelhantes às observadas com recobrimento de 1-buteno (Figura 4.30d), mas com eixo médio maior (130 nm). Para os filmes recobertos com 1,3-butadieno, a rugosidade da matriz aumentou em função do aumento da espessura do recobrimento. Para o recobrimento com 40 nm de espessura, a rugosidade foi de (21 ± 4) nm, sendo

este valor semelhante ao obtido para a matriz dos filmes 5MG (item 4.1.1), enquanto que o recobrimento com 139 nm de espessura apresentou rugosidade de (40 ± 4) nm.

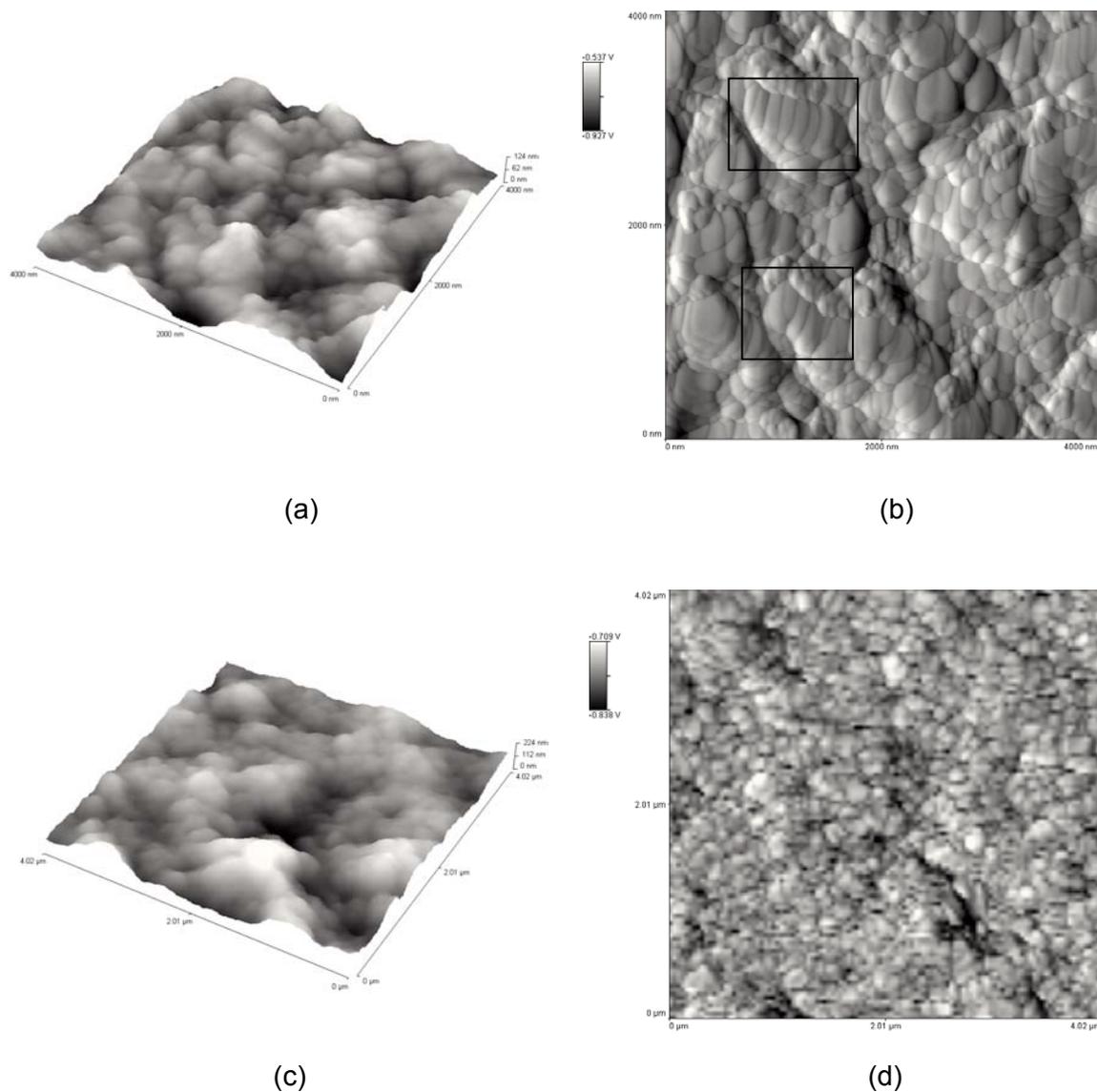


Figura 4.31: Imagens topográficas (a, d) e de contraste de fase (b, c) obtidas por AFM da superfície da matriz de filmes de amido 5MG recobertos com plasma a partir de 1,3-butadieno com camadas de diferentes espessuras. (a, b) 40 nm; (c, d) 139 nm.

De acordo com EGITTO & MATIENZO (1994), o aumento da rugosidade na superfície de um polímero após o recobrimento por plasma pode ser resultado da

diferença das taxas de erosão, causada pelo bombardeamento de íons, entre as regiões amorfas e cristalinas do polímero.

Imagens topográficas de AFM da superfície da matriz de um filme 90MG recoberto em plasma de 1-buteno com uma camada de 86 nm (b) e o respectivo substrato (a) são apresentadas na Figura 4.32. Assim como para os demais filmes recobertos (Figuras 4.30 e 4.31), parece que o recobrimento preencheu os vales e/ou defeitos da superfície dos substratos, uma vez que foi verificada a diminuição da diferença de altura ao longo da superfície dos filmes. Observa-se que o recobrimento também é composto por estruturas globulares. Com o recobrimento de 86 nm, a rugosidade da superfície aumentou de (32 ± 3) nm (Figura 4.32a) para (56 ± 6) nm (Figura 4.32b).

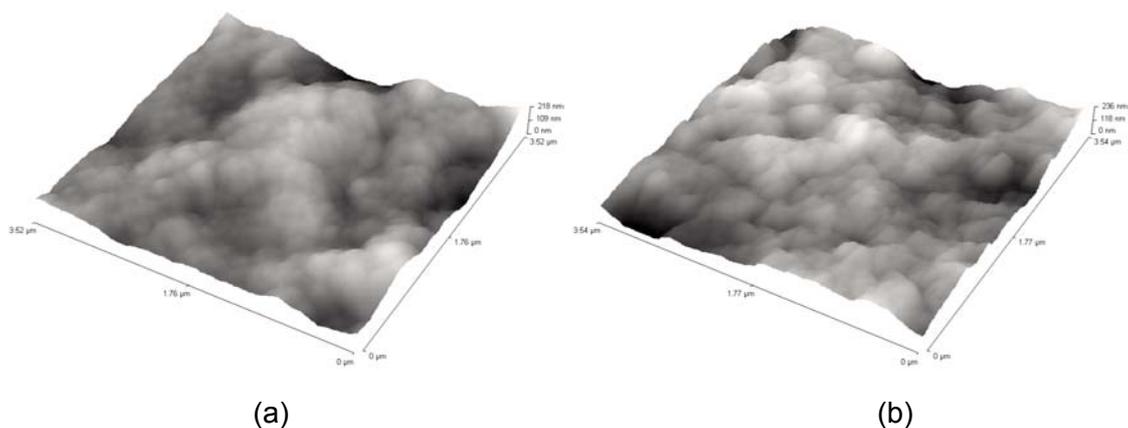


Figura 4.32: Imagens topográficas obtidas por AFM da superfície da matriz de filmes de amido 90MG não recoberto (a) e recoberto com plasma a partir de 1-buteno com camadas de 86 nm de espessura (b).

No caso da região granular, a estrutura dos recobrimentos apresentou morfologia semelhante à apresentada nas Figuras 4.30-4.32. A rugosidade desta região para os filmes 5MG recobertos com 1,3-butadieno aumentou de $(8,3 \pm 0,2)$ nm (item 4.1.1) para $(10,2 \pm 0,8)$ nm com recobrimentos de 40 nm de espessura e para (18 ± 1) nm com recobrimentos mais espessos (139 nm). No entanto, conforme ocorreu com a matriz, após a deposição com 1-buteno, a rugosidade do envelope granular dos filmes 5MG não sofreu alteração significativa. No caso do recobrimento de 86 nm obtido a partir da deposição por plasma de 1-buteno sobre filme 90MG, a rugosidade aumentou de (39 ± 4) nm (item 4.1.1) para (47 ± 4) nm.

Com base nas imagens obtidas por AFM, pode-se supor que a redução do teor de absorção de água dos filmes 5MG recobertos com 1-buteno deve estar relacionada apenas com a característica hidrofóbica do recobrimento, uma vez que não houve alteração significativa da rugosidade dos filmes recobertos em função da espessura do recobrimento. Portanto, este pode ser o motivo da relativa constância do teor de absorção de água destes filmes recobertos, independentemente da espessura do recobrimento, conforme apresentado na Figura 4.20. Por outro lado, as imagens dos filmes 5MG recobertos com 1,3-butadieno e 90MG recobertos com 1-buteno mostraram que a rugosidade aumenta em função da espessura do recobrimento. Desta forma, além da composição química do recobrimento, provavelmente, a forma de deposição dos filmes de C:H, refletida na rugosidade da superfície, deve influenciar significativamente o teor de absorção de água. Estas observações estão coerentes com a literatura que reporta vários estudos sobre o efeito da rugosidade superficial nas propriedades de molhabilidade de diferentes materiais (MILLER *et al.*, 1996; CHEN *et al.*, 1999; KIM *et al.*, 2003). Cabe ressaltar que não foram identificadas trincas na superfície dos recobrimentos.

4.2.7 Curvas de Força por Distância

Conforme discutido no Capítulo 2, a força capilar decorrente da adsorção de água e outros contaminantes na superfície do material exposto às condições ambientais contribui para o aumento da força adesiva entre a agulha de AFM e a amostra. Desta forma, a medida da força adesiva pode ser utilizada como parâmetro para comparar a hidrofiliabilidade dos filmes de amido recobertos e de seus substratos. Ao contrário dos testes de absorção de água e das medidas de ângulo de contato, que são feitos em relação a todo material, a análise por meio de curvas de força por distância é pontual, permitindo, assim, diferenciar o grau de hidrofiliabilidade da matriz e da região granular de cada filme.

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores médios de força adesiva obtidos para matriz e região granular de filmes 5MG e 90MG não recobertos e recobertos com plasma de 1-buteno. As análises foram feitas em ar e utilizou-se agulhas de nitreto de silício (Topometrix 1530™) com constante de mola de 0,4 N/m, não-funcionalizadas.

Tabela 4.5: Valores médios de força adesiva (F_{ad}) medidas por AFM por meio de curvas de força por distância.

	Força Adesiva [nN]			
	Filmes 5MG		Filmes 90MG	
	Matriz	Região Granular	Matriz	Região Granular
Sem recobrimento	(50 ± 9)	(45 ± 3)	(42 ± 10)	(28 ± 2)
Recoberto com 1-buteno	(30 ± 6)	(24 ± 2)	(24 ± 8)	(30 ± 5)

A matriz dos substratos apresentou força adesiva semelhante, caso seja considerado o desvio padrão das medidas. Esta observação era esperada, uma vez que as imagens de AFM sugeriram que a composição da matriz dos filmes 5MG e 90MG fosse a mesma (item 4.1.1). No entanto, o envelope granular dos filmes 5MG apresentou força adesiva aproximadamente 38% maior do que a região granular de 90MG. Este resultado corrobora com a medida de ângulo de contato (Tabela 4.3) que indica que os filmes 5MG sejam mais hidrofílicos do que os 90MG. Além disso, comprova que a maior hidrofílicidade dos filmes 5MG está relacionada com a presença dos envelopes granulares. Em geral, nota-se que o desvio padrão é maior para a força adesiva na matriz. Possivelmente, devido à maior rugosidade desta região, conforme verificado no item 4.1 para os substratos e no item 4.2.7 para os filmes recobertos.

Observa-se também que, após o recobrimento, a força adesiva diminuiu para os dois substratos. Este fato indica que a hidrofílicidade dos filmes diminuiu, corroborando com os resultados dos testes macroscópicos (ângulo de contato e absorção de água).

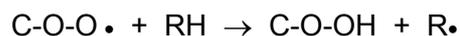
4.2.8 Estabilidade e envelhecimento dos recobrimentos

Em alguns casos, os polímeros recobertos por plasma apresentam um efeito de envelhecimento expresso por meio do aumento da hidrofílicidade (TSAI *et al.*, 1994; CHAN *et al.*, 1996). Conforme citado anteriormente, o principal mecanismo de formação dos filmes de C:H a partir de gases de butadieno e buteno é a poli-recombinação de átomos, radicais e fragmentos (RETZKO *et al.*, 2001). Neste tipo de mecanismo, muitos radicais não são saturados ou compensados (YASUDA, 1981).

Com a exposição ao ar, o oxigênio molecular pode reagir com os radicais C • formando radicais peróxido (C-O-O•):



Subseqüentemente, ocorre a formação dos grupos hidroperóxidos (C-O-O-H):



Os hidroperóxidos são instáveis e podem decair ou rearranjarem-se dando origem a muitos grupos funcionais oxigenados. Em geral, os grupos peróxido ligam-se à cadeias poliméricas formando ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos, cetonas, éteres e álcoois. Desta forma, a estabilidade do recobrimento obtido por polimerização por plasma apresenta uma relação direta com a quantidade de oxigênio absorvida. A extensão do envelhecimento dos filmes de amido recoberto foi avaliada por meio de espectrometria fotoeletrônica de raios-X (XPS), medidas de ângulo de contato (curvas de molhabilidade) e microscopia de força atômica (AFM).

A composição química da superfície de filmes 5MG não recobertos e recobertos com 1-buteno e 1,3-butadieno após acondicionamento por 3 meses sob U.R. de 50% foi analisada a partir de espectros de XPS das regiões de energia referentes aos níveis C 1s e O 1s. A espessura dos recobrimentos foi aproximadamente 30 nm. Os espectros obtidos correspondentes à região de C 1s são apresentados na Figura 4.33. Com base em espectro de XPS de celulose contido na base de dados do National Institute of Standards and Technology – USA (NIST Scientific and Technical Database, versão para internet), considerou-se o valor de 286,73 eV para o pico correspondente à energia de ligação C-C e 288,06 eV para a ligação C-O do espectro do filme 5MG não recoberto (Figura 4.33a). O espectro C 1s do amido é caracterizado pela presença de um deslocamento químico em energia de ligação mais baixa do que a do C-C. Estudos mostraram que este pico específico está relacionado à estrutura em hélices duplas provenientes da retrogradação das moléculas do amido (HATTA *et al.*, 1999).

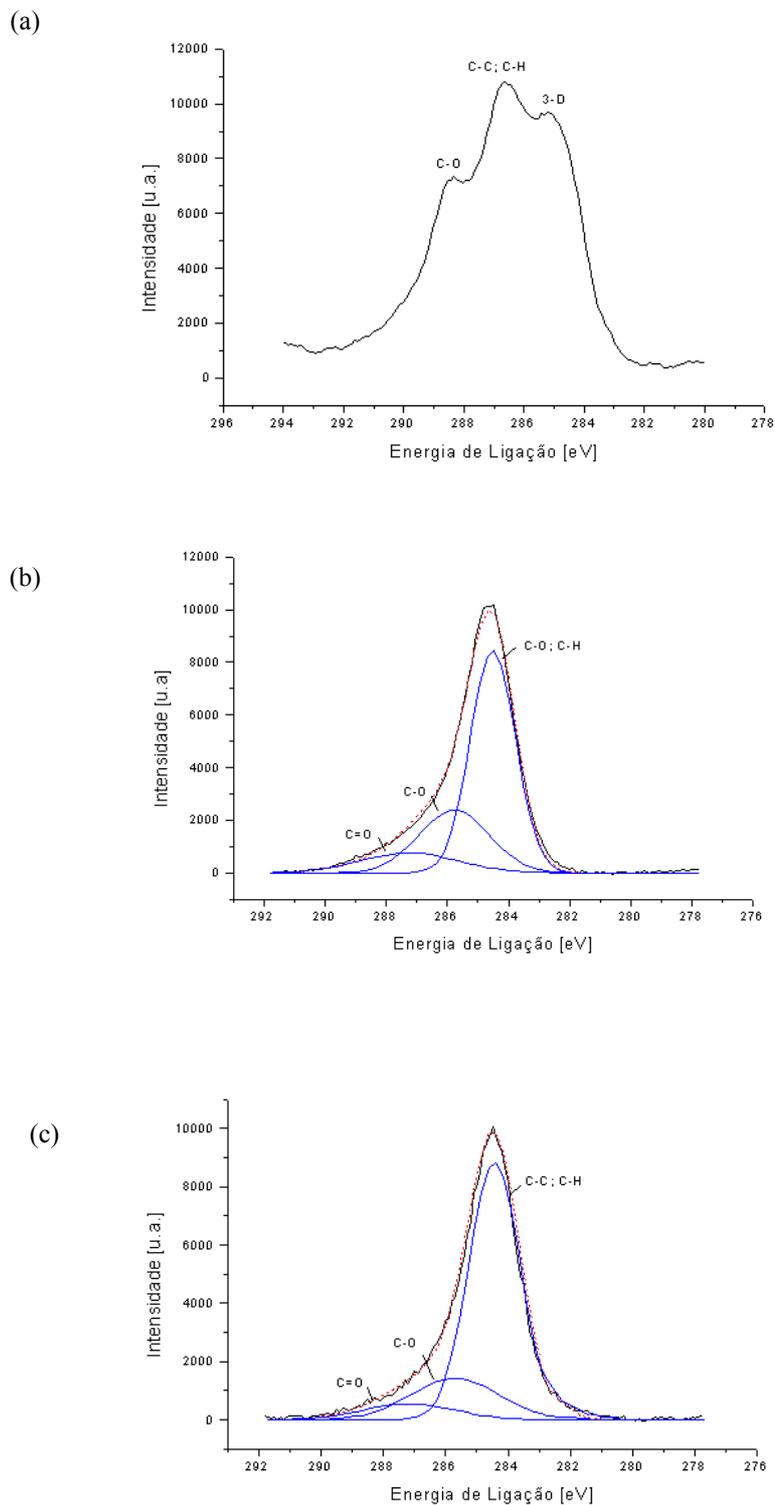


Figura 4.33: Espectros de XPS das regiões de energia referentes ao nível C 1s de filmes 5MG não recobertos (a) e recobertos com plasma de 1-buteno (b) e 1,3-butadieno (c), após acondicionamento por 3 meses a U.R. de 50%.

No caso dos filmes recobertos (Figuras 4.33b-c), os espectros foram deslocados a fim de que o valor de energia de ligação do C-C fosse 284,5 eV (VASQUEZ-BORUCKI, 1999). Foram considerados os valores de energias de ligação de 286,0 eV para C-O e 287,4 eV para C=O. Como ocorre com os polímeros modificados por plasma, observa-se que o espectro de XPS correspondente à região do C 1s é largo devido à superposição de componentes de múltiplos ambientes químicos. Os espectros indicam que, com o tempo, houve a formação de cetonas, álcoois e, possivelmente, aldeídos na superfície dos recobrimentos. A grande diferença observada entre estes espectros e o do substrato inclui a ausência do pico característico do amido, o que pode ser um indício de que os recobrimentos não contêm falhas.

A relação entre as concentrações de oxigênio e de carbono nos filmes foi determinada com base na relação entre as áreas sobre os picos O 1s e C 1s dos espectros obtidos por XPS. Os valores da relação entre as concentrações de oxigênio e de carbono presentes na superfície dos filmes 5MG recobertos ou não após acondicionamento por 3 meses sob U.R. de 50% encontra-se na Tabela 4.6. Observa-se que mesmo com o envelhecimento, o valor da relação O/C dos filmes recobertos ainda é menor do que o do substrato. O valor da relação O/C mais baixa obtida para os filmes 5MG recobertos com 1,3-butadieno ocorre provavelmente devido à concentração mais elevada de carbono não oxidado na superfície. Este fato pode indicar que recobrimentos gerados por meio de plasma de 1,3-butadieno sejam mais estáveis do que os obtidos por meio de 1-buteno.

Tabela 4.6: Relação entre as concentrações de oxigênio e carbono (O/C) da superfície dos filmes 5MG recobertos ou não, determinada por meio de análises de XPS.

	Relação O/C
Filmes 5MG sem recobrimento	0,30
Recoberto com 1,3-butadieno	0,12
Recoberto com 1-buteno	0,20

Como os grupos contendo oxigênio localizam-se nas camadas próximas à superfície e os recobrimento apresentaram espessuras pequenas (100 nm, em média), a presença destes grupos não foi detectada por meio dos espectros de espectrometria de absorção no infravermelho (Figuras 4.25 e 4.26).

A fim de verificar se a presença de grupos oxidados na superfície dos recobrimentos decorrente do processo de envelhecimento influenciaria em sua capacidade de reduzir a sensibilidade à água dos filmes de amido, filmes 5MG e 90MG recobertos foram acondicionados em dessecador sob umidade relativa de 50% por aproximadamente 1 ano. Após este período, o ângulo de contato dos filmes foi novamente medido.

A Figura 4.34 ilustra duas curvas de molhabilidade de um filme de amido 5MG recoberto em atmosfera de 1-buteno, uma obtida após 2 dias do recobrimento (fresco) e outra, após 12 meses. Verifica-se que após 12 meses, o recobrimento tornou-se um pouco mais hidrofílico, apresentando ângulo de contato inicial de 66,4°, enquanto que o recobrimento fresco apresentava 83,3°. Este fato era esperado devido à presença de grupos contendo oxigênio na superfície. No entanto, a hidroflicidade do filme recoberto envelhecido ainda é menor do que a do substrato. Estas observações estão de acordo com os valores da relação O/C apresentados na Tabela 4.6. Embora o ângulo de contato inicial tenha aumentado, o filme recoberto não perdeu a capacidade de retardar a absorção da gota de água com o tempo. Após o período de retardo, o filme mais velho apresentou uma taxa de absorção da gota maior (4,06 °/min) do que o filme mais novo (5,52 °/min). Este mesmo comportamento também foi observado para outros filmes 5MG e 90MG recobertos com 1-buteno e com 1,3-butadieno.

Testes de absorção de água de filmes de amido recobertos com 1-buteno e 1,3-butadieno realizados após 6 meses da deposição também deram indícios de que a capacidade de barreira contra a água dos recobrimentos não foi afetada significativamente.

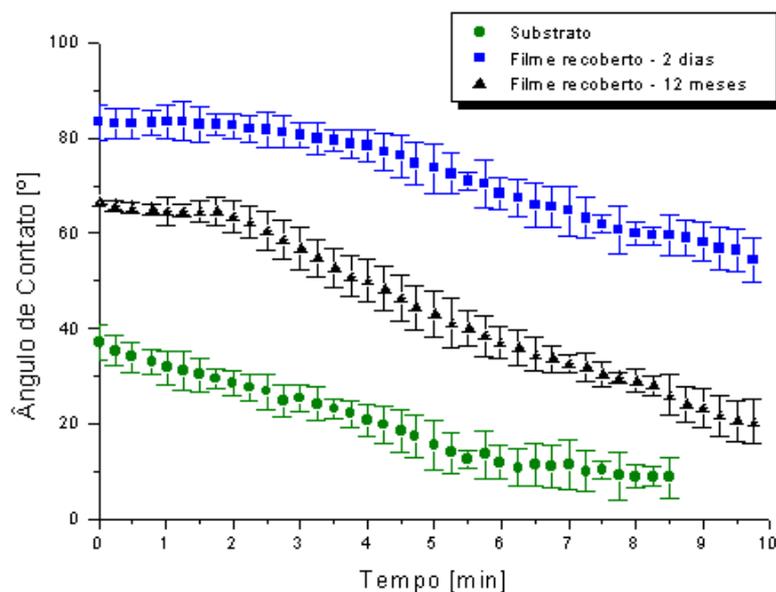


Figura 4.34: Cinética de molhabilidade de um filme de amido 5MG (●) e deste filme recoberto a partir de 1-buteno analisado 2 dias (■) e 12 meses (▲) após o recobrimento.

A morfologia da superfície dos filmes recobertos foi acompanhada ao longo do tempo por meio de imagens de AFM. Na Figura 4.35 são apresentadas imagens de AFM da superfície de filmes 5MG recobertos com plasma de 1,3-butadieno (a) e de 1-buteno (b) e de filmes 90MG recobertos em atmosfera de 1-buteno (c) após envelhecimento de 11 meses sob umidade relativa do ar de 50%. Comparando estas imagens com as apresentadas na Figura 4.29, observa-se que houve modificação morfológica da superfície do recobrimento. Pela Figura 4.35, é possível verificar a presença de estruturas alongadas semelhantes a estrias cobrindo toda a superfície dos filmes recobertos, independente da natureza do substrato e do gás precursor. Nos filmes 90MG recobertos, nota-se que há dificuldade em identificar separadamente a região granular e a matriz, uma vez que as estruturas alongadas confundem-se com os fragmentos dos fantasmas (Figura 4.35c).

Conforme discutido no item 4.1.3, os substratos não apresentaram modificações morfológicas na superfície mesmo após 1 ano de acondicionamento a U.R. de 50%. Portanto, é razoável admitir que as estruturas que aparecem na superfície são decorrentes do processo de envelhecimento do recobrimento. De acordo com YASUDA (1981), a absorção de oxigênio pelos radicais livres insaturados e, subsequente, absorção de vapor d'água pelos grupos funcionais contendo oxigênio

podem gerar tensão interna no recobrimento. Por sua vez, este fenômeno pode acarretar expansão ou inchamento do polímero depositado. Esta pode ser, portanto, a explicação para o aparecimento das estruturas em forma de estrias na superfície dos recobrimentos.

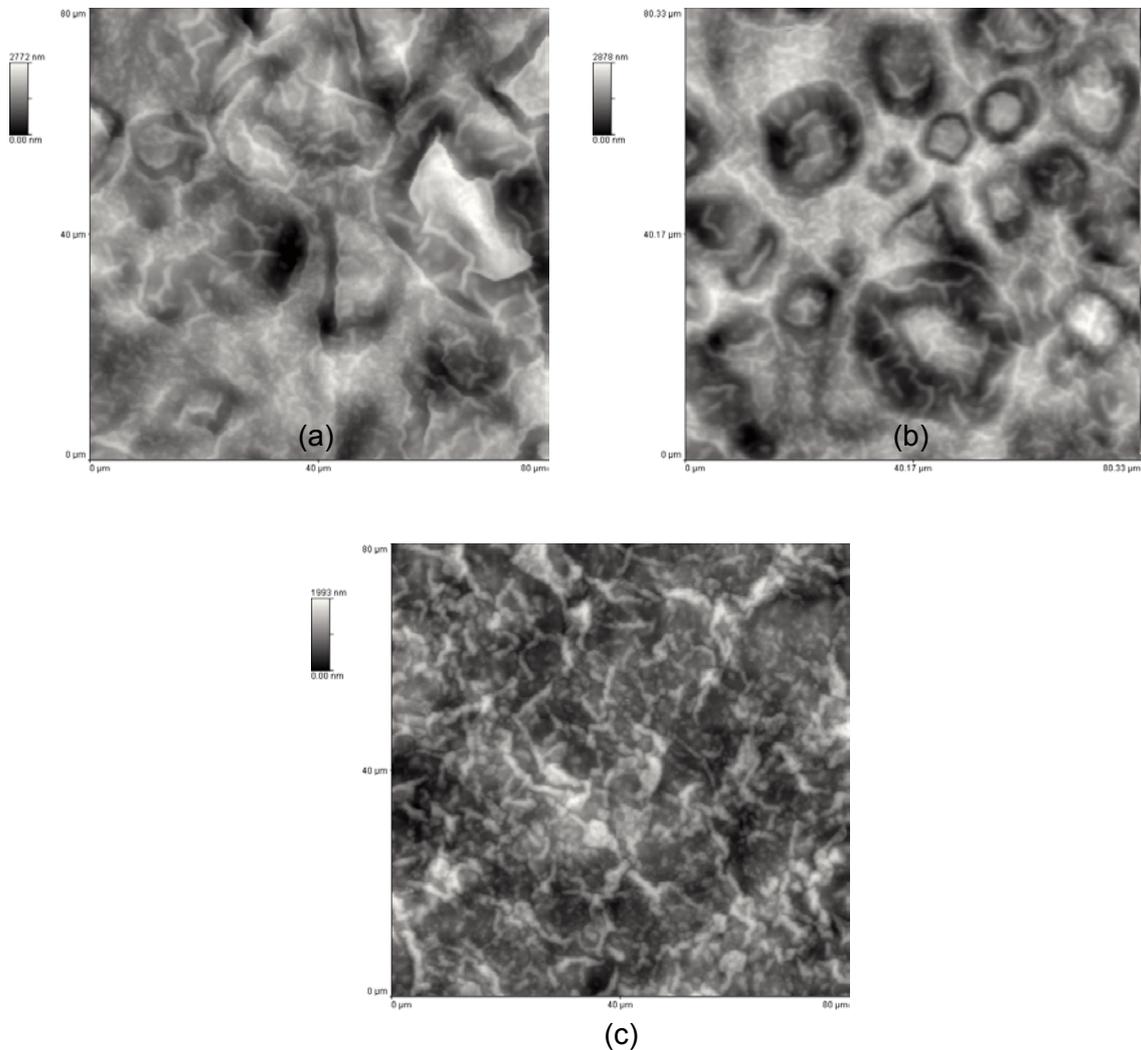


Figura 4.35: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície de filmes de amido 5MG recobertos com plasma a partir de 1,3-butadieno (a) e de 1-buteno (b) e de filme de amido 90MG recobertos com plasma a partir de 1-buteno (c) após envelhecimento por 11 meses sob U.R. de 50%.

Na Figura 4.36, são apresentadas imagens de AFM da região granular de filmes 5MG recobertos com plasma de 1,3-butadieno e envelhecidos a U.R. de 50% por 2 dias (a), 9 meses (b), 14 meses (c) e 16 meses (d). Com base nestas imagens, é possível supor que o surgimento das estruturas alongadas finas ocorra antes de 9

meses de envelhecimento, conforme observado na Figura 4.36b. No entanto, após este período, aparentemente, ocorre a formação de estruturas mais espessas (em média, 900 nm de largura). Pela Figura 4.36c, observa-se que o crescimento destas novas estruturas alongadas ocorre provavelmente a partir da região de interface entre o envelope granular e a matriz. Ao final de 16 meses, esta estrutura recobre toda a superfície (Figura 4.36d). Comportamento semelhante foi observado para filmes 5MG recobertos com plasma de 1-buteno.

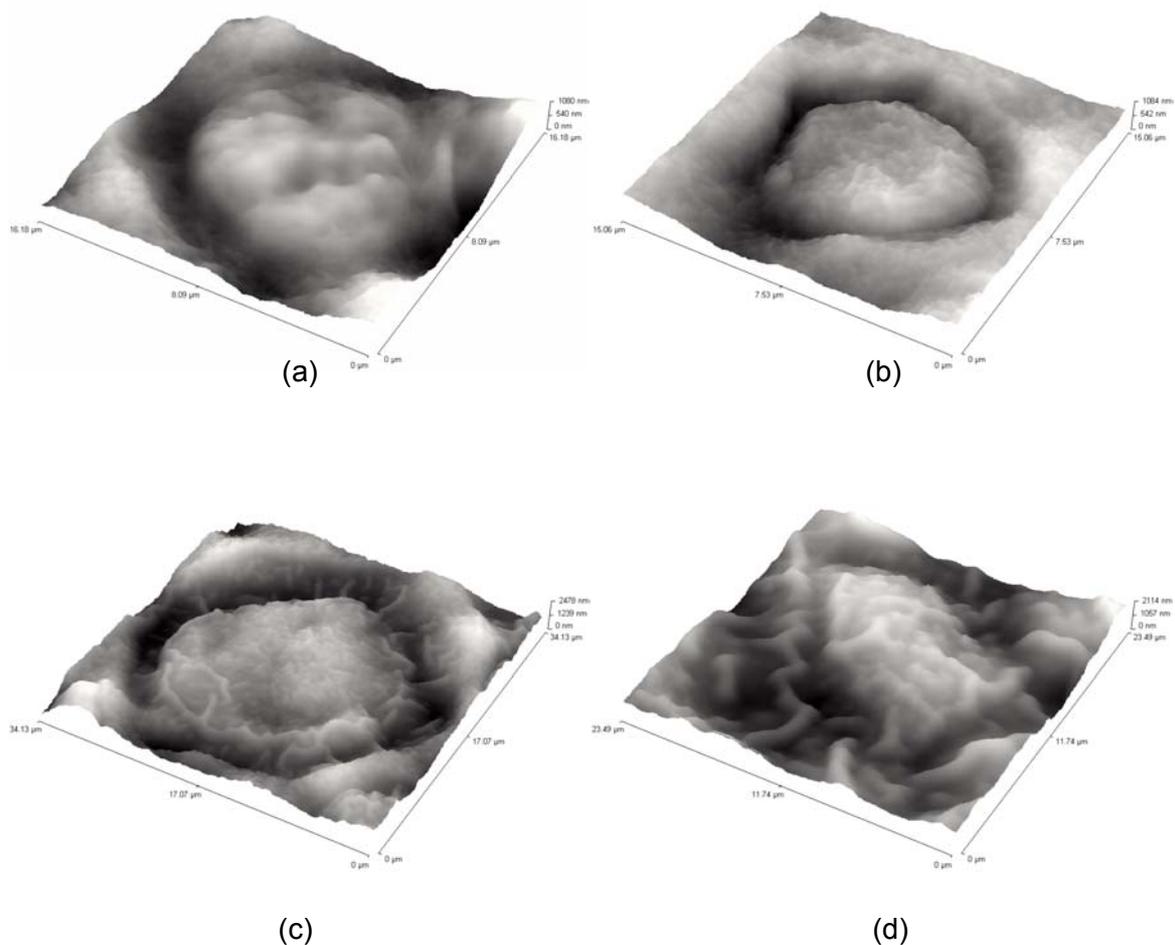


Figura 4.36: Imagens de topografia obtidas por AFM da superfície do envelope granular de filmes de amido 5MG recobertos com plasma a partir de 1,3-butadieno com diferentes tempos de envelhecimento. (a) 2 dias, (b) 9 meses, (c) 14 meses, (d) 16 meses.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

O objetivo final desta tese foi a obtenção de filmes de amido biodegradáveis com reduzida sensibilidade à água. Para que este objetivo fosse alcançado, os filmes de amido foram recobertos com C:H obtidos por polimerização por plasma a partir de 1-buteno e 1,3-butadieno. O trabalho, então, foi dividido em duas partes. Primeiramente, foi feita a caracterização dos filmes de amido que seriam utilizados como substrato para o recobrimento. Em seguida, as propriedades dos filmes de amido recobertos foram avaliadas. A seguir, serão apresentadas as principais conclusões elaboradas a partir da análise dos resultados.

Caracterização dos Filmes de Amido Termoplástico

1. O tempo de gelatinização das suspensões de amido de milho plastificadas ou não com glicerol afetou significativamente a morfologia dos filmes resultantes. No entanto, a superfície de todos os filmes consistiu de uma região granular dispersa em uma matriz contínua.
2. A região granular da superfície dos filmes de amido plastificados com água e glicerol e oriundos de suspensões aquecidas sob refluxo e agitação por 5 min (filmes 5MG) consistiu de partículas levemente inchadas resultantes da dissolução parcial dos grânulos (envelopes granulares). No caso de suspensões aquecidas por 20 minutos, os envelopes granulares da superfície dos filmes resultantes (filmes 20MG) encontraram-se em estágio de colapso estrutural (fantasmas). Enquanto que após 90 minutos de aquecimento, as suspensões deram origem a filmes (90MG), cujas regiões granulares apresentaram fragmentos de fantasmas com separação de fases, possivelmente, uma rica em moléculas de amilopectina

da superfície dos fantasmas e outra fase rica em amilopectina liberada do interior dos fantasmas.

3. Apesar do aumento de rugosidade da superfície da matriz dos filmes 5MG, 20MG e 90MG observado em função do aumento do tempo de gelatinização, observou-se que a composição (principalmente, moléculas de amilose) e a morfologia desta região era semelhante para todos os filmes plastificados com água e glicerol. A matriz era composta por estruturas ovais e alongadas com alguns domínios ordenados. Foi verificada a separação entre uma fase rica em amido e outra, rica em glicerol (plastificante).
4. O tempo de gelatinização não influenciou o grau de cristalinidade do tipo B dos filmes frescos de amido plastificados com água e glicerol. Verificou-se que, nestes casos, a cristalinidade do tipo B foi decorrente da retrogradação das moléculas de amilose durante o processo de secagem.
5. Por intermédio de imagens de microscopia de força atômica (AFM) de filmes de amido obtidos por vazamento, foi comprovado o efeito retardante do glicerol em relação ao processo de gelatinização das suspensões de amido originais. A morfologia foi afetada pela presença do plastificante, uma vez que não foi visualizada separação de fases e suas estruturas apresentaram-se um pouco maiores do que as dos filmes plastificados com água e glicerol.
6. Com o tempo de envelhecimento, ocorreu a reordenação das moléculas dos filmes de amido plastificados com água e glicerol em estruturas cristalinas do tipo B. O índice de cristalinidade do tipo B dos filmes 5MG cresceu rapidamente nos primeiros três meses de acondicionamento dos filmes à umidade relativa de 50%. No entanto, após 8 meses, este índice tendeu a um valor de equilíbrio, em torno de 0,27. Não foram observadas modificações significativas na morfologia dos filmes 5MG mesmo após 9 meses de acondicionamento.
7. O aumento da umidade relativa do ar durante o acondicionamento dos filmes 5MG provavelmente acarretou o aumento da absorção de água pelas regiões amorfas. Este fato acarretou o inchamento das estruturas da superfície dos filmes, visualizado por imagens de AFM, e aumento do índice de cristalinidade do tipo B.

Recobrimento dos Filmes de Amido Termoplástico

1. Devido à sensibilidade dos filmes de amido ao ambiente de plasma e visando manter a sua integridade estrutural, foi desenvolvido um método específico para o recobrimento de filmes à base de amido por plasma. Este método inclui a utilização de pressão de base mais elevada (6 Pa) sendo a limpeza da câmara de reação realizada de forma substitucional, ou seja, o ar atmosférico contido na câmara foi substituído pelo gás precursor do plasma e a introdução contínua do gás precursor na câmara após o desligamento da radiofrequência.
2. A pressão de base utilizada para o recobrimento dos filmes de amido por polimerização por plasma a partir de 1-buteno e 1,3-butadieno afetou significativamente a taxa de deposição dos filmes de carbono hidrogenado (C:H) devido ao processo de erosão da superfície pelo hidrogênio atômico contido no plasma. Quanto maior a pressão de base, maior a concentração de hidrogênio atômico durante a deposição e, conseqüentemente, menor a taxa de crescimento dos filmes.
3. O método de limpeza da câmara de reação utilizado neste trabalho de tese mostrou-se eficiente, uma vez que não foram detectados contaminantes na composição dos recobrimentos.
4. Os recobrimentos obtidos a partir de plasma de 1-buteno possibilitaram uma redução média na absorção de água dos filmes de amido 5MG de 52%, independente da espessura. No entanto, quando filmes 90MG foram utilizados como substrato para a deposição a partir deste hidrocarboneto, observou-se um valor máximo de 90% alcançado para recobrimentos em torno de 80 nm. Utilizando plasma de 1,3-butadieno foi conseguida uma redução na absorção de água dos filmes 5MG de 82% com recobrimento de 100 nm de espessura. Neste caso, a redução do teor de absorção de água do substrato também variou com a espessura. Com exceção dos filmes 5MG recobertos com plasma de 1-buteno, observou-se aumento da capacidade de redução do teor de água absorvido pelos filmes em função da espessura do recobrimento até uma determinada espessura crítica, a partir da qual a redução começa a diminuir. Este valor crítico pode estar

relacionado à formação de trincas decorrente da tensão interna dos recobrimentos inerente ao processo de deposição e às propriedades mecânicas do substrato.

5. Medidas de rugosidade média quadrática (RMS) dos recobrimentos deram indícios de que a redução do teor de absorção de água dos filmes 5MG recobertos a partir de plasma de 1-buteno deve estar relacionada apenas com a composição química do filme de C:H depositado. Por outro lado, no caso dos filmes 5MG recobertos com 1,3-butadieno e dos filmes 90MG recobertos com 1-buteno, além da natureza hidrofóbica do substrato, provavelmente, a rugosidade da superfície deve influenciar significativamente na redução do teor de absorção de água.
6. A redução da sensibilidade à água dos filmes de amido 5MG e 90MG após o recobrimento por plasma de 1-buteno e 1,3-butadieno também foi confirmada com base na diminuição da banda de absorção no infravermelho dos grupos hidroxila, aumento do ângulo de contato, aumento do tempo de retenção da gota de água nas curvas de molhabilidade e diminuição da força adesiva medida por AFM .
7. Os filmes de amido 5MG apresentaram um caráter hidrofílico mais expressivo do que o dos filmes 90MG, refletindo em ângulos de contato 43% menor. Provavelmente, esta hidrofilicidade está relacionada com a presença dos envelopes granulares, visto que a força adesiva medida na região granular dos filmes 5MG é aproximadamente 38% maior do que a dos filmes 90MG. Não foi observada variação significativa no valor da força adesiva da matriz dos filmes.
8. A microscopia eletrônica de varredura convencional não foi uma técnica adequada para caracterização de filmes de amido recobertos ou não, devido à sensibilidade do material ao alto-vácuo utilizado durante a análise.
9. Imagens topográficas obtidas por AFM mostraram que o aspecto geral da superfície dos filmes 5MG e 90MG foi mantido após o recobrimento com 1-buteno e 1,3-butadieno. No entanto, imagens de contraste de fase indicaram que a superfície dos recobrimentos mais espessos (> 40 nm) é constituída por estruturas ovais desordenadas, sendo maiores para os filmes C:H obtidos a partir de 1,3-butadieno. Os filmes recobertos não apresentaram morfologia distinta para a matriz e para a região granular.

10. Os recobrimentos de C:H apresentaram envelhecimento evidenciado por meio do aumento da hidrofiliabilidade decorrente da presença de grupos contendo oxigênio nas camadas próximas à superfície. Independentemente da natureza do substrato e do gás precursor, foram identificadas estruturas alongadas semelhantes a estrias recobrando a superfície do recobrimento. Provavelmente, estas estruturas foram resultado do inchamento ou expansão do filme depositado devido à absorção de oxigênio.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Em um cenário internacional fortemente sensibilizado pelas questões ambientais, a pesquisa por materiais biodegradáveis é de vital importância para o desenvolvimento tecnológico, econômico, social e ambiental de um país. Alinhado a este cenário, o Laboratório de Superfícies e Filmes Finos iniciou suas atividades de pesquisa sobre plásticos biodegradáveis de amido com a presente tese. Trata-se, portanto, de um trabalho inicial, cujos resultados demonstraram ser inovadores e promissores.

Determinados pontos abordados nesta tese não possibilitaram conclusões definitivas ou não puderam ser explorados devido à escassez de tempo. A fim de dar continuidade ao projeto de obtenção de filmes de amido com reduzida sensibilidade à água, pode-se enumerar as seguintes sugestões:

- ◆ Estudo da alteração da morfologia dos filmes 90MG em função da variação da umidade relativa do ar, visto que estes filmes apresentam maior aplicação tecnológica.
- ◆ Utilização da microscopia eletrônica de varredura em condições ambientais para avaliar a estrutura dos filmes após o recobrimento sem que os materiais sejam expostos ao alto vácuo, o qual pode danificá-los.
- ◆ A utilização de agulhas de AFM recobertas com material hidrofóbico melhoraria a qualidade das imagens dos filmes de amido não recobertos, principalmente na região granular dos filmes 5M e 5MG, além de facilitar a obtenção de curvas de força por distância. A deposição de uma camada hidrofóbica sobre a agulha minimizaria a ruptura das características da superfície pela ação da agulha durante

a varredura, uma vez que reduziria a energia interfacial e as interações adesivas no contato entre a agulha e a amostra.

- ◆ Avaliação do efeito do processo de deposição de C:H por plasma nas propriedades mecânicas, térmicas e termodinâmico-mecânicas dos filmes de amido por intermédio de testes de tração em Máquina Universal de Testes Instron, por meio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por meio de testes oscilatórios, respectivamente.

- ◆ Estudos de permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio dos filmes de amido recobertos, a fim de avaliar se estes novos materiais são adequados para a aplicação na área de embalagens de alimentos, por exemplo.

- ◆ Utilização, como gás precursor, de hidrocarbonetos que apresentem mecanismo de polimerização via grafitação, uma vez que os filmes de C:H formados são mais estáveis em relação ao oxigênio e à umidade do ar. Uma sugestão poderia ser o acetileno.

- ◆ Utilização de hidrocarbonetos fluoretados ou silanizados, a fim de se obter recobrimentos que apresentem ângulos de contato elevados.

Referências Bibliográficas

- ANDRADE, C.T., SILVA, K.M., SIMÃO, R.A., *et al.*, 2002a, "Exploring chitin morphologies in cuticle fragments of *Xiphopenaeus kroyeri* by atomic force microscopy", *Carbohydrate Polymers*, v. 47, pp. 59-71.
- ANDRADE, C.T., SIMÃO, R.A., THIRÉ, R.M.S.M., 2002b, *Filme à Base de Amido Termoplástico ou Desestruturado, Biodegradável, com Reduzida Sensibilidade à Água e Processo para sua Produção*. Privilégio de Inovação nº PI 02033852 (depósito).
- ATKIN, N.J., ABEYSEKERA, R.M., ROBARDS, A.W., 1998a, "An experimentally-based predictive model for the separation of amylopectin subunits during starch gelatinization", *Carbohydrate Polymers*, v. 36, pp. 173-172.
- ATKIN, N.J., ABEYSEKERA, R.M., ROBARDS, A.W., 1998b, "The Events to the formation of Ghosts Remnants from the Starch granule Surface and the Contribution of the Granule Surface to the Gelatinisation Endotherm", *Carbohydrate Polymers*, v. 36, pp. 193-204.
- AVEROUS, L., MORO, L., DOLE, P. *et al.*, 2000, "Properties of Thermoplastic Blends: Starch-polycaprolactone", *Polymer*, v. 41, n. 11, pp. 4157-4167.
- BABCOCK, K.L., PRATER, C.B., 1995, "Phase Imaging: beyond Topography". Application Notes (AN11), Digital Instrument.
- BAKER, A., MILES, M.J., HELBERT, W., 2001, "Internal Structure of Starch Granule Revealed by AFM", *Carbohydrate Research*, v. 330, pp. 249-256.
- BALDWIN, P.M., ADLER, J., DAVIES, M.C., MELIA, C.D., 1998, "High Resolution Imaging of Starch Granule Surfaces by Atomic Force Microscopy", *Journal of Cereal Science*, v. 27, pp. 255-265.
- BARBOSA, R.V., 1996, "Polímeros Biodegradáveis", *Revista de Química Industrial*, n. 705, Mar/Abr.
- BASTIOLI, C., 1998, "Biodegradable Materials – Present Situation and Future Perspectives", *Macromolecular Symposium*, v. 135, pp. 193-204.

- BEHNISCH, J., TYCZKOWSKI, J., GAZICKI, M., *et al.*, 1998, "Formation of Hydrophobic layers on Biologically Degradable Polymeric Foils by Plasma Polymerization", *Surface and Coatings Technology*, v. 98, pp. 872-874.
- BIKIARIS, D., PRINOS, J., PANAYOTOU, C., 1997, "Effect of EAA and Starch on the thermooxidative degradation of LDPE", *Polymer Degradation and Stability*, v. 56, p. 1-9.
- BINNIG, G., QUATE, C.F., GERBER, C.H., 1986, "Atomic Force Microscopy", *Physical Review Letters*, v. 56, n. 9, pp. 930-933.
- BUENO, W.A., 1989, *Manual de Espectroscopia Vibracional*. São Paulo, Brasil, McGraw-Hill.
- BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V. *et al.*, 1998, "Starch granules: Structure and Biosynthesis", *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 23, pp. 85-112.
- CAPELLA, B., DITLER, G., 1999, "Force-distance Curves by Atomic Force Microscopy", *Surface Science Reports*, v. 34, n. 1-3, pp. 1-104.
- CARIOCA, J.O.B., AURORA, H.L., SELVAM, P.V.P., *et al.*, 1996, "Industrial Utilisation of Starch and its Derived Products in Brazil", *Starch/Stärke*, v. 9, pp. 322-326.
- CHAN, C.-M., KO, T.-M., HIRAOKA, H., 1996, "Polymer Surface Modification by Plasma and Photons", *Surface Science Reports*, v. 24, pp. 1-54.
- CHEN, L., IMAM, S.H., GORDON, S. H *et al.*, 1997, "Starch-polyvinyl Alcohol Crosslinked Film - Performance and Biodegradation", *Journal of Environmental Polymer Degradation*, v. 5, n. 2, pp. 111-117.
- CHEN, W., FADEEV, A.Y., HSIEH, M.C., *et al.*, 1999, "Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples", *Langmuir*, v. 15, pp. 3395-3399.
- DAVIS, L.E., MACDONALD, N.C., PALMBERG, P.W., *et al.*, 1976, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. 2nd. ed. Manchester, Physical Electronics Industries, Inc.
- DECKER, E.L., FRANK, B., SUO, Y., *et al.*, 1999, "Physics of Contact Angle Measurement", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 156, pp. 177-189.

- DENES, F., NIELSEN, L.D., YOUNG, R.A., 1997, "Cold Plasma State – A New Approach to Improve Surface Adhesion in Lignocellulosic-Plastic Composites". In: LEÃO, A.L., CARVALHO, F.X., FROLLIN, E. (eds.), *Lignocellulosic-Plastic Composites*, São Paulo, USP, UNESP.
- DEREK, R., PRENTICE, M., STARK, R., *et al.*, 1992, "Granule Residues and Ghosts Remaining after Heating", *Carbohydrate Polymers*, v. 227, pp. 121-130.
- EGITTO, F.D., MATIENZO, L.J., 1994, "Plasma modifications of polymer surfaces for adhesion improvement", *IBM Journal of Research and Development*, v. 38, pp. 423-439.
- ERLAT, A.G., SPONTAK, R.J., CLARKE, R.P., *et al.*, 1999, "SiO_x Gas Barrier Coatings on Polymer Substrates: Morphology and Gas Transport Considerations", *Journal of Physical Chemistry B*, v. 103, pp. 6047-6055.
- EVANS, I.D., HAISMAN, D.R., 1982 "The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch", *Starch/Stärke*, v. 34, pp. 224-331.
- FANG, Q., HANNA, M.A., 2001, "Characteristics of Biodegradable Master-Bi[®]-starch based foams as affected by ingredient formulations", *Industrial Crops and Products*, v. 13, n. 3, pp. 219-227.
- FANNON, J.E., BEMILLER, J.N., 1992, "Structure of Corn Starch Paste and Granule Remnants Revealed by Low-temperature Scanning Electron Microscopy after Cryopreparation", *Cereal Chemistry*, v. 69, pp. 456-460.
- FORSSELL, P.M., HULLEMAN, S.H.D., MYLLÄRINEN, P.J. *et al.*, 1999, "Ageing of Rubbery Thermoplastic Barley and Oat Starches", *Carbohydrate Polymers*, v. 39, pp. 43-51.
- FORSSELL, P.M., MIKKILÄ, J.M., MOATES, G.K. *et al.*, 1997, "Phase and Glass Transition Behavior of Concentrated Barley Starch-Glycerol-Water Mixtures, a Model for Thermoplastic Starch", *Carbohydrate Polymers*, v. 34, pp. 275-282.
- FRENCH, D., 1984, "Organisation of the starch granules". In: Whistler, R.L., BeMiller, J.N., Paschall, J.F. (eds.), *Starch: Chemistry and Technology*. pp. 183-247, Orlando, USA, Academic Press.
- FRINGANT, C., RINAUDO, M., GONTARD, G.N. *et al.*, 1998, "A Biodegradable Starch Based Coating to Waterproof Hydrophilic Materials", *Starch/Stärke*, v. 50, n. 7, pp. 292-296.

- FUJIHIRA, M., AOKI, D., OKABE, Y. *et al.*, 1996, "Effect of capillary force on friction force microscopy: A scanning hydrophilicity microscope", *Chemistry Letters*, v. 7, pp. 499-500.
- GALLANT, D.J., BOUCHET, B., BALDWIN, P.M., 1997, "Microscopy of Starch: Evidence of a New Level of Granule Organization", *Carbohydrate Polymers*, v. 32, pp. 177-191.
- GARBASSI, F., MORRA, M., OCCHIELO, E., 1996, *Polymer Surfaces – from Physics to Technology*, England, John Wiley & Sons Ltd.
- GIDLEY, M.J., 1989, "Molecular mechanisms underlying amylose aggregation and gelation", *Macromolecules*, v. 22, pp. 351-358.
- GLASS, J.E., 1996, *Water Soluble Polymers - Beauty with Performance*, American Chemical Society, USA.
- GRIGAT, E., LOERCKS, J., SCHMIDT, H. *et al.*, 2001, "Biodegradable polymeric mixtures based on thermoplastic starch", Patente nº US 6.235.815.
- HAAS, F., HAAS, J., TIEFENBACHER, K., 1994, "Process for producing biodegradable thin-walled starch-based mouldings", Patente nº WO 94/13734.
- HATTA, T., NEMOTO, S., KAINUMA, K., 1999, "Surface Analysis of Starch Granules", *Japan International Research Center for Agricultural Sciences - JIRCAS Newsletter*, v. 19, publicação via internet.
- HERMANSSON, A.-M., SVEGMARK, K., 1996, "Developments in the Understanding of Starch Functionality", *Trends in Food Science & Technology*, v. 7, pp. 345-353.
- HERRMANN, P.S.P., SILVA, M.A.P., BERNARDES-F., O. R. *et al.*, 1997, "Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out/Dez, pp. 51-61.
- HOWLAND, R., BENATAR, L., 1993, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park scientific Instruments.
- HULLEMAN, S.H.D., KALISVAART, M.G., JANSSEN, F.H.P. *et al.*, 1999, "Origins of B-type Crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches", *Carbohydrate Polymers*, v. 39, pp. 351-360.
- JACOB, W., 1998, "Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films", *Thin Solid Films*, v. 326, pp. 1-42.

-
- JAROWENKO, W., 1971, "Starch". In: MARK, H.F., GAYLORD, N.G. (eds.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, v. 12, pp. 787-856, New York, USA, John Willey & Sons, Inc.
- JENKINS, P.J., CAMERON, R.E., DONALD, A.M., 1993, "A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources", *Starch/Stärke*, v. 45, pp. 417-420.
- JENKINS, P.J., DONALD, A.M., 1998, "Gelatinisation of Starch: a Combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study", *Carbohydrate Research*, v. 308, pp. 133-147.
- JOHANSSON, K., 1997, Improved Barrier Properties of Biodegradable Polymers by means of Plasma Deposition of Glass-like SiO_x Coatings, YKI – Institute of Surface Chemistry Final Report Project n° P2029.
- KALICHEVSKY, M.T., RING, S.G., 1987, "Incompatibility of Amylose and Amylopectin in Aqueous Solution", *Carbohydrate Research*, v. 162, pp. 323-328.
- KIM, J.-D., LEE, K.-H., KIM, K.-Y., *et al.*, 2003, "Characteristics and high water-repellence of a-C:H films deposited by r.f. PECVD", *Surface and Coatings Technology*, v. 162, pp. 135-139.
- KROK, F., SZYMONSKA, J., TOMASIK, P. *et al.*, 2000, "Non-contact AFM Investigation of Influence of Freezing Process on the Surface Structure of Potato Starch Granule", *Applied Surface Science*, v. 157, pp. 382-386.
- KUUTTI, L., PELTONEN, J., MYLLÄRINEN, P. *et al.*, 1998, "AFM in Studies of Thermoplastic Starches during Aging", *Carbohydrate Polymers*, v. 37, pp. 7-12.
- LII, C.-Y., LIAO, C.-D., STOBINSKI, L. *et al.*, 2002, "Behavior of granular starches in low-pressure glow discharge", *Carbohydrate Polymers*, v. 49, pp. 499-507.
- LOURDIN, D., COIGNARD, L., BIZOT, H., *et al.*, 1997, "Influence of Equilibrium Relative Humidity and Plasticizer Concentration on the Water Content and Glass Transition of Starch Materials", *Polymer*, v. 38, n. 21, pp. 5401-5406.
- LOURDIN, D., DELLA VALLE, G., COLONNA, P., 1995, "Influence of Amylose Content on Starch Films and Foams", *Carbohydrate Polymers*, v. 27, pp. 261-270.
- MAGALHÃES, W.L.E., SOUZA, M.F., 2002, "Solid softwood coated with plasma-polymer for water repellence", *Surface and Coatings Technology*, v. 155, pp. 11-15.
-

- MAHLBERG, R., NIEMI, H.E.-M., DENES, F. *et al.*, 1998, "Effect of Oxygen and Hexamethyldisiloxane Plasma on Morphology, Wettability and Adhesion Properties of Polypropylene and Lignocellulosics", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 18, pp. 283-297.
- MARTINS, A.M., MOTHÉ, C.G., LEITE, S., 1997, "Economia Estimula Pesquisas de Biodegradação do Plástico", *Plástico Moderno*, Dez-Jan, pp. 20-23.
- MATHEW, A.P., DUFRESNE, A., 2002, "Plasticized Waxy Maize Starch: Effect of Polyols and Relative Humidity on Material Properties", *Biomacromolecules*, v. 3, pp. 1101-1108.
- MILES, J.M., MORRIS, V.J., ORFORD, P.D. *et al.*, 1985, "The Roles of Amylose and Amylopectin in the Gelation and Retrogradation of Starch", *Carbohydrate Research*, v. 135, pp. 271-281.
- MILLER, J.D., VEERAMASUNENI, S., DRELICH, J., *et al.*, 1996, "Effect of roughness as determined by atomic force microscopy on the wetting properties of PTFE thin films", *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n. 14, pp. 1849-1855.
- MOATES, G.K., NOEL, T.R., PARKER, R., *et al.*, 2001, "Dynamic Mechanical and Dielectric Characterisation of Amylose-Glycerol Films", *Carbohydrate Polymers*, v. 44, pp. 247-253.
- MORRIS, V.J., 1990, "Starch gelation and retrogradation", *Trends in Food Science & Technology*, v. 1, pp. 2-6.
- OBANNI, M., BEMILLER, J.N., 1996, "Ghost microstructures of starch from different botanical sources", *Cereal Chemistry*, v. 73, pp. 333-337
- OKAZAKI, S., KOGOMA, M., UEHARA, M. *et al.*, 1993, "Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen, and nitrogen at atmospheric pressure using a 50Hz source", *Journal of Physics D Applied Physics*, v. 28, pp. 889-892.
- O'KELL, S., HENSHAW, T., FARROW, G. *et al.*, 1995, "Effects of Low-power Plasma Treatment on Polyethylene Surfaces", *Surface and Interface Analysis*, v. 23, pp. 319-327.
- PANG, G.K.H., BABA-KISHI, K.Z., PATEL, A., 2000, "Topographic and Phase-contrast Imaging in Atomic Force Microscopy", *Ultramicroscopy*, v. 81, pp. 35-40.
- PERRY, P.A., DONALD, A.M., 2002, "The Effect of Sugar on the Gelatinisation of Starch", *Carbohydrate Polymers*, v. 49, pp.155-165.

- PSOMIADOU, E., ARVANITTOYANNIS, I., BILIADERIS, C.G. *et al.*, 1997, "Biodegradable Films Made from Low-density polyethylene (LDPE), Wheat Starch and Soluble Starch for Food Packaging Applications. Part 2.", *Carbohydrate Polymers*, v. 33, pp. 227-242.
- PUTAUX, J.L., BÚLEON, A., CHANZY, H., 2000, "Network Formation in Dilute Amylose and Amylopectin Studied TEM", *Macromolecules*, v. 33, pp. 6416-6422.
- REHM, J., LAY, G., THOMA, M., *et al.*, 1989, "Polymeric materials made from destructured starch and at least one synthetic thermoplastic polymeric material", Patente nº EP 0327.505.
- RETZKO, I., FRIEDRICH, J.F., LIPPITZ, A., *et al.*, 2001, "Chemical analysis of plasma-polymerized films: The application of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 121, pp. 111-129.
- RINDLAV, Å, HULLEMAN, S.H.D., GATENHOLM, P., 1997, "Formation of Starch Films with Varying Crystallinity", *Carbohydrate Polymers*, v. 34, pp. 25-30.
- RINDLAV-WESTLING, Å., STADING, M., GATENHOLM, P., 2002, "Crystallinity and Morphology in Films of Starch, Amylose and Amylopectin Blends", *Biomacromolecules*, v. 3, pp. 84-91.
- RINDLAV-WESTLING, Å., STADING, M., HERMANSSON, A.-M. *et al.*, 1998, "Structure, Mechanical and Barrier Properties of Amylose and Amylopectin Films", *Carbohydrate Polymers*, v. 36, pp. 217-224.
- RIDOUT, M.J., GUNNING, A.P., PARKER, M.L. *et al.*, 2002, "Using AFM to image the internal structure of starch granules", *Carbohydrate Polymers*, v. 50, pp. 123-132.
- SARMADI, A.M., YING, T.H., DENES, F., 1995, "HMDSO-plasma Modification of Polypropylene Fabrics ", *European Polymer Journal*, v. 31, n. 9, pp. 847-857.
- SCHWARZ-SELINGER, T., VON KEUDELL, A., JACOB, W., 1999, "Plasma chemical vapor deposition of hydrocarbon films: The influence of hydrocarbon source gas on the film properties", *Journal of Applied Physics*, v. 86, n. 7, pp. 3988-3996.
- SCOTT, G., 2000, "Green Polymer", *Polymer Degradation and Stability*, v. 68, pp. 1-7.

- SEUNG-TAIK, L., JAY-LIN, J., 1993, "Water-Resistant Starch-Protein Thermoplastics", Patente nº WO 93/19125.
- SHI, F.F., 1996, "Recent Advances in Polymer Thin Films Prepared by Plasma Polymerization - Synthesis, Structural Characterization, Properties and Applications", *Surface and Coatings Technology*, v. 82, pp. 1-15.
- SHOGREN, R.L., 1992, "Effect of Moisture on The Melting and Subsequent Physical Aging of Cornstarch", *Carbohydrate Polymers*, v. 19, pp. 83-90.
- SHOGREN, R.L., 1993, "Effects of Moisture and Various Plasticizers on the Mechanical Properties of Extruded Starch". In: Ching, C., Kaplan, D., Thomas, E.L. (eds.), *Biodegradable Polymers and Packaging*. Chapter 10, Pennsylvania, USA, Technomic Publishing Company.
- SHOGREN, R.L., FANTA, G.F., DOANE, W.M., 1993, "Development of Starch Based Plastics – A Reexamination of Selected Polymer Systems in Historical Perspective", *Starch/Stärke*, v. 45, n. 8, pp. 276-280.
- SHOGREN, R.L., JASBERG, B.K., 1994, "Aging Properties of Extruded High-Amylose Starch", *Journal of Environmental Polymer Degradation*, v. 2, n. 2.
- SHOGREN, R.L., LAWTON, J.W., 1998, "Enhanced water resistance of starch-based materials", Patente nº US 5.756.194.
- SIEDLECKI, C.A., MARCHANT, R.E., 1998, "Atomic Force Microscopy for Characterization of the Biomaterial Interface", *Biomaterials*, v. 19, pp. 441-454.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRIL, T.C., 1994, *Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos*. 5a. ed. Rio de Janeiro, Brasil, Guanabara Koogan.
- SOUZA, R.C.R., 1999, *Amidos Termoplásticos: Investigação do Processamento e das Propriedades Físicas Resultantes da Incorporação de Alginato de Sódio*. Tese de M.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SOUZA, R.C.R., ANDRADE, C.T., 2000, "Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 1, pp. 24-30.
- STADING, M., RINDLAV-WESTLING, Å., GATENHOLM, P., 2001, "Humidity-induced structural transitions in amylose and amylopectin films", *Carbohydrate Polymers*, v. 45, pp. 209-217.

- ŠTĚPEK, J., DUCHÁČEK, V., 1987, "Processing of Plastics with Special Reference to Mechanized Packaging Procedures". In: Štěpek, J., Ducháček, V., Čurda, D., *et al.* (eds.), *Polymers as Materials for Packaging*. Chapter 5, Chichester, England, Ellis Horwood Limited.
- STOKKE, B.T., ELGSAETER, A., 1991, "Electron Microscopy of Carbohydrate Polymers". In: White, C.A. (ed.), *Advances in Carbohydrate Analysis*. pp. 195-247, Birmingham, JAI Press.
- TAKANO, H., KENSETH, J.R., WONG, S.-S., *et al.*, 1999, "Chemical and Biochemical Analysis Using Scanning Force Microscopy", *Chemical Reviews*, n. 99, pp. 2845-2890.
- TESTER, R.F., MORRISON, W.R., GIDLEY, M.J., *et al.*, 1994, "Properties of Damaged Starch Granules III. Microscopy and Particle Size Analysis of Undamaged Granules and Remnants", *Journal of Cereal Science*, n. 20, pp. 59-67.
- TOMKA, I., 1994, "Biodegradable mould material", Patente n° US 5.280.055.
- TOPOMETRIX, 1996, *Technical Notes*, TopoMetrix Corporation, Santa Clara, USA.
- TSAI, Y.M., AGGARWAL, U.R., BOERIO, F.J., 1994, "Spectroscopic characterization of plasma-polymerized films of ethane, ethylene and acetylene on metal substrates", *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, n. 54, pp. 3-27.
- TSUKRUK, V.V., 1997, "Scanning Probe Microscopy of Polymer Surfaces", *Rubber Chemistry and Technology*, v. 70, pp. 430-467.
- VAN SOEST, J.J.G., 1996, *Starch Plastics: Structure-property Relationships*. Ph.D. dissertation, P. and L. Press, Faculteit Scheikunde, Utrecht University, Wageningen, The Netherlands.
- VAN SOEST, J.J.G., BENES, K., De WIT, D., 1996a, "The Influence of Starch Molecular Mass on the Properties of Thermoplastic Starch", *Polymer*, v. 37, n. 16, pp. 3543-3552.
- VAN SOEST, J.J.G., HULLEMAN, S.H.D., De WIT, D. *et al.*, 1996b, "Changes in Mechanical Properties of Thermoplastic Potato Starch in Relation with Changes in B-Type Crystallinity", *Carbohydrate Polymer*, v. 29, pp. 225-232.
- VAN SOEST, J.J.G., HULLEMAN, S.H.D., De WIT, D. *et al.*, 1996c, "Crystallinity in Starch Bioplastics", *Industrial Crops and Products*, v. 5, pp. 11-22.

- VAN SOEST, J.J.G., KNOOREN, N., 1997, "Influence of Glycerol and Water Content on the Structure and Properties of Extruded Starch Plastic Sheets during Aging", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 64, n. 7, pp. 1411-1422.
- VAN SOEST, J.J.G., Vliegenthart, J.F.G., 1997, "Crystallinity in Starch Plastics: Consequences for Materials Properties", *Trends in Biotechnology*, v. 15, n. 6, pp. 208-213.
- VASQUEZ-BORUCKI, S., 1999, *Permeação de Gases através de Membranas Poliméricas Revestidas de Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H)*. Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VASQUEZ-BORUCKI, S., JACOB, W., ACHETE, C.A., 2000, "Amorphous Hydrogenated Carbon Films as Barrier for Gas Permeation through Polymer Films", *Diamond and Related Materials*, v. 9, pp. 1971-1978.
- VIDAURRE, E.F.C., 2001, *Membranas Poliméricas Compostas para Pervaporação Preparadas por Tecnologia de Plasma*. Tese de D.Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- WARD, T.L., JUNG, H.Z., HINOJOSA, O. *et al.*, 1978, "Effect of rf cold plasma on polysaccharides", *Surface Science*, v. 76, pp. 257-273.
- WEISENHORN, A.L., MAIVALD, P., BUTT, H.-J. *et al.*, 1999, "Measuring Adhesion, Attraction and Repulsion between Surfaces in Liquids with Atomic Force Microscope", *Physical Review B*, v. 45, pp. 11226-11232.
- WERTHEIMER, M.R., MARTINU, L., LISTON, E.M., 1996, "Plasma Sources for Polymer Surface Treatment". In: *Handbook of Thin Film Process Technology*, pp. E3.0:1-E3.0:21, USA, IOP Publishing Ltd.
- XIAO, X.D., QIAN, L.M., 2000, "Investigation of Humidity-dependent Capillary Force", *Langmuir*, v. 16, n. 21, pp. 8153-8158.
- YASUDA, H., 1981, "Glow Discharge Polymerization", *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, v. 16, pp. 199-293.
- YURYEV, V.P., NEMIROVSKAYA, I.E., MASLOVA, T.D., 1995, "Phase State of Starch Gels at Different Water Contents", *Carbohydrate Polymers*, v. 26, pp. 43-46.