



COPPE/UFRJ

ESTUDO DA REDUÇÃO DA HIDROFILICIDADE DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO TERMOPLÁSTICO COM E SEM
REFORÇO DE FIBRA DE BANANEIRA ATRAVÉS DO TRATAMENTO POR
PLASMA DE SF₆

Daniele Cruz Bastos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro

Abril de 2010

ESTUDO DA REDUÇÃO DA HIDROFILICIDADE DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO TERMOPLÁSTICO COM E SEM
REFORÇO DE FIBRA DE BANANEIRA ATRAVÉS DO TRATAMENTO POR
PLASMA DE SF₆

Daniele Cruz Bastos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) 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.

Examinada por:

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof^a. Rossana Mara da Silva M. Thiré, D.Sc.

Prof^a. Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

Prof^a. Maria Inês Bruno Tavares, D.Sc.

Dr^a. Marcia Gomes de Oliveira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2010

Bastos, Daniele Cruz

Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Bananeira Através do Tratamento por Plasma de SF₆/ Daniele Cruz Bastos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XII, 97 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 88-97.

1. Amido de Milho Termoplástico. 2. Tratamento por Plasma. 3. Microscopia de Força Atômica. I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

A Jesus Cristo, fonte da minha alegria!

*Ao meu amado esposo, Elailson, e meu filho precioso, Vinícius;
Meus pais maravilhosos, Onécimo e Olga, pelo exemplo de força e determinação;
Meus irmãos e sobrinhos.*

AGRADECIMENTOS

- À minha orientadora, professora Renata Antoun Simão, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.
- À professora Rossana Mara da Silva M. Thiré, por toda atenção a mim dispensada no decorrer de todo o doutorado.
- A todos os professores, técnicos e funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
- Ao Heleno, técnico do Laboratório de Ultra-alta resolução/PEMM, pela amizade e ajuda incondicional.
- Aos amigos que suavizaram e alegraram esta caminhada: Fernanda Constantino, Luiz Lima, Rodrigo Tiosso, Carmen Lane, Marcus Vinícius, Tatiany Franklin, Anastácia, Érico, Jorge Trota, Suzana, Moema, Jeremias, Giovânio, Mônica, Cristiane Evelise...
- À Comunidade Evangélica Internacional da Zona Sul, por incentivar meus sonhos.
- À AROTEC pelo uso do Microscópio Confocal.
- À CAPES pela concessão da Bolsa de Doutorado.
- **A Deus; “Porque Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas.” (Rm 11:36)**

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

ESTUDO DA REDUÇÃO DA HIDROFILICIDADE DE FILMES
BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO TERMOPLÁSTICO COM E SEM
REFORÇO DE FIBRA DE BANANEIRA ATRAVÉS DO TRATAMENTO POR
PLASMA DE SF₆

Daniele Cruz Bastos

Abril/2010

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da redução da hidrofili­cidade de filmes biodegradáveis de amido de milho plastificados com glicerol e água com e sem reforço de fibra de bananeira, tornando possível o uso do amido termoplástico no setor industrial, na área de embalagens e artigos descartáveis. O processamento por vazamento permitiu a obtenção de filmes parcialmente gelatinizados, criando uma topografia característica na superfície que, após o tratamento por plasma de SF₆, apresentou-se micro-estruturada possivelmente devido à formação de ligações cruzadas entre as unidades de α D-glicose do amido e também à incorporação de flúor. A superfície tornou-se super-hidrofóbica e a interface entre a superfície do filme e a gota d'água foi significativamente estabilizada devido à associação de diferentes fatores: estrutura da superfície, incorporação de flúor e reticulação da superfície. As similaridades das imagens obtidas por microscopia confocal a laser e microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de amido termoplástico, obtidos por vazamento, mostram que as técnicas utilizadas são confiáveis para investigar a superfície de materiais biodegradáveis à base de amido de milho. No processamento por extrusão, a partir da redução do diâmetro das fibras (menor que 150 μm), foi possível obter uma maior adesão fibra/matriz e também melhorar as propriedades mecânicas do compósito.

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

STUDY OF THE HYDROPHILICITY REDUCTION OF BIODEGRADABLE
CORNSTARCH THERMOPLASTIC FILMS WITH AND WITHOUT BANANA
TREE FIBER REINFORCEMENT THROUGH SF₆ PLASMA TREATMENT

Daniele Cruz Bastos

April/2010

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The present work aimed the study of the hydrophilicity reduction of biodegradable cornstarch thermoplastic films plasticized with glycerol and water with and without banana tree fiber reinforcement, becoming possible the use of the thermoplastic starch in the industrial sector, in the area of packings and dismissable articles. Films produced by casting were not completely gelatinized, creating a characteristic topography in the surface after SF₆ plasma treatment. After treating the sample the surface turns to be microstructured. It might be related to the cross-linking formation among α D-glucose units of starch together with fluoride incorporation. Surface became hydrophobic and the interface between the starch surface and a water droplet was significantly stabilized due to the association of different factors: surface structuring, fluoride incorporation and surface reticulation. The similarities of the images obtained by confocal microscopy and AFM of the thermoplastic starch films, showed that the used techniques are trustworthy to investigate the surface of biodegradable materials based on cornstarch. At the extrusion processing, the reduction of the diameter of staple fibres ($< 150 \mu\text{m}$) was carried out and it was possible to get a bigger adhesion fiber/matrix and also improve composite mechanical properties.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	06
2.1. O AMIDO.....	06
2.1.1. ESTRUTURA.....	06
2.1.2. PROPRIEDADES.....	07
2.1.3. PROCESSAMENTO.....	11
2.2. FIBRAS VEGETAIS.....	13
2.2.1. A FIBRA DE BANANEIRA.....	15
2.2.2. PROCESSAMENTO.....	17
2.3. TRATAMENTO POR PLASMA.....	23
2.3.1. PLASMAS FRIOS.....	24
2.3.2. MODIFICAÇÕES CAUSADAS POR PLASMA.....	27
2.4. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
2.4.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	30
2.4.1.1.MODO CONTATO.....	34
2.4.1.2.MODO CONTATO INTERMITENTE.....	35
2.4.1.3.CURVAS DE FORÇA POR DISTÂNCIA.....	36
2.4.2. ÂNGULO DE CONTATO.....	39
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
PARTE I	
3.1.1. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO POR VAZAMENTO.....	46
3.1.2. ESPECTROSCOPIA DE FOTELÉTRONS DE RAIOS-X (XPS).....	47
3.1.3. TRATAMENTO POR PLASMA DE SF ₆	48
3.1.4. ÂNGULO DE CONTATO E CINÉTICA DE MOLHABILIDADE.....	50
3.1.5. CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DOS FILMES.....	50
3.1.5.1. MICROSCOPIA ÓPTICA.....	50
3.1.5.2. MICROSCOPIA CONFOCAL DE VARREDURA A LASER.....	51

3.I.5.3. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	52
--	----

PARTE II

3.II.1. OBTENÇÃO E PREPARAÇÃO DA FIBRA DE BANANEIRA.....	53
3.II.2. PROCESSAMENTO EM EXTRUSORA MONO-ROSCA.....	53
3.II.3. TRATAMENTO POR PLASMA DE SF ₆	54
3.II.4. ÂNGULO DE CONTATO E CINÉTICA DE MOLHABILIDADE.....	54
3.II.5. CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA DOS FILMES.....	54
3.II.5.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	54
3.II.5.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	54
3.II.6. ENSAIOS MECÂNICOS.....	55
3.II.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	56

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
---------------------------------------	-----------

PARTE I

4.I.1. OBTENÇÃO DOS FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO.....	57
4.I.2. TRATAMENTO POR PLASMA DE SF ₆	60
4.I.3. ÂNGULO DE CONTATO E CINÉTICA DE MOLHABILIDADE.....	61
4.I.4. CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA.....	64
4.I.5. MECANISMO PROPOSTO.....	71

PARTE II

4.II.1. ÂNGULO DE CONTATO E CINÉTICA DE MOLHABILIDADE DOS COMPÓSITOS.....	74
4.II.2. CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA.....	76
4.II.2.1. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	76
4.II.2.2. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM).....	79
4.II.3. ENSAIOS MECÂNICOS.....	82
4.II.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	83

5. CONCLUSÃO.....	85
--------------------------	-----------

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
---	-----------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Mercados de polímeros que potencialmente podem ser substituídos por bioplásticos ano (Pradella, 2006).....	02
Figura 2.1: Estrutura dos principais componentes do amido: (a) amilose e (b) amilopectina (Pradella, 2006).....	07
Figura 2.2: Célula individual (Júnior, 2000).....	14
Figura 2.3: Macrofibra - aglomerado de células (Júnior, 2000).....	15
Figura 2.4: Ilustração de bananeira (Souza e Oliveira, 2006).....	16
Figura 2.5: As camadas do pseudocaule de bananeira (Souza e Oliveira, 2006).....	16
Figura 2.6: Representação esquemática dos processos de (a)etching e (b)sputtering....	28
Figura 2.7: Princípio de funcionamento do AFM.....	31
Figura 2.8: Relação de forças que atuam entre a agulha e a amostra em função da distância que as separa (Herrmann <i>et al.</i> , 1997).....	33
Figura 2.9: Curva de Força por Distância.....	34
Figura 2.10: Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) contato, (b) não-contato e (c) contato intermitente.....	34
Figura 2.11: Deflexão ideal da haste em função de sua posição vertical.....	37
Figura 2.12: Ângulos de contato em uma superfície composta por grupos metil: (a) água ($\theta = 111^\circ - 115^\circ$) e (b) hexadecano ($\theta = 45^\circ - 46^\circ$) (Ulman, 1991).....	40
Figura 2.13: Deslocamento virtual na região de contato entre o líquido e a superfície (Ulman, 1991).....	40
Figura 2.14: Gota sobre uma superfície sólida (Ulman, 1991).....	41
Figura 2.15: Esquema de medidas de ângulo de contato de uma gota séssil e de uma gota cativa (Ulman, 1991).....	42
Figura 3.1: Filme de amido termoplástico obtido por vazamento.....	47
Figura 3.2: Esquema do reator utilizado para aplicação de plasma.....	49
Figura 3.3: Corpos de prova Corpos de prova dos compósitos obtidos por extrusão: compósito A (0 % de fibra); compósito B (1% de fibra) e compósito C (10% de fibra), respectivamente.....	56
Figura 4.1: Micrografias óticas do filme de amido de milho termoplástico: (a) aumento 500x e (b) aumento 1000x.....	57
Figura 4.2: Imagens típicas de filmes de amido termoplástico: (a) e (b) superfície do filme obtida por microscopia confocal de varredura a laser. (c) Imagem de um grânulo	

obtida por microscopia confocal de varredura a laser. (d) Imagem de um grânulo obtida por microscopia de força atômica.....	59
Figura 4.3: XPS de filmes de carbono após tratamento por plasma de SF ₆ utilizando-se tensões de autopolarização de - 20 V e - 100 V.....	61
Figura 4.4: Perfil do ângulo de contato dos filmes de amido termoplástico, obtidos por vazamento, e tratados por plasma de SF ₆ em diferentes tensões de autopolarização: (a)- 80 V; (b) - 100 V e (c) -150 V.....	63
Figura 4.5: Imagens topográficas de filmes de amido termoplástico após tratamento por plasma de SF ₆ : (a) 300 s (altura: 300 nm), (b) 420 s (altura: 1200 nm) e (c) 900 s (altura: 1700 nm).....	65
Figura 4.6: Perfil de linha obtido das imagens de AFM dos filmes de amido termoplástico após (a) 300 s, (b) 420 s e (c) 900 s de tratamento por plasma de SF ₆ (V _b = - 100 V).....	66
Figura 4.7: Módulo elástico (S*) da superfície dos filmes de amido termoplástico antes e após tratamento por plasma de SF ₆ em diferentes períodos de tempo.....	68
Figura 4.8: Imagens de microscopia confocal a laser de um grânulo na superfície de filmes de amido termoplástico após: (a) 300 s e (b) 900 s de tratamento por plasma de SF ₆ , V _b = - 100 V.....	70
Figura 4.9: Mecanismo proposto.....	73
4.10: Perfil do ângulo de contato dos compósitos A, B e C obtidos por extrusão antes e após tratamento por plasma de SF ₆	74
4.11: Micrografias obtidas em MEV: (a) grânulos de amido nativo (aumento de 5 K) e (b) fibra de bananeira (aumento de 500 x).....	76
4.12: Micrografias obtidas em MEV da fratura dos compósitos: (a) A (0% de fibra), (b) B (1% de fibra) e (c) C (10% de fibra); aumentos de 100x e 500x, respectivamente.....	78
4.13: Resultados de AFM obtidos utilizando curvas de força por distância para os compósitos extrusados.....	80
4.14: Imagens obtidas em AFM do compósito C (10% de fibra): (a) contraste de fases e (b) topografia.....	81
4.15: Curvas de TGA dos compósitos extrusados.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades, formulação inicial e final de termoplásticos à base de amido de trigo com diferentes níveis de plastificação (adaptada de Vilpoux e Averous, 2004).....	10
Tabela 2.2: Propriedades de filmes extrusados de amido com e sem fibras de madeira (adaptada de Averous <i>et al.</i> (2001a)).....	13
Tabela 2.3: Características do pseudocale de bananeira (Souza e Oliveira, 2006).....	17
Tabela 3.1: Quantidade de Materiais.....	53
Tabela 3.2: Corpos de prova para ensaios mecânicos.....	56
Tabela 4.1: Análise da Rugosidade da superfície após diferentes tempos de tratamento por plasma de SF ₆	67
Tabela 4.2: Valores médios obtidos por meio de curvas de força por distância para filmes de amido termoplástico (S*).....	67
Tabela 4.3: Valores médios obtidos por meio de curvas de força por distância para filmes de amido termoplástico (Força Adesiva).....	79
Tabela 4.4: Variação das propriedades mecânicas.....	82
Tabela 4.5: Comparação das propriedades mecânicas de compósitos à base de amido termoplástico.....	83

1. INTRODUÇÃO

A demanda por materiais biodegradáveis e de baixa complexidade tecnológica tem aumentado consideravelmente nas últimas décadas. Principalmente por materiais plásticos que atendam a expectativa econômica e de mercado, e também a questão de preservação do meio ambiente.

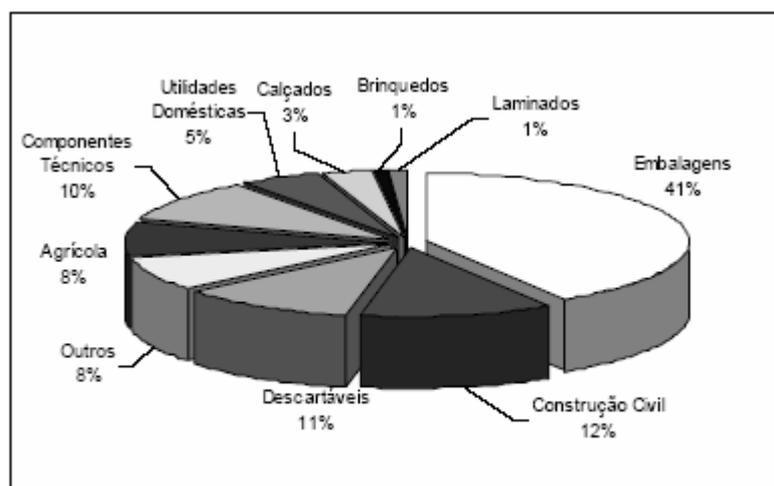
Embora os plásticos convencionais satisfaçam o mercado em termos de custo e praticidade, o lixo não tratado traz como consequência uma série de doenças à população tais como diarreia, amebíase, parasitose, além de contaminar o solo, a água e os lençóis freáticos.

Vários países no mundo estão tentando minimizar a quantidade de materiais plásticos desperdiçados e descartados, além de incentivarem a reciclagem. Apesar desta última, depender em grande parte da coleta e seleção do produto e apesar de grande parte dos municípios do país possuírem algum tipo de coleta seletiva, esta coleta ainda não atinge a totalidade de recicláveis.

Um material deixa de ser resíduo pela sua valorização como matéria-prima para a produção de novos produtos; neste caso, o resíduo passa a ser tratado como subproduto do processo produtivo.

Os polímeros provenientes do petróleo possuem hoje grande relevância na sociedade moderna. Estima-se que a produção mundial de termoplásticos seja cerca de 180.000.000 t/ano (Pradella, 2006). A expansão de mercados consumidores representados por países densamente habitados como a Índia e a China, antecipa um potencial de crescimento da ordem de 5 a 6% ao ano na produção de termoplásticos. Por outro lado, a limitação crescente de disponibilidade e as altas sucessivas do preço do petróleo, têm despertado o interesse, cada vez maior, para novas pesquisas no desenvolvimento de biopolímeros provenientes de recursos renováveis.

Na segmentação da demanda de polímeros convencionais, representada na Figura 1.1, destacam-se as áreas de embalagens (41%), descartáveis (11%) e construção civil (12%). Esta segmentação é semelhante ao que ocorre em nível mundial. Nas áreas de embalagens e descartáveis destacam-se principalmente polietileno ou PE, polipropileno ou PP e poli(tereftalato de etileno) ou PET, para os vasilhames. Na área de construção civil destaca-se o poli(cloreto de vinila) ou PVC e seus compostos na confecção de tubos, conexões e revestimentos para cabos elétricos. Alguns destes mercados de polímeros podem potencialmente ser substituídos por bioplásticos.



Fonte: Abiplast

Figura 1.1: Mercados de polímeros que potencialmente podem ser substituídos por bioplásticos ano (Pradella, 2006).

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas na confecção de materiais plásticos baseados em biopolímeros. Biopolímeros são materiais poliméricos classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas. A matéria-prima principal para sua obtenção é uma fonte de carbono renovável, geralmente um carboidrato derivado de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba ou, um óleo vegetal, extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa.

Dentre os biopolímeros mais promissores para este fim estão os amidos de diversas fontes botânicas. O amido é biodegradável, tem baixo custo e está

disponível em todo o mundo. O uso de amido para produzir bioplásticos iniciou-se nos anos 70 (Curvelo *et al.*, 2001).

Uma das limitações para o uso de plásticos biodegradáveis está no fato de que a maioria dos poliésteres alifáticos, como por exemplo o poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) ou PHBV, e o poli(succinato de butileno) ou PBS, têm propriedades mecânicas e módulo elástico inferiores aos do PET, que é um poliéster termoplástico bem popular. A utilização de fibras, como reforço, é um método que pode ser utilizado para melhorar as propriedades mecânicas dos plásticos biodegradáveis.

O uso de fibras naturais como agentes de reforço para termoplásticos tem despertado interesse crescente devido ao baixo custo e à utilização de recursos naturais brasileiros disponíveis, além de contribuir para a despoluição ambiental. Desta forma, fibras naturais, extraídas de plantas, se tornam materiais de reforço atrativos na preparação de compósitos biodegradáveis com boas propriedades de interface.

Outra limitação à aplicação tecnológica de termoplásticos biodegradáveis é sua grande susceptibilidade à água. Uma nova maneira de reverter a grande hidrofiliabilidade de filmes baseados em polímeros naturais é protegendo-os das mudanças de umidade com uma fina camada polimérica depositada pela polimerização por plasma ou pelo tratamento por plasma de hexafluoreto de enxofre (Simão *et al.*, 2005a; 2005b; 2005c). Pela exposição ao plasma frio os filmes de amido podem apresentar superfícies hidrofóbicas tornando seu uso possível sem causar dano à sua biodegradabilidade. Está bem estabelecido que plasmas contendo flúor são eficientes em tornar superfícies hidrofílicas em superfícies hidrofóbicas (Simão *et al.*, 2006).

Diante deste contexto, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da redução da hidrofiliabilidade de filmes biodegradáveis de amido de milho plastificados com glicerol e água com e sem reforço de fibra de bananeira, tornando possível o uso do amido termoplástico no setor industrial, na área de embalagens e artigos descartáveis. Assim, será possível produzir um material

que atenda às expectativas econômicas e de preservação do meio ambiente, contribuindo para diminuição do problema do lixo plástico, visto que o plástico não-biodegradável poderá ser substituído por um biodegradável com boas propriedades mecânicas. Além disso, a diminuição dos resíduos da agricultura e agro-indústria também diminui os danos ao meio ambiente.

O trabalho está dividido em duas etapas:

A primeira etapa (**Parte I**) deste trabalho consistiu na obtenção de filmes de amido termoplástico por vazamento e posterior tratamento por plasma de hexafluoreto de enxofre (SF_6). As modificações causadas pelo tratamento por plasma de SF_6 na superfície dos filmes foram analisadas pelo controle da rugosidade da superfície e reticulação da mesma. As técnicas empregadas para investigar as causas de uma significativa redução na hidrofobicidade dos filmes quando tratados por plasma de SF_6 foram:

- Microscopia confocal a laser e microscopia de força atômica (AFM) para observar as principais mudanças na superfície dos filmes.
- Ângulo de contato para observar o comportamento dinâmico da gota d' água em contato com a superfície dos filmes.
- Curvas de Força por Distância para caracterizar localmente as modificações químicas na superfície dos filmes.

Na segunda etapa (**Parte II**), amido de milho foi utilizado como matriz e fibra de bananeira como material de reforço na preparação de compósitos biodegradáveis, por extrusão, verificando o efeito da adição da fibra de bananeira nas propriedades mecânicas do filme. Também foi aplicado plasma de SF_6 nos compósitos obtidos. As técnicas empregadas foram:

- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)
- Microscopia de força atômica (AFM)
- Ângulo de contato

- Testes mecânicos
- Análise Termogravimétrica

Este trabalho está estruturado da seguinte maneira:

- **Capítulo 2: Revisão da Literatura**

O Capítulo 2 traz uma abordagem sobre as principais matérias-primas utilizadas, o amido e a fibra de bananeira, assim como a descrição da técnica de tratamento por plasma. Além disso, é dada uma visão geral sobre o microscópio de força atômica e a cinética de molhabilidade.

- **Capítulo 3: Procedimento Experimental**

O Capítulo 3 traz os detalhes dos procedimentos experimentais que foram utilizados para obtenção dos filmes de amido termoplástico, com e sem reforço de fibra de bananeira, também trata da aplicação do plasma de SF₆ e posterior caracterização dos filmes.

- **Capítulo 4: Resultados e Discussão**

O Capítulo 4 mostra os resultados obtidos e análise dos mesmos, traçando um paralelo entre os fenômenos observados e as informações contidas na literatura.

- **Capítulo 5: Conclusão**

O Capítulo 5 traz as principais conclusões do trabalho e também sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O Amido

2.1.1. Estrutura

O amido é um polissacarídeo de reserva de plantas superiores. É acumulado nas plantas devido aos resíduos de glicose formados durante a fotossíntese. Essas glicoses unidas pela ação de enzimas, na presença de ATP, formam cadeias longas de amido. A união entre duas ou mais moléculas de glicose é feita por ligação glicosídica do tipo alfa. Estas ligações tipo alfa em conjunto formam uma hélice oca.

O amido, incluído dentro dos alimentos energéticos, é considerado um carboidrato de estrutura complexa formado de monossacarídeos (glicose) ligados entre si e representado pela fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot xH_2O$.

A estrutura helicoidal do amido é formada pela deposição radial de dois componentes: a amilose e a amilopectina. Estes são depositadas radialmente em torno de um ponto central chamado hilo. A deposição contínua faz crescer a estrutura e dá origem ao grânulo semi-cristalino. Estas cadeias apresentam diferentes graus de hidratação.

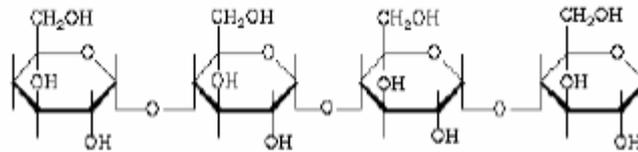
A amilose é um polissacarídeo composto de unidades α (1-4) D-glicose unidas em longas cadeias predominantemente lineares.

A amilopectina é composta por ligações α (1-4) nas porções lineares, e apresenta unidades de glicose contendo um alto nível de ligações cruzadas α (1-6) entre um grupo hidroxila de uma cadeia de glicose e o carbono 6 da glicose de outra cadeia (Figura 2.1).

O amido é constituído apenas de carboidratos, entretanto o produto industrial apresenta outros componentes presentes em menor quantidade, como lipídeos e fosfatos, material particulado e componentes superficiais como proteínas, enzimas, aminoácidos e ácidos nucléicos. A quantidade desses

componentes no amido depende da composição da planta e do método de extração e purificação.

(a)



(b)

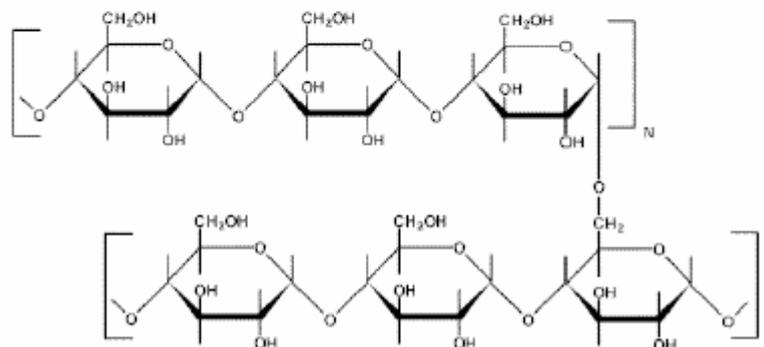


Figura 2.1: Estrutura dos principais componentes do amido: (a) amilose e (b) amilopectina (Pradella, 2006)

As principais fontes comerciais de amido são: milho, batata, trigo, mandioca, aveia, cevada, ervilha, sorgo, arroz, araruta etc. No Brasil e em países da América Latina, o amido de milho é o mais estudado, já no exterior é o amido de batata.

2.1.2. Propriedades

O amido tem as seguintes propriedades: gelatinização, fusão, gelificação e retrodegradação.

O aquecimento de suspensões de amido com excesso de água (maior que 60%) causa uma transição irreversível denominada **gelatinização**.

A gelatinização é definida como o colapso das ordenações moleculares dentro do grão do amido com concomitantes mudanças irreversíveis nas propriedades, assim como inchamento do grão, fusão cristalina, perda da birrefringência, modificação do padrão de difração de raios-X, desenvolvimento da viscosidade e solubilização do amido. Ocorre quando grãos do amido, insolúveis, são aquecidos em água acima de uma determinada temperatura, chamada temperatura de gelatinização e representada por T(G), o que leva ao seu inchamento e posterior rompimento (Jarowenko, 1971). A temperatura de gelatinização depende do tipo e da concentração do amido, do teor de umidade e da taxa de cisalhamento durante o aquecimento (Van Soest, 1996).

O inchamento dos grânulos e a concomitante solubilização da amilose e amilopectina induzem à perda gradual da integridade granular com a geração de uma pasta viscosa. Assim, o processo de **fusão** é definido como o inchamento dos grãos devido a absorção das moléculas de água, seguida pela fusão dos domínios cristalinos e das estruturas helicoidais, à medida em que se observa a perda da ordenação de curto alcance. Em sistemas com teores intermediários de água pode-se observar a ocorrência dos processos de gelatinização e de fusão, sendo que esta ocorre sempre a uma temperatura superior àquela (Souza, 1999; Shogren, 1992).

A **gelificação** ocorre quando após a gelatinização submete-se a pasta viscoelástica amorfa ao resfriamento e armazenamento. A turbidez aumenta, assim como a viscosidade e a rigidez, formando-se um gel opaco. Forma-se uma rede tridimensional intermolecular constituída por moléculas de amilose, que ocorre durante o resfriamento de suspensões quentes. A estrutura tridimensional termossensível é reforçada por grânulos inchados gelatinizados, chamados fantasmas, que contêm, principalmente, amilopectina.

As etapas da gelificação passam por um estágio inicial no qual acontece a gelificação da amilose solubilizada, ocorrendo uma separação de fases;

ocorre então uma cristalização mais lenta, provavelmente na fase rica em polímero. A resistência do gel dependerá da concentração e do tamanho das moléculas de amilose e das moléculas no interior dos fantasmas. O amido de milho forma um gel rígido. O fenômeno de gelificação ocorre com altas concentrações de amido (Van Soest, 1996).

A **retrogradação** é um processo no qual, 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. O fenômeno inclui a formação de hélices duplas ou simples, gelificação, formação de entrelaçamentos ou zonas de junção e cristalização de agregados de estruturas helicoidais resultantes (Van Soest, 1996).

A retrogradação da amilose e da amilopectina ocorrem de acordo com processos cinéticos diferentes, entretanto, algumas etapas comuns às duas moléculas são: interações das cadeias, formação de hélices duplas, cristalização e formação de redes interconectadas (Putaux *et al.*, 2000).

O amido não é um verdadeiro termoplástico, mas quando submetido a um processo termo-mecânico em presença de um plastificante como, por exemplo, água, glicerol ou sorbitol, este polímero perde sua estrutura granular semicristalina e adquire o comportamento similar ao de um termoplástico fundido, ou seja, o amido funde e escoar, permitindo seu uso em equipamentos de injeção, extrusão e sopro, como os utilizados para o processamento de plásticos sintéticos (Lourdin *et al.*, 1999).

A água adicionada à formulação tem duas funções: a de agente desestruturante do grânulo nativo, com rompimento das ligações hidrogenadas entre as cadeias, e de plastificante. Porém faz-se necessário utilizar outro plastificante adicional, que será pouco influenciado pelas condições atmosféricas em um mecanismo de sorção-dessorção que permitirá a obtenção de uma fase fundida em temperatura inferior à de degradação do amido (Averous, 2002).

Durante a extrusão do amido, a combinação de forças de cisalhamento, temperatura e plastificação, permite obter um material termoplástico fundido, que pode ser em seguida, submetido à termoformação ou injeção.

A baixa resistência à água e as variações nas propriedades mecânicas sob umidade prejudicam o uso do amido. Os derivados deste produto possuem uma alta permeabilidade à umidade e degradam de forma rápida para muitos tipos de aplicações. Modificações para remediar esses problemas encarecem o produto final, limitando as soluções. Além da sensibilidade à umidade, o fato dos biopolímeros de amido apresentarem propriedades mecânicas que se alteram com o tempo, a baixa força de resistência ao impacto e no caso dos produtos termoformados, a pequena espessura dos produtos formados, limitam o uso dos derivados do amido (Averous *et al.*, 2001a). Faz-se necessária a adição de cerca de 20 a 40% de plastificante, em relação ao peso do amido, com propriedades hidrofílicas. O teor em plastificante apresenta relação direta com as propriedades mecânicas e a transição vítrea do material, como mostra a Tabela 2.1:

Tabela 2.1: Propriedades, formulação inicial e final de termoplásticos à base de amido de trigo com diferentes níveis de plastificação (adaptada de Vilpoux e Averous, 2004).

	% Amido	Umidade (*)	Teor Glicerol (%amido) (*)	Densidade	Transição Vítrea (°C)	Módulo E (MPa)
1	74	16(9)	14(14)	1,39	43	997
2	70	12(9)	26(25)	1,37	8	52
3	67	9(12)	36(35)	1,35	-7	26
4	65	0(13)	54(50)	1,34	-20	2

(*) Dados obtidos após a formação (extrusão e injeção – moldagem) e equilíbrio em 23°C e 50% de umidade relativa.

As propriedades dos polímeros termoplásticos variam em função do tipo de amido utilizado, com ênfase para o teor de amilose. O amido de milho rico em amilose (70% de amilose) ou de um tipo de ervilha (35% de amilose) são indicados para melhorar o preparo dos materiais. No entanto, mesmo que os valores de resistência à tração sejam aceitáveis (30 a 60 MPa), os materiais permanecem frágeis em razão do pequeno alongamento na ruptura (em torno de 6%). Esta propriedade explica a necessidade de melhorar o comportamento

plástico. O efeito do teor de amilose é considerado um fator favorável na ausência de plastificante; em caso da adição de plastificante obtém-se o efeito inverso, pois os filmes com maior teor de amilopectina reagem mais e possuem melhor plasticidade. Neste caso, os amidos com menores teores de amilose podem ser preferidos (Lourdin *et al.*, 1999).

Os filmes de amido existentes no mercado são compostos principalmente de amido complexado com poliésteres termoplásticos, tais como a policaprolactona (PCL), para formar produtos biodegradáveis e compostáveis (Bastioli 2000). Para uso em sacos para reciclagem de lixo orgânico (compostagem), embalagem, higiene e agricultura, esses filmes possuem propriedades similares ao polietileno de baixa densidade (PEBD).

2.1.3. Processamento

O uso de amido para produzir bioplásticos iniciou-se na década de 70 (Curvelo *et al.* 2001). Devido ao seu baixo custo e alta disponibilidade, o amido tem sido bastante estudado no sentido de ser modificado ou misturado com outras substâncias químicas para melhoramento de sua processabilidade, formando uma família bastante versátil de bioplásticos.

O processo tecnológico mais apropriado para a industrialização dos polímeros é o processo de extrusão. Esse processo térmico, devido às suas características técnicas de funcionamento tais como alta pressão, intenso cisalhamento mecânico, alta temperatura e tempo de residência curto, tem sido aplicado com sucesso na obtenção de diversos materiais manufaturados à base de polímeros.

O amido com plastificantes tem sido extrusado em extrusoras simples ou de dupla rosca. A temperatura e o cisalhamento impressos à massa produzem uma desestruturação das cadeias do amido, um rearranjo intermolecular ocorre, dando origem a um material termoplástico denominado amido desestruturado ou gelatinizado.

O amido desestruturado tem sido também misturado com outros polímeros advindos de petróleo, como poliálcool vinílico e com a polícaprolactona, formando o denominado amido complexado, através da interação das cadeias de amilose com aquele polímero petroquímico. Misturas de amido com outras substâncias, como o acetato de celulose, também são descritas na literatura.

Com objetivo de melhorar as suas propriedades, amidos também têm sido modificados por métodos químicos, para substituição parcial dos grupamentos hidroxila das cadeias de amilose e amilopectina por grupos éter ou éster, produzindo os amidos modificados.

A incorporação de fibras celulósicas ao amido termoplástico pode melhorar as propriedades mecânicas, a permeabilidade a gás e a resistência à água, uma vez que a celulose é menos hidrofílica que o amido. As interações celulose-amido mobilizam sítios que eram usados anteriormente pelas moléculas de água (Averous *et al.*, 2001b).

A incorporação de fibras é limitada em função das dificuldades de dispersão, pois a presença de pectina aumenta a coesão das fibras com o amido, aumentando a tensão superficial, principalmente com pouca umidade. Com o aumento da umidade relativa, a pectina que é mais hidrofílica, absorve mais água e amolece, prejudicando as propriedades mecânicas do material. Fibras de madeira com tamanho médio de 5 a 7 mm melhoram muito a flexibilidade e outras propriedades funcionais de derivados de amido processados com tecnologia de *waffer* (Glenn *et al.*, 2001). A Tabela 2.2 mostra algumas propriedades de filmes de amido de milho extrusados com e sem fibras de madeira de 5 a 7 mm.

Tabela 2.2: Propriedades de filmes extrusados de amido com e sem fibras de madeira (adaptada de Averous *et al.* (2001a)).

Composição	Módulo E (MPa)	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
0% fibras	52	3	126
15% fibras	430	13	31
30% fibras	670	22	19

Legenda: Forças de tração estimadas a partir de movimento das pinças de 50 mm/min, 230°C e 50% de umidade relativa.

2.2. Fibras Vegetais

Fibras vegetais, utilizadas como reforço na preparação de compósitos, têm se tornado uma área emergente em ciência dos polímeros. As fibras naturais têm baixa densidade, são biodegradáveis e não abrasivas. Os compósitos reforçados com fibras naturais têm propriedades comparáveis às de compósitos reforçados com fibras convencionais.

No entanto, um ponto crítico na preparação desses compósitos é a incompatibilidade das fibras com a matriz de polímeros hidrofóbicos, a tendência de formar agregados durante o processamento e a baixa resistência à umidade, reduzindo o potencial de uso das fibras naturais (Saheb e Jog, 1999).

O estudo de fibras utilizadas como reforço de matrizes iniciou-se na Inglaterra, no ano de 1970; já no Brasil, iniciou-se em 1980, em Camaçari (Bahia), no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento (Ceped).

Fibras vegetais são constituídas por células individuais que compõem-se de microfibrilas dispostas em camadas com espessuras e ângulos de orientação diferentes. As microfibrilas são ricas em celulose, polímero vegetal de cadeias longas (grau de polimerização da ordem de 25000) e estão aglomeradas por hemicelulose amorfa (grau de polimerização entre 50 e 200) (Júnior, 2000).

Coutts (1992) relata que as células de fibra têm de 10 a 25 μm de diâmetro e são compostas por 4 camadas de microfibrilas (Figura 2.2): (a)

camada primária mais externa de estrutura reticulada; (b) camada secundária, S_1 , de estrutura reticulada; (c) camada secundária S_2 , onde as microfibrilas estão orientadas segundo o ângulo θ , em relação ao eixo longitudinal da célula, em espiral; (d) camada secundária S_3 , mais interna, também com microfibrilas em forma de espiral. No interior da célula há uma cavidade central de seção elíptica, com dimensão de 5 a 10 μm , que é denominada lúmen.

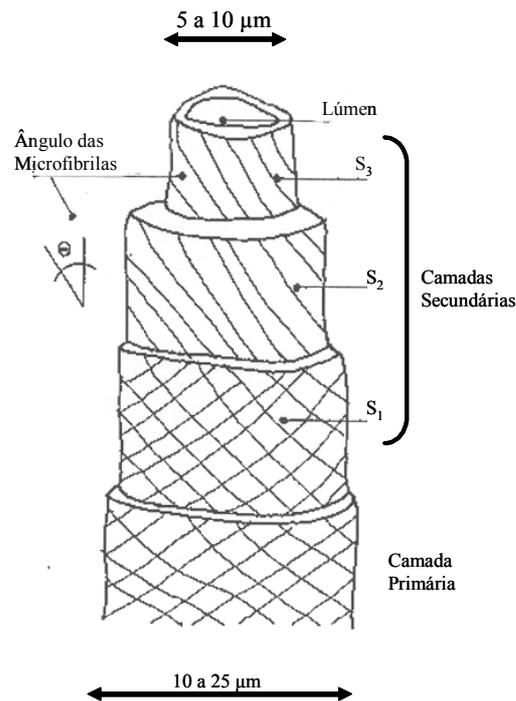


Figura 2.2: Célula individual (Júnior, 2000).

As diversas células que compõem a fibra, ou macrofibra (Figura 2.3), encontram-se aglomeradas pela lamela intercelular, composta de hemicelulose, pectina e principalmente lignina (cerca de 70%). A região central da fibra pode apresentar, também, uma cavidade denominada lacuna. As lacunas e lumens são responsáveis pela grande incidência de poros permeáveis nas fibras, o que acarreta elevada absorção de água e massa específica aparente maior que a real (Júnior, 2000).

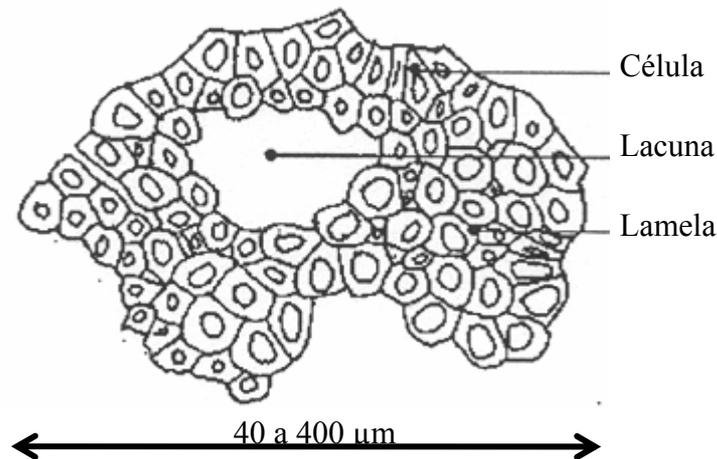


Figura 2.3: Macrofibra - aglomerado de células (Júnior, 2000).

2.2.1. A Fibra de Bananeira

O pseudocaule da bananeira, planta da família *Musacea*, é o principal resíduo na bananicultura, que deixado na lavoura como lixo orgânico atrai biodeterioradores.

A fibra de bananeira é produzida a partir das bainhas foliares extraídas do pseudocaule da bananeira, que equivale a seu tronco. O corte do pseudocaule é uma prática adotada no sistema de cultivo da banana. Após a colheita do cacho costuma-se retirar a bananeira mãe, cortando-se o pseudocaule de modo a dar espaço para o crescimento dos filhotes. Este corte é feito, tomando-se os devidos cuidados para não machucar os filhotes, a cerca de três palmos do chão. A Figura 2.4 mostra uma ilustração de uma bananeira.

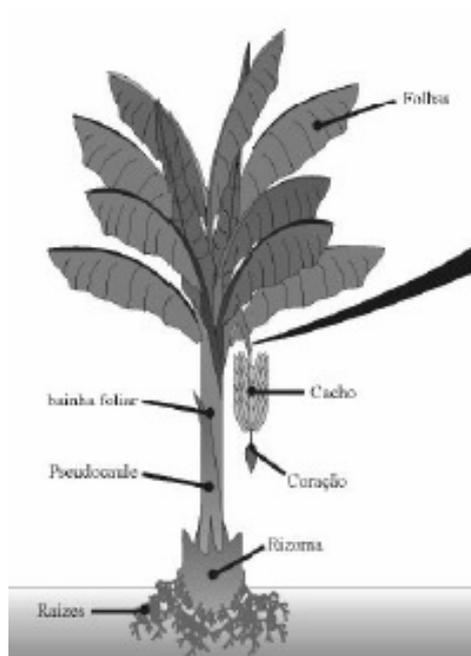


Figura 2.4: Ilustração de bananeira (Souza e Oliveira, 2006).

Do pseudocaule da bananeira é possível extrair vários tipos de fibras, cada uma com sua característica. A camada do pseudocaule é constituída de três partes: capa (externa), seda (interna) e renda (intermediária). A camada externa é a mais grossa e são para trabalhos que exijam resistência do material. A interna é a mais fina, indicada para acabamentos das peças. A camada intermediária é a ideal para ornamentar. Para facilitar o manuseio das fibras, as camadas são cortadas em tiras de cerca de dois dedos de espessura. A Figura 2.5 mostra as camadas do pseudocaule de bananeira.



Figura 2.5: As camadas do pseudocaule de bananeira (Souza e Oliveira, 2006).

Conforme o processo de desfibragem que se escolha, haverá conjuntos diferenciados de instrumentos. No processo manual utiliza-se, pelo menos, uma faca bem afiada. Na desfibragem, cada camada é cortada de fora para dentro. Depois de cortadas, as fibras são colocadas para secar em um curto período de tempo, dependendo do sol. A Tabela 2.3 mostra as características do pseudocaulo de uma bananeira (Souza e Oliveira, 2006).

Tabela 2.3: Características do pseudocaulo de bananeira (adaptada de Souza e Oliveira, 2006).

Altura Útil:	2,6 m
Peso verde:	51,5 Kg
Peso Seco:	3,1 Kg
Umidade:	94%
Teor de fibras:	1-1,5%
Exterior do pseudocaulo:	75,30%
Interior do pseudocaulo:	24,70%

2.2.2. Processamento

A utilização de fibras vegetais como reforço para polímeros termoplásticos tem sido amplamente estudada uma vez que diminui os resíduos da agricultura e agro-indústria, e conseqüentemente os danos ao meio ambiente, além do baixo custo do processo.

Algumas vantagens e desvantagens do uso de fibras naturais em relação à sintética são:

Vantagens:

- conservação de energia;
- grande abundância;
- baixo custo;
- não é prejudicial à saúde;
- possibilidade de incremento na economia agrícola;
- prevenção da erosão;

- baixa densidade;
- são biodegradáveis.

Desvantagens:

- Baixa durabilidade
- variabilidade de propriedades;
- fraca adesão em seu estado natural a inúmeras matrizes.

O uso de fibras como reforço visa melhorar as propriedades mecânicas de plásticos biodegradáveis, como por exemplo, o poli(butileno succinato) ou PBS e o poli(3-hidroxi-butilato-co-3-hidroxi-valerato) ou PHBV. Contudo, as fibras utilizadas convencionalmente para reforçar termoplásticos não são biodegradáveis (fibra de vidro, de carbono e de aramida) e são de difícil incineração. A combinação dos dois materiais pode resultar em resistência mecânica e rigidez diferentes dos materiais de origem (Ronqui et al, 2005).

Guimarães e colaboradores (2006) mostraram resultados preliminares sobre a preparação de compósitos biodegradáveis a partir de amido de milho, fibra de bananeira e glicerina bruta, advinda do processo de fabricação do biodiesel. Testes preliminares, realizados com a glicerina bruta, demonstraram que devido a sua alcalinidade residual, produz compósitos ainda mais homogêneos e de melhores propriedades que àqueles produzidos com glicerol comercial. As fibras de bananeira, utilizadas como modelo para este estudo, foram obtidas do pátio central do Departamento de Química da UFPR. O pseudocaule de um espécime foi cortado em partes de aproximadamente 30 cm de comprimento. Os tarugos foram seccionados no sentido longitudinal em 4 partes iguais, separados e secos ao ar livre por exposição ao sol por aproximadamente uma semana. Este material foi então moído e mantido em estufa até secagem completa.

Os compósitos foram preparados misturando-se diferentes proporções de amido/glicerol/fibra de bananeira (10:30:60; 50:30:20; 40:30:30; 35:35:30 e 60:30:10) em um misturador mecânico.

Os compósitos amido/glicerol/bananeira obtidos apresentaram-se bastante homogêneos com fibras distribuídas por todo compósito; os difratogramas de raios-X demonstraram claramente a reação de plastificação do amido, que teve o seu caráter amorfo aumentado, facilitando a interação com as fibras vegetais; o glicerol proveniente do processo de fabricação do biodiesel mostrou-se adequado para preparar os compósitos, o que abre uma nova frente para o uso desse material e uma nova fonte de renda para o produtor de biodiesel; o compósito resultante é biodegradável, de forma que, após sua utilização, poderá ser descartado na natureza, sendo degradado por microorganismos em tempos infinitamente menores do que os polímeros convencionais.

Bonelli e colaboradores (2005) avaliaram as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado (HDPE-r) e fibra de piaçava da Amazônia (*Leopoldinia piassaba*), tratada e não-tratada, em diferentes proporções (5, 10 e 15% de fibra). O objetivo foi a obtenção de placas de baixo custo para estruturas sob pequeno esforço. As fibras foram submetidas a tratamento superficial com silano de duas formas: impregnação direta (fibra-ts) e com solução metanólica (fibra-tms). Os autores verificaram que os compósitos HDPE-r/fibra-ts apresentaram melhor desempenho mecânico que os obtidos com fibra-tms, em função da remoção pelo metanol da fração contendo lignina, componente estrutural da fibra. Foi observado o aumento da adesão fibra-matriz de HDPE reciclado em compósitos com fibra tratada. A estabilidade térmica dos compósitos foi pouco afetada com a incorporação da fibra tratada.

Kapulskis e colaboradores (2005) realizaram uma pesquisa visando a obtenção de compósitos à base de PHB e fibras naturais, de coco e de sisal, verificando-se a viabilidade e eficiência dos métodos de tratamento químico nas fibras. A acetilação com anidrido acético foi escolhida como método de modificação da hidrofiliabilidade das fibras. O ácido acético foi usado com a finalidade de promover intumescimento das fibras, facilitando a penetração do anidrido acético. Foram realizadas análises de FTIR, TGA, e MEV. Pôde-se verificar que a acetilação, à temperatura de ebulição dos reagentes foi mais

eficiente em termos de alteração da hidrofiliicidade das fibras de coco e de sisal, com razoável alteração nas propriedades de degradação térmica e maior rugosidade na superfície das mesmas.

Num estudo sobre a biodegradabilidade de compósitos de PHBV reforçados, Shibata e colaboradores (2002) compararam compósitos reforçados com fibra de banana abacá e compósitos reforçados com fibras de vidro. A influência do comprimento, quantidade e tratamento da superfície das fibras nas propriedades mecânicas foi avaliada para os seguintes compósitos: PHBV e fibra de banana abacá não tratada; PHBV e fibra de banana abacá tratada com solução de anidrido butírico/piridina 1:1 variando o tempo de 0,5 a 24h (houve necessidade de se fazer um tratamento da fibra, uma vez que polímeros hidrofóbicos são incompatíveis com a lignocelulose das fibras); PHBV e fibra de vidro.

A propriedade de flexão dos compósitos melhorou com a fibra tratada 5h-BA, devido ao aumento da adesão interfacial entre a matriz de PHBV e a fibra tratada. Houve um aumento do módulo de elasticidade e da resistência à tração no compósito PBHV/5h-BA com aumento da quantidade de fibra utilizada. Este compósito tem propriedades semelhantes àquelas do compósito PHBV/GF, para mesma quantidade média em peso. O tratamento da superfície da fibra da banana abacá não foi suficiente para melhorar as propriedades de alongamento na ruptura. Embora a superfície da fibra tratada tenha maior rugosa que a da fibra não tratada, a diferença não foi significativa.

Júnior (2000) estudou materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal. O compósito inicial apresentou propriedades físicas e mecânicas aceitáveis somente inicialmente. O estudo da microestrutura do material permitiu identificar o mecanismo de degradação das fibras e as principais causas do envelhecimento observado. A produção e a adequação de polpas celulósicas, a partir dos resíduos coletados, conferiram significativo aumento da capacidade de reforço das fibras vegetais. A técnica de dispersão das matérias-primas em solução aquosa seguida de sucção para drenagem de água e compactação por prensagem resultou em materiais com

comportamento físico e mecânico superiores aos obtidos previamente, não apresentando sinais de degradação após três meses sob envelhecimento natural.

Bilba e colaboradores (2006), estudaram a composição botânica, degradação térmica e observações texturais de fibras de coco e de banana, antes de sua incorporação a uma matriz de cimento. A degradação dessas fibras foi estudada entre 200 e 700 °C sob escoamento de gás nitrogênio; o parâmetro experimental investigado foi a temperatura de pirólise. Os resultados encontrados mostram que a composição química e botânica depende da localização das fibras na árvore e do tipo de árvore da qual elas se originam; a fibra de banana se decompõe rapidamente com o aumento da temperatura de pirólise. As amostras eram rugosas e compostas por fibras ocas cujas paredes eram formadas de microfibras de celulose.

Pothan e colaboradores (2001) realizaram uma análise mecânica dinâmica de compósitos de poliéster reforçados com fibras de banana. As propriedades intrínsecas dos componentes, a morfologia do sistema e a natureza da relação entre as fases determinaram as propriedades mecânicas dinâmicas do compósito. Concluíram que as propriedades mecânicas são fortemente influenciadas pela fração de fibra utilizada; o modelo dinâmico apresentou um decréscimo com incorporação da fibra abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero e teve um efeito positivo acima da mesma. As melhores propriedades foram encontradas em compósitos nos quais foram utilizados 40% de carga de fibra.

Idicula e colaboradores (2006) investigaram as propriedades termofísicas de compósitos de poliéster reforçados com fibra de banana e compósitos reforçados com fibra de sisal, variando a fração de fibra utilizada. Os resultados mostraram que a adição de fibras diminui a condutividade térmica do compósito. O tratamento químico das fibras com NaOH (hidróxido de sódio) e PSMA, poli(estireno-co-anidrido maleico), aumentou a condutividade térmica e a densidade dos compósitos. Desta forma, pôde-se

afirmar que o tratamento químico das fibras promoveu um melhor contato entre a matriz polimérica e as respectivas fibras.

Paiva e colaboradores (1999) sintetizaram pré-polímeros do tipo fenólico (resóis) e lignina – fenol (40 % p/p) que foram usados na preparação de matrizes em compósitos reforçados com diversas fibras vegetais: sisal, curauá e bagaço de cana-de açúcar, sendo as fibras previamente extraídas com uma mistura de cicloexano e etanol. Os compósitos reforçados com sisal apresentaram um aumento significativo na resistência ao impacto, quando comparados com a matriz termofixa. As fibras de curauá foram submetidas a um tratamento adicional com NaOH 10 %, tendo os respectivos compósitos apresentado também resistência ao impacto superior ao da matriz fenólica não reforçada, enquanto os compósitos reforçados com bagaço de cana de açúcar apresentaram pequena alteração nesta propriedade.

Ronqui e colaboradores (2005) processaram várias formulações de compósitos de PHB (polihidroxibutirato) com fibras naturais, de coco e de sisal, em uma extrusora mono rosca usando a triacetina como plastificante. Corpos de prova foram injetados e os ensaios mecânicos realizados para a caracterização dos produtos obtidos. A triacetina foi bastante efetiva na plastificação do material, permitindo uma injeção limpa e quase sem rebarbas dos corpos de prova, e mostrou-se perfeitamente dispersa na matriz, sem apresentar pontos de segregação no material. A melhor adesão das fibras de sisal foi a responsável pelas propriedades mecânicas de seus compósitos serem, na maioria dos casos, superiores às dos compósitos com fibras de coco. Em geral as fibras de sisal acetiladas apresentaram características melhores de reforço do que as não modificadas, ao passo que as fibras de coco, com e sem modificação, apresentam comportamento de reforço bastante semelhante. A fibra de sisal apresentou-se como boa escolha para o reforço do PHB e, a própria fibra de coco, embora não tenha contribuído muito para a melhoria das propriedades mecânicas, pode ser utilizada como carga no compósito.

Com isso, concluíram que pode-se diminuir a quantidade de PHB utilizada, reduzindo os custos das formulações. As fibras de sisal apresentaram uma interação melhor com a matriz de polímero, enquanto as fibras de coco mostraram um canal de segregação entre as fibras e a matriz. Isso evidencia a existência de pouca afinidade entre elas, decorrente da camada cerosa que reveste naturalmente as fibras de coco, que é reconhecida por não ter afinidade com poliésteres.

2.3. Tratamento por Plasma

Processos chamados de funcionalização, reestruturação química, compatibilização superficial ou simplesmente ativação têm sido obtidos essencialmente via química úmida convencional através de reações com compostos ácidos ou alcalinos que promovem a quebra de cadeias superficiais ou a inclusão de novos grupos funcionais a essas cadeias (Carvalho *et al.*, 2002).

Apesar dos tratamentos via química úmida serem relativamente simples, e operarem satisfatoriamente em alguns casos, a funcionalização nem sempre permite um controle da intensidade e da eficiência das reações que ocorrem sobre as superfícies sólidas. A fim de superar tais limitações, os tratamentos químicos têm sido substituídos por técnicas mais aprimoradas de manipulação como a implantação de radicais ou alterações superficiais por bombardeamento via plasma frio (Assis e Martin, 2001).

O plasma pode ser definido como um gás contendo espécies ionizadas e espécies neutras, incluindo elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas. Considerando a pressão atmosférica e a temperatura de aproximadamente 5000 K, a matéria apresenta-se somente no estado gasoso. Acima de 10000 K os íons tornam-se os principais constituintes da matéria e, sob as condições de pressão atmosférica e de temperaturas ainda mais elevadas, a matéria é considerada com “estado de plasma” (Denes e Manolache, 2004).

Os plasmas podem ser classificados em três categorias:

- a) Plasma em equilíbrio termodinâmico completo (plasma ETC): condição atingida somente nas estrelas ou em intervalos curtos de uma forte explosão.
- b) Plasma em equilíbrio termodinâmico local (plasma ETL): todas as temperaturas consideradas são iguais, exceto a temperatura de radiação, em um pequeno volume de plasma; são denominados plasmas térmicos.
- c) Plasma sem equilíbrio termodinâmico local (plasma sem ETL): são denominados plasmas frios.

2.3.1. Plasmas Frios

O plasma frio é criado por descarga luminescente (*cold plasma*). É utilizado em aplicações onde o calor não é desejado, como para deposição de filmes finos em materiais poliméricos.

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 300K. Assim, a técnica de plasma frio é adequada para a modificação de materiais termossensíveis, uma vez que níveis elevados de energia podem induzir reações de decomposição destes materiais (Thiré, 2003).

Desta forma, é possível modificar as propriedades da camada superficial, sem alterar as propriedades do volume do material.

Em laboratório o plasma pode ser criado por: combustão, calor intenso ($T > 10^4$ K), descarga elétrica, reações nucleares controladas etc.

O plasma perde energia para o sistema 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).

Para obtenção e manutenção do plasma são necessários:

- a) Uma fonte externa de energia ionizante para que os átomos e moléculas, em estado gasoso, alcancem o estado de plasma. Neste trabalho foi utilizado um gerador de radiofrequência (rf) com suprimento de energia elétrica ao plasma via acoplamento capacitivo;
- b) Um sistema de vácuo para manter o plasma, pois este estado não se mantém à pressão atmosférica;
- c) Uma câmara de reação.

Os elétrons livres do gás parcialmente ionizado recebem energia do campo elétrico imposto e a perdem devido às colisões com as moléculas neutras do gás. Isto faz com que novas espécies químicas sejam geradas durante a formação do plasma.

Fatores que influenciam no tipo de modificação que um plasma provoca na superfície de um substrato:

- a) Parâmetros do processo: potência, pressão, tempo de reação, fluxo de gás etc.;
- b) Condições do reator: tipo, geometria, temperatura das paredes e do substrato, posição geométrica do substrato em relação aos eletrodos etc.

A frequência geralmente utilizada para voltagens alternadas é a rádio-frequência, rf. São assumidos como padrões de frequência os intervalos de:

- a) menores que 1000 kHz: Baixa frequência;
- b) 13,56 MHz: Radiofrequência;
- c) 2,45 GHz: Microonda.

As descargas de rf também podem ser operadas em pressões mais baixas que $1,33 \times 10^{-3}$ Pa, pois a eficiência da ionização por colisões é aumentada pela oscilação dos elétrons.

A geração do estado de plasma é feita com o uso de uma câmara, previamente evacuada, preenchida com um gás de interesse, que atinge pressões entre 1 e 10 Pa, onde é possível a ionização de espécies pela aplicação de sinal entre eletrodos dispostos internamente.

A energia é transferida aos elétrons que irão colidir com as moléculas do gás, iniciando um processo de fragmentação molecular e gerando uma nuvem uniforme de espécies no estado ionizado. Essas espécies são aceleradas em função da polaridade dos eletrodos, bombardeando a superfície de interesse. Devido à diferença de mobilidade dos elétrons e dos íons no plasma, uma tensão de autopolarização negativa é desenvolvida no eletrodo onde o potencial é aplicado. Este eletrodo é denominado catodo.

A utilização de plasmas frios para ativação de polímeros foi sugerida por Beauchamp e Buttrill em 1968. A exposição do polímero ao plasma pode causar mudanças químicas e físicas na superfície ou em regiões próximas a ela.

O tratamento de superfícies poliméricas por plasma tem sido utilizado para modificar propriedades como a adesão, reflexão óptica, coeficiente de atrito, energia superficial (molhabilidade e hidrofobicidade), permeabilidade e biocompatibilidade, total ou parcialmente (Kaminska, 2002).

O tratamento por plasma pode ser utilizado para promover a oxidação ou polarização superficial de forma homogênea, tratando topografias irregulares de forma contínua com admissão de grupos funcionais de interesse.

2.3.2. Modificações causadas por plasma

Os diferentes tipos de modificações causadas por plasmas podem ser agrupados em três categorias (Lopes *et al.*, 1999):

a) PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*)

Neste procedimento, os plasmas são gerados a partir de vapores de compostos orgânicos puros ou misturados a outros gases. O impacto de elétrons energéticos com moléculas dos gases resulta na formação de uma série de fragmentos reativos (átomos e moléculas em estados neutros, ionizados e excitados, radicais livres, etc.). A recombinação destes fragmentos dá origem a um material sólido que se deposita sobre as superfícies próximas ou em contato com o plasma. Uma característica que torna PECVD extremamente interessante para o tratamento de materiais é que as propriedades dos revestimentos assim produzidos dependem fortemente dos parâmetros da deposição como, por exemplo, potência, pressão, composição da descarga, temperatura e polarização do substrato.

b) Tratamento por Plasma

Este nome geralmente indica os processos de modificação de materiais através do enxerto (*grafting*) de grupos funcionais e/ou a formação de ligações cruzadas (reticulação) na superfície. Nesta situação, são empregados gases não polimerizáveis (que não resultam na deposição de filmes) como O₂, N₂, NH₃, CO₂, SF₆ e também gases nobres como Ar e He, por exemplo.

c) Plasmas empregados para a remoção de material

Isto pode acontecer por dois mecanismos, ilustrados na Figura 2.6. Em um deles, no Plasma *Etching*, a remoção de material ocorre através de reações químicas envolvendo espécies reativas geradas no plasma e espécies da superfície do material e que resultam na formação de produtos voláteis. Por

outro lado, o *Sputtering* ocorre quando átomos energéticos do plasma colidem com átomos da superfície do filme, transferindo energia suficiente para remover espécies do sólido. Geralmente, elementos químicos não reativos contribuem mais efetivamente para o *sputtering* devido à maior transferência de momento e por não se incorporarem ao material depositado.

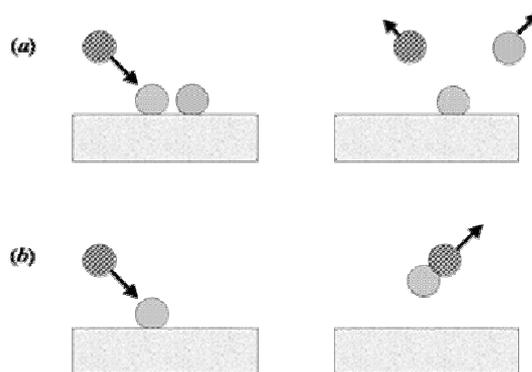


Figura 2.6: Representação esquemática dos processos de (a) *etching* e (b) *sputtering*.

Thiré e colaboradores (2004) recobriram filmes de amido termoplástico com uma fina camada protetora polimérica gerada por tecnologia de plasma frio. Os monômeros utilizados para polimerização foram 1-buteno e 1-3-butadieno. Os filmes recobertos apresentaram uma redução de até 80% na absorção de água e aumento do ângulo de contato em relação à água, mostrando uma redução significativa na natureza hidrofílica dos filmes.

Zou e colaboradores (2004) estudaram a modificação de amido por plasma de argônio e obtiveram amido com ligações cruzadas sem auxílio de agentes químicos. Foi observado que a modificação por plasma frio não interrompe a unidade básica da glicose, apenas diminui o número de grupos hidroxila (OH).

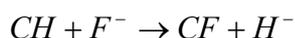
Membranas densas de poliuretano à base de poliéter para pervaporação de misturas de metanol (MeOH)/MTBE (éter metil terc-butílico) foram sintetizadas por Vilane (2006). O tratamento da superfície das membranas usando plasma de radio-frequência (RF) foi realizado visando aumentar a

seletividade e a permeabilidade. A atmosfera de plasma foi gerada por Oxigênio (O₂) e Nitrogênio (N₂) e, a de vapor, por ácido acrílico (AA), em reator especialmente adaptado para este fim. As melhores condições de plasma de AA foram investigadas, variando a potência de 5 a 100 W e o tempo de exposição de 1 a 40 min.

Tu e colaboradores (2006) estudaram a preparação de membranas hidrofílicas de poli(tetrafluoretileno), PTFE, combinando processos de plasma de oxigênio e tratamento de ozônio. As membranas apresentaram-se hidrofílicas após o tratamento exibindo ângulo de contato de 38 °C com água.

Chaivan e colaboradores (2005) desenvolveram um sistema de plasma para tratamento de matéria têxtil. O gás utilizado no tratamento por plasma foi o SF₆ e após o tratamento pôde-se verificar que as propriedades hidrofóbicas da seda tailandesa foram melhoradas. Tempo de absorção e ângulo de contato foram utilizados para analisar as amostras tratadas. O tempo de absorção encontrado para as amostras tratadas foi de 180 min e o ângulo de contato aumentou para 130-140°. Pela técnica de OES (*Optical Emission Spectroscopy*) foi verificada a mistura de íons flúor no plasma.

O tratamento por plasma de SF₆ tem sido muito utilizado para modificar a superfície da seda tailandesa, pois a seda é uma fibra vegetal extremamente delicada e não pode ser tratada em condições extremas. Cálculos de mecânica quântica foram utilizados para investigar o estado da superfície da seda tratada por plasma de SF₆, e os resultados indicam que o flúor é adicionado à superfície segundo a reação (Nimmanpipug *et al.*, 2008):



Suanpoot e colaboradores (2008) analisaram o aumento da hidrofobicidade da superfície de seda tailandesa após o tratamento por plasma de SF₆. A seda tratada foi caracterizada por MEV, FTIR, análise de XPS e cálculo da densidade funcional. Uma rugosidade característica na superfície foi criada após o tratamento por plasma. Resultados indicaram íons F⁻ foram

incorporados à superfície da seda pela reação abaixo, via deposição por plasma segundo a mesma reação já descrita por Nimmanpipug e colaboradores (2008).

Hodak e colaboradores (2008) verificaram um aumento significativo na hidrofobicidade de telas de seda tailandesa após o tratamento por plasma. O ângulo de contato aumentou de 0° para 145° após o tratamento. A rugosidade RMS aumentou de 10 para 30 nm. Foi verificado por XPS que a hidrofobicidade aumenta com aumento da taxa de F/C na superfície. Também foi observada uma pequena diminuição da taxa O/C nas telas que apresentaram maiores tempos de absorção de água (200 min).

2.4. Principais Técnicas de Caracterização

Segue-se a descrição de duas das principais técnicas utilizadas, Microscopia de Força Atômica e Ângulo de Contato, para a caracterização dos filmes e compósitos, à base de amido termoplástico, antes e após a modificação por plasma.

2.4.1. Microscopia de Força Atômica (AFM)

No início da década de 1980, o físico alemão Gerd Binnig e o físico suíço Heinrich Rohrer observavam o tunelamento de elétrons entre uma ponta de tungstênio, atômicamente afilada, e a superfície de uma amostra de platina nos laboratórios da empresa IBM, em Zurique (Suíça). A pesquisa, inicialmente voltada ao estudo das interações da matéria, transformou-se em um dos aparelhos mais fantásticos que existem atualmente: o microscópio de varredura por sonda mecânica (SPM – *Scanning Probe Microscopy*).

O princípio básico de operação dos SPMs utiliza uma haste flexível para medir as forças entre a ponteira e a superfície de uma amostra, podendo-se caracterizar as superfícies estudadas com resolução que varia da escala micrométrica à atômica.

A idéia básica de um AFM é que ele permite desde a simples visualização da superfície até o exame mais avançado das características morfológicas, estruturais e moleculares do material em escalas nanométricas. Uma sonda que consiste de uma agulha fina, geralmente de silício, localizada próxima à extremidade de uma haste (de 100 a 200 μm de comprimento), varre a superfície por meio de um sistema de cerâmicas piezoelétricas. A Figura 2.7 mostra o princípio de funcionamento do AFM.

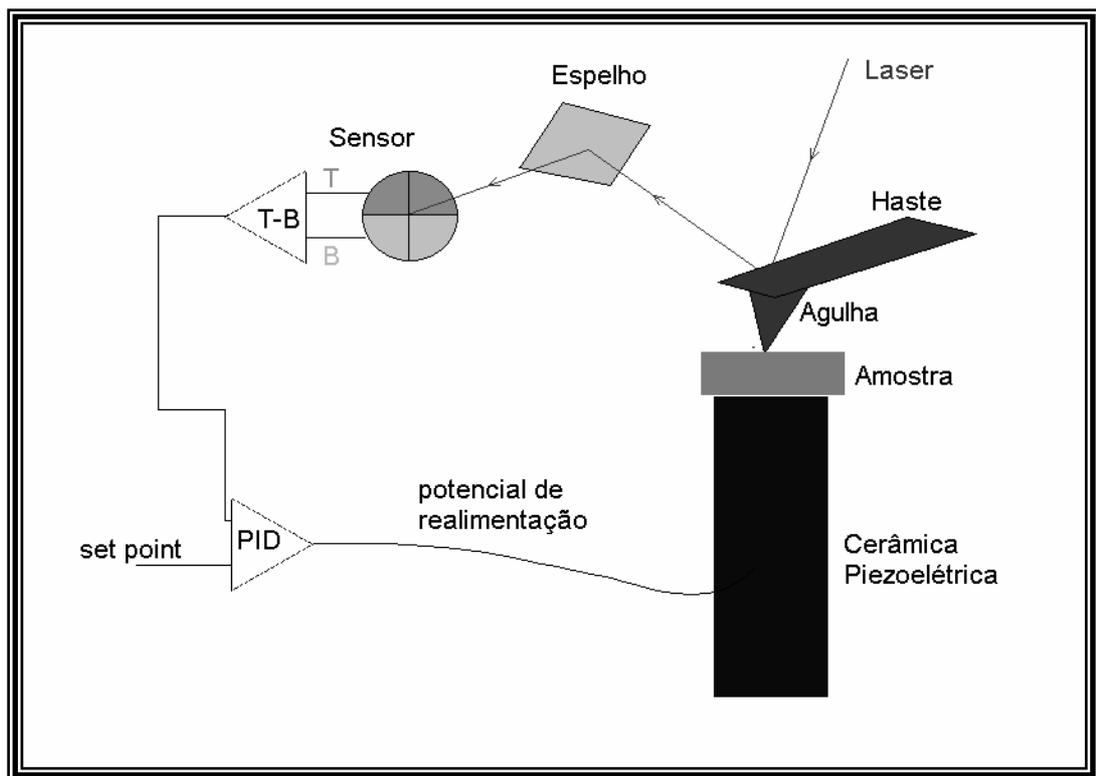


Figura 2.7: Princípio de funcionamento do AFM.

A deflexão da haste deve ser detectada por um sistema óptico, 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 do potencial a ser aplicado por um circuito de realimentação nas cerâmicas piezoelétricas. O sistema de detecção da intensidade da força de interação ponta-superfície é simples, estável e de baixo ruído. O fotodetector é dividido em quatro quadrantes: A, B, C e D. É possível assim, monitorar a

intensidade do feixe do laser que atinge o fotodetector na sua parte superior (A+B), inferior (C+D), esquerda (A+C) e direita (B+D).

A deflexão da haste e, conseqüentemente, a região do fotodetector atingida pelo feixe do laser, dependem da intensidade da força de interação ponta-superfície que varia de acordo com a morfologia da superfície da amostra. A diferença entre as intensidades dos sinais que atingem a parte superior e inferior do fotodetector é utilizada pelo sistema de realimentação para definir o deslocamento vertical a que a amostra será sujeitada, de modo a manter a intensidade da força de interação ponta-superfície constante, com o valor de referência. Os fotodetectores são capazes de medir deslocamentos do feixe do laser tão pequenos quanto 1 nm. Deste modo, o arranjo óptico do sistema de detecção permite obter imagens com resolução lateral da ordem de nanômetros e resolução vertical melhor que 0,1 nm.

Cada varredura completa da amostra na direção x (varredura rápida) corresponde uma linha da imagem de AFM. Completada a varredura na direção x, o scanner desloca a amostra na direção y (varredura lenta) e uma nova linha da imagem é gerada.

Durante a obtenção de uma imagem de AFM, várias forças de interação ponta-superfície atuam: forças de van der Waals, forças eletrostáticas, forças de tensão superficial, forças coulombianas etc. As magnitudes relativas dessas forças dependem da natureza da amostra e da ponta, da distância ponta-superfície, do meio ambiente onde a imagem está sendo adquirida e do modo de operação do AFM.

A Figura 2.8 mostra de uma forma simplificada as forças que contribuem para a deflexão da haste em função da distância entre a agulha e amostra.

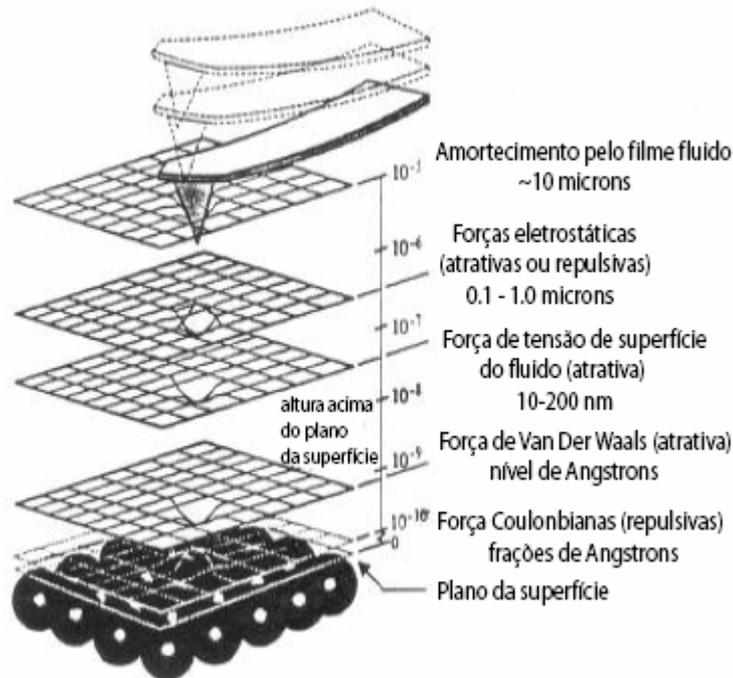


Figura 2.8: Relação de forças que atuam entre a agulha e a amostra em função da distância que as separa (Herrmann *et al.*, 1997).

A Lei de Hooke (Equação 2.1) é utilizada para calcular a deflexão da haste:

$$F = -k \cdot x \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde:

k – constante de elasticidade da mola, predeterminada.

x – deslocamento da haste.

A haste tem propriedades importantes como a constante de elasticidade da mola e sua frequência de ressonância. A constante da mola determina a força entre a ponteira e a amostra quando estão próximas. O seu valor depende da geometria e do material utilizado na construção da haste. Assim, é importante a escolha da haste utilizada, pois são necessárias grandes deflexões para atingir alta sensibilidade.

Para operação do AFM devem-se evitar alguns fatores externos que poderão causar interferências, como vibrações no local, temperatura e umidade.

Dependendo das características de superfície da amostra, pode-se operar o AFM de três modos diferentes (Figuras 2.9 e 2.10): modo contato (região de forças repulsivas), modo contato intermitente (região de forças atrativas e repulsivas) e modo não-contato (região de forças atrativas).

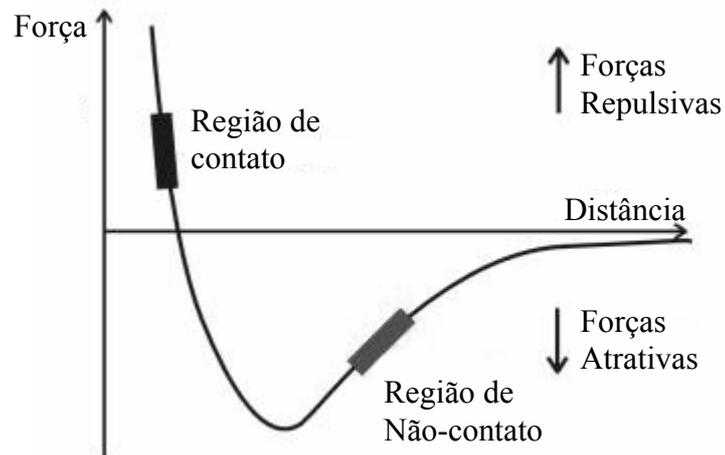


Figura 2.9: Curva de Força por Distância.

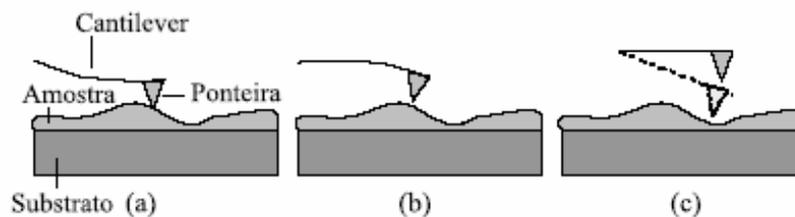


Figura 2.10: Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) contato, (b) não-contato e (c) contato intermitente.

2.4.1.1. Modo Contato:

O modo contato é o mais básico de operação do AFM. Neste modo de operação do AFM, o sistema de realimentação mantém a distância ponta-superfície constante e tal que a força de interação entre elas seja repulsiva. Durante a varredura, a agulha é conectada a uma haste triangular flexível, para que a amostra não seja danificada, e então é colocada em contato mecânico

com a superfície da amostra. A haste sofre deflexões que dependem da morfologia da superfície da amostra. Utilizam-se ponteiros de constantes elásticas baixas (0,01 N/m a 1,0 N/m).

No modo contato de operação, forças capilares entre a camada de contaminação, geralmente presente na superfície das amostras, e a ponta, podem, além das forças de van der Waals, ter um papel importante, uma vez que elas são fortemente atrativas ($\sim 10^{-8}$ N). Outras forças que podem ser importantes, na interação ponta-superfície, são as forças exercidas pela própria haste sobre a amostra e as forças eletrostáticas na superfície da amostra. Considerando-se o papel relativo dos diversos tipos de forças envolvidas, a magnitude da força de interação resultante pode variar de 10^{-8} a 10^{-6} N (Chinaglia, 2002).

As imagens podem ser obtidas operando-se com força constante ou com altura constante. No modo de força constante a força total aplicada sobre a amostra é mantida constante através do monitoramento da deflexão da haste. Esta deflete de acordo com a topografia da amostra e a informação é utilizada pelo circuito de realimentação para reposicionar a cerâmica piezoelétrica z, mantendo a força entre a agulha e a amostra constante. A voltagem requerida para o reposicionamento é utilizada como dado na direção z para compor a imagem. No modo de 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 a amostra é fixada durante a varredura.

2.4.1.2. Modo Contato Intermitente

Neste modo, o sistema de realimentação mantém a distância ponta-superfície em um intervalo tal que a força de interação é, ora atrativa, ora repulsiva. 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.

Durante a varredura, a ponta oscila (com amplitude de dezenas a centenas de nanômetros) sobre a superfície chegando a tocá-la sutilmente, sem, no entanto, sofrer a ação significativa de forças capilares e minimizando a interferência das camadas de contaminação adsorvidas na superfície das amostras. A oscilação da ponta tem frequência próxima à frequência de ressonância da haste (100 kHz). Utilizam-se ponteiros com constantes elásticas altas (5 N/m a 100 N/m) e geralmente de Si.

Enquanto a amostra é varrida sob a ponta, a amplitude RMS da oscilação varia de acordo com as características morfológicas da superfície da amostra. Se a força de interação ponta-superfície aumenta, a amplitude da oscilação diminui e vice-versa. Para cada ponto (x, y) a amplitude RMS de oscilação da sonda é informada ao sistema de realimentação, que encolhe ou dilata o scanner de modo a restituir a amplitude RMS de referência para a oscilação e gerando os tons de cinza mais claros ou mais escuros da imagem.

Este modo de operação fornece, em geral, imagens mais realísticas e de melhor resolução que o modo contato pelo fato de forças capilares, eletrostáticas etc. darem uma contribuição substancialmente menor na interação ponta-superfície durante a varredura da amostra.

2.4.1.3. Curvas de Força por Distância

Muitas informações são retiradas da curva de força por distância. A Figura 2.11 mostra a deflexão ideal da haste em função de sua posição vertical. Inicialmente a amostra e a ponteira não estão em contato (**segmento ab**), a ponteira está se aproximando da amostra. Não há forças repulsivas ou atrativas de longo alcance, ou seja, nenhuma informação é possível neste segmento.

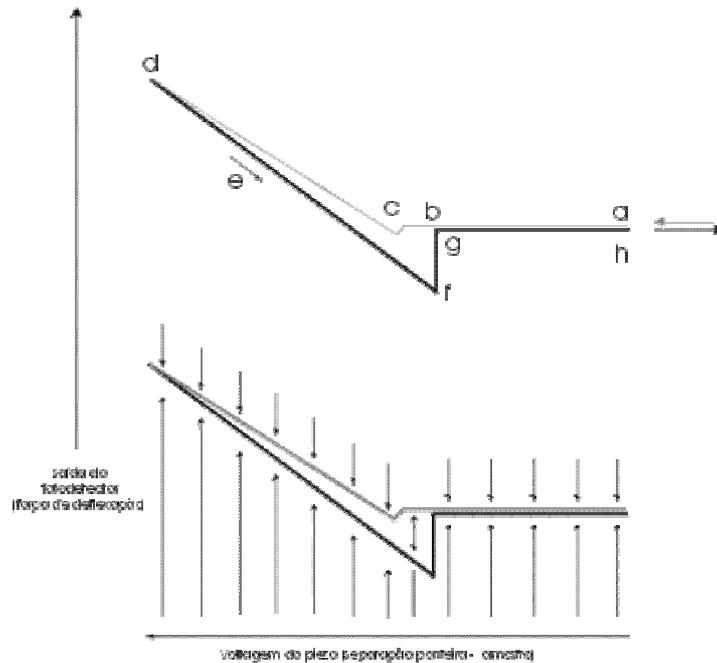


Figura 2.11: Deflexão ideal da haste em função de sua posição vertical.

O *mergulho ao contato* (**segmento bc**) é resultante do “puxão” atrativo sentido pela haste. Quando se opera em ar, as forças capilares, que são provenientes da camada de contaminação, são as mais importantes nesta atração e fazem com que a ponteira e a amostra entrem em contato. Muitas contribuições são provenientes de cargas elétricas e as forças de van der Waals estão sempre presentes nesta região.

A haste se movimentará para cima (**segmento cd**) em resposta ao incremento da voltagem no piezo z. O que está sendo registrado neste momento é a resposta do sensor que mede o deslocamento da haste. A forma do segmento cd indica se a amostra está deformando-se em resposta à força da haste e sua inclinação pode ser utilizada para obter informação sobre o módulo de elasticidade da superfície em estudo. O segmento não é necessariamente uma linha reta. Variações na inclinação do segmento indicam uma resposta diferente da amostra a diferentes forças de carga.

Invertendo-se o movimento, o **segmento cd** corresponde ao **segmento de**. Se o **segmento de** ficar à direita do **cd**, isto pode significar que há

histerese ou inclinação (bowing) induzida por atrito da haste quando ele abandona a superfície. Se **de** ficar à esquerda de **cd**, a diferença pode dar informação sobre a deformação plástica ou elástica, que tem uma resposta em tempo mais lenta do que o tempo de retirada da ponteira.

O **segmento ef** registra o movimento da haste a partir de sua posição de deflexão neutra, enquanto ele é defletido para baixo, representando, portanto, as forças de adesão, até que a força de restauração da mola dele se iguale à adesão.

O **segmento fg** mostra o “pulo” da haste para fora da amostra quando sua força excede as adesivas. A força no ponto **f** é a força de adesão total entre a ponteira e a amostra. A quebra aguda no comportamento no ponto **f** não é uma resposta universal. Quando a interação de adesão é viscosa, a ponteira não consegue deixar a superfície abruptamente e, por isso, irá produzir uma resposta mais gradual e arredondada.

No **segmento gh** a ponteira não mais está em contato com a amostra e ambas estão se afastando.

O ciclo é dividido em duas metades: a primeira metade é o **segmento ad**; a segunda metade é o **segmento dh**.

Para um determinado ponto da superfície, a curva força-distância é plotada movendo a sonda (conjunto haste-ponteira) em relação a amostra no eixo z. As variações da força resultam em mudanças na deflexão da armação da sonda, que variam o sinal do laser refletido e o sinal de leitura do fotodetector. Conhecendo a constante de mola, k , da sonda, pode-se com o sinal de saída de corrente do fotodetector calcular a força de interação.

O salto da sonda quando a força excede as forças de adesão, representa o máximo da força de adesão entre a sonda e a superfície, fornecendo informações para o estudo de adesividade.

Os fatores que modificam a curva são: afinidade por água (amostras hidrofílicas têm maior adesividade); fatores ambientais (temperatura, umidade relativa do ar; possibilidade de deformação plástica da amostra); adesão entre a agulha e a amostra. Podem ser retiradas da curva informações sobre o módulo de elasticidade local, a adesão local e a deformação plástica.

2.4.2. Ângulo de Contato

A estabilidade de filmes mono ou multicamadas pode ser estimada por medidas de molhabilidade. Isto se deve ao fato de que a forma de uma gota do líquido em um plano, numa superfície homogênea, é afetada pela energia livre desta superfície. A força por unidade de comprimento que age na superfície ou interface é igual à tensão superficial γ ($\text{mN} \times \text{m}^{-1}$ ou $\text{dina} \times \text{cm}^{-1}$), e o trabalho realizado sobre o sistema quando a área é dA , é γdA . O trabalho de adesão entre o sólido e um líquido é definido como:

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} + \gamma_{SL} \quad (\text{Equação 2.2})$$

Onde W é o trabalho, γ é a tensão interfacial de superfície, e LV, SV e SL referem-se às interfaces líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido, respectivamente.

Sendo γ_s^0 a energia de superfície no vácuo, então a energia no ar ou no vapor será reduzida pela expansão da pressão de π :

$$\gamma_{SV} = \gamma_s^0 - \pi \quad (\text{Equação 2.3})$$

Quando um líquido não molha a superfície completamente, forma-se um ângulo θ , o ângulo de contato com a superfície. A Figura 2.12 apresenta os ângulos de contato da água típica ($\theta = 111^\circ - 115^\circ$) e hexadecano ($\theta = 45^\circ - 46^\circ$) na superfície composta por grupos metil.

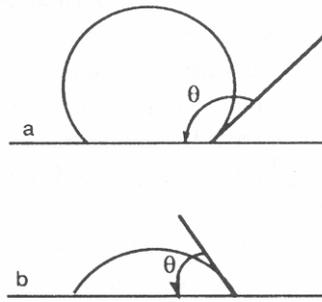


Figura 2.12: Ângulos de contato em uma superfície composta por grupos metil:
 (a) água ($\theta = 111^\circ - 115^\circ$) e (b) hexadecano ($\theta = 45^\circ - 46^\circ$) (Ulman, 1991).

Considerando-se um deslocamento virtual na região de contato entre o líquido e a superfície (a linha tripla), assim a superfície é molhada por uma área adicional de 1 cm^2 (Figura 2.13):

- A energia livre de superfície aumenta na interface sólido-líquido = γ_{SL} ;
- A energia livre de superfície diminui na interface sólido-vapor = γ_{SV} ;
- A energia livre de superfície aumenta na interface líquido-vapor = $\gamma_{LV} \cos \theta$.

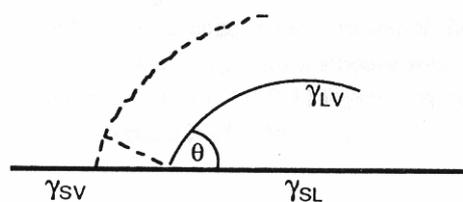


Figura 2.13: Deslocamento virtual na região de contato entre o líquido e a superfície (Ulman, 1991).

Pelo princípio de trabalho virtual tem-se:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} = \gamma_S^0 - \pi \quad (\text{Equação 2.4})$$

A equação 2.4 descreve a relação entre a energia livre de superfície e um único ângulo de contato θ , sob condições ideais, para um sistema em equilíbrio. Esta ficou conhecida como equação de Young, após Thomas Young escrevê-la algumas vezes como:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Equação 2.5})$$

A Figura 2.14 apresenta uma ilustração da equação de Young. O ângulo de uma gota sobre uma superfície sólida é resultado do balanço entre forças coesivas em um líquido e forças adesivas entre o sólido e o líquido.

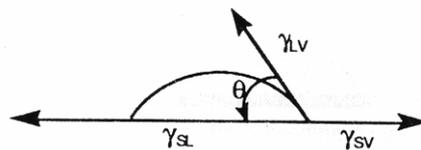


Figura 2.14: Gota sobre uma superfície sólida (Ulman, 1991).

Se não existe interação entre o sólido e o líquido, o ângulo de contato será 180° . Como a interação entre o líquido e o sólido aumenta, o líquido se espalha até $\theta = 0$ e a equação 2.5 torna-se:

$$\gamma_{LV} = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Equação 2.6})$$

Superfícies reais raramente exibem um único ângulo de contato no equilíbrio termodinâmico. Neste caso, um ângulo de contato é medido quando a gota avança (θ_a) ou retrocede (θ_r) na superfície anterior à medida. Em outras palavras, a linha que define a interface S-L-V, também conhecida como linha de três fases, para os dois casos.

A Figura 2.15 mostra os esquemas das medidas do ângulo de contato de uma gota séssil e de uma gota cativa.

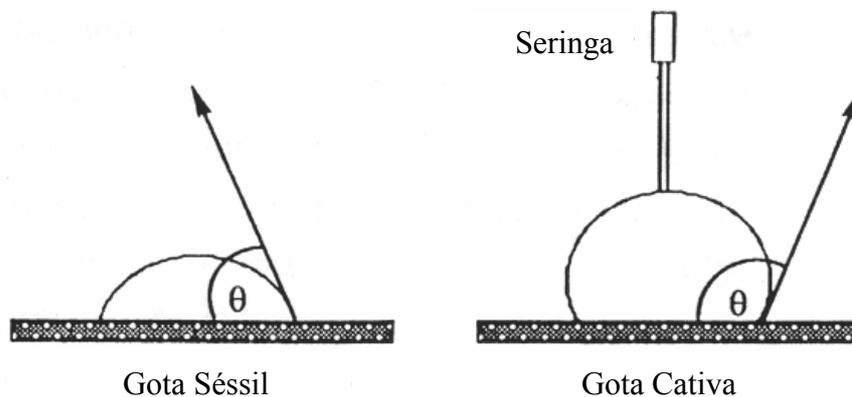


Figura 2.15: Esquema de medidas de ângulo de contato de uma gota séssil e de uma gota cativa (Ulman, 1991).

As medidas experimentais de ângulo de contato devem ser feitas sem vibração, com controle da temperatura, da umidade relativa, e quando líquidos voláteis são usados, da pressão de vapor do líquido.

Segundo Mykhaylyk e colaboradores (2003), a energia de superfície não pode ser medida diretamente, deve-se usar o comportamento dos líquidos utilizado para medir o ângulo de contato em função da tensão superficial, para extrair medidas de energia das superfícies sólidas. Os resultados dos valores de superfície dependem do método utilizado. Os métodos utilizados são: Aproximação de Zisman, Método dos dois Líquidos ou Média Harmônica e Geométrica; Teoria Ácido-Base ou dos Três Líquidos.

➤ **Método da Aproximação de Zisman:** O cosseno do ângulo de contato θ de diferentes líquidos por a tensão superficial do líquido (γ_L) é medido e plotado num gráfico de acordo com a equação:

$$\cos \theta = 1 - b(\gamma_L - \gamma_S) \quad (\text{Equação 2.7})$$

onde b é a inclinação da reta. A energia superficial crítica é definida como a tensão superficial de um líquido de referência que molha a superfície

completamente ($\gamma_L = \gamma_C$). A completa molhabilidade da superfície é obtida quando se extrapola a reta do gráfico, quando $\cos \theta = 1$ ($\theta = 0$).

➤ **Método dos Dois Líquidos ou Média Harmônica e Geométrica:** As energias intermoleculares entre dois materiais resultantes são dadas pela soma da componente dispersiva e da componente polar. A energia livre de superfície é proporcional à energia intermolecular, então pode ser considerada como a soma da componente dispersiva (γ^d) e da componente polar (γ^p). Assim, a energia interfacial (γ_{SL}) entre um líquido e uma superfície sólida pode ser medida usando as seguintes equações:

Equação da média harmônica:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \frac{4\gamma_S^d \gamma_L^d}{\gamma_S^d + \gamma_L^d} - \frac{4\gamma_S^p \gamma_L^p}{\gamma_S^p + \gamma_L^p} \quad (\text{Equação 2.8})$$

Equação da média geométrica:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p}) \quad (\text{Equação 2.9})$$

Os valores calculados por estas médias dependem do tipo de líquido usado nas medidas de ângulo de contato. Para maior confiabilidade nos resultados deve-se usar um líquido polar e outro apolar.

➤ **Teoria Ácido-Base ou Teoria dos Três Líquidos:** A energia livre de superfície é a soma da componente de Lifshitz-van der Waals (γ_i^{LW}), que corresponde a γ_i^d e a polar ou componente ácido-base de Lewis γ_i^{AB} que corresponde a γ_i^p :

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ \gamma_i^-} \quad (\text{Equação 2.10})$$

onde γ_i^+ é o parâmetro acceptor de elétrons e γ_i^- é o parâmetro doador de elétrons. A equação mostra a aproximação matemática para a tensão interfacial sólido-líquido:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2[(\sqrt{\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW}}) + (\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-}) + (\sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+})] \quad (\text{Equação 2.11})$$

Os componentes γ_S^{LW} e os parâmetros γ_S^+ e γ_S^- de um sólido através do ângulo de contato são determinados conhecendo-se os componentes da tensão superficial γ_S^{LW} , γ_S^+ e γ_S^- e dois dos três líquidos devem ser apolares, para se determinar a tensão superficial sólido-líquido.

A histerese ($\Delta\theta$) é uma função da polaridade da superfície, heterogeneidade e rugosidade, assim como da polaridade do líquido do contato. A histerese é maior em superfícies e monocamadas que contêm um grupo apolar sob a superfície. É difícil comparar superfícies que tenham composição química similar mas diferentes níveis de rugosidade. Portanto sugere-se um ângulo de contato verdadeiro ($\theta_{\text{verdadeiro}}$), um ângulo de contato observado (θ) e um fator de rugosidade (r), que é definido como a taxa entre a área real da superfície e a área geométrica ($r \geq 1$), forneça a seguinte relação:

$$\cos \theta = r \cos \theta_{\text{verdadeiro}} \quad (\text{Equação 2.12})$$

De acordo com esta equação, a rugosidade pode aumentar o ângulo de contato que é maior do que 90° e diminuir aquele que é menor do que 90° . O aumento da rugosidade em uma superfície lisa apolar resulta no aumento do ângulo de contato no avanço e diminui o ângulo de contato no retrocesso e como resultado aumenta a histerese.

Outros fatores que alteram a histerese, além da rugosidade, são:

1. Heterogeneidade da superfície sólida;
2. Reorientação da superfície das moléculas na superfície;

3. Solubilidade de um componente na superfície;
4. Interação entre a superfície e o líquido.

No caso de superfícies heterogêneas, a equação de Cassie foi sugerida pra interpretar resultados de molhabilidade:

$$\cos \theta = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (\text{Equação 2.13})$$

Onde θ é o ângulo de contato de um líquido numa superfície heterogênea composta da fração f_1 de um tipo de grupos químicos e f_2 de um segundo tipo de grupos químicos (onde $f_1 + f_2 = 1$), e θ_1 e θ_2 são ângulos de contato destes líquidos em superfícies puras homogêneas. Eles iniciam com a equação de Young-Dupré:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = W \quad (\text{Equação 2.14})$$

Onde γ_L é a energia livre de superfície do líquido e W o trabalho de coesão do líquido com a superfície. Sendo duas superfícies homogêneas com grupos químicos 1 e 2:

$$\begin{aligned} \gamma_L (1 + \cos \theta_1) &= W_1 \\ \gamma_L (1 + \cos \theta_2) &= W_2 \end{aligned} \quad (\text{Equações 2.15 e 2.16})$$

Em síntese, a molhabilidade é uma medida sensível da composição e estrutura da superfície e deve ser estudada para cada nova superfície. As propriedades de molhabilidade da superfície estão relacionadas a outras propriedades, como a adesão e adsorção. Esta, por exemplo é uma consideração importante na escolha de materiais poliméricos para partes protéticas, e para biosseparação de membranas. Similarmente, as considerações sobre a energia de superfície são importantes no projeto de biossensores (Ulman, 1991).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

PARTE I

3.1.1. Preparação dos Filmes de Amido Termoplástico por Vazamento

A técnica de vazamento foi utilizada nesta etapa do trabalho em função da facilidade de processamento em escala laboratorial. Industrialmente não é o processo mais utilizado, porém algumas resinas termofixas e alguns termoplásticos são processados por vazamento para produção de embalagens.

O amido de milho utilizado, Amidex 3000, fornecido pela indústria alimentícia Corn Products Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil), é um tipo de amido regular, ou seja, composto por amilose e amilopectina. Os plastificantes utilizados foram: glicerol 15 % p/p (Vetec Química Fina Ltda.) e água destilada à temperatura ambiente.

Para preparação de filmes de amido termoplástico por vazamento, foram misturados 10 g de amido de milho (5 % p/v), 200 mL de água destilada e 1,5 mL de glicerol (15 % p/p) em reator sob agitação mecânica por 1200 segundos (tempo de gelatinização) a 95 °C (temperatura de gelatinização). Cada 20 mL desta suspensão quente foi vertido em placas de petri de polietileno que, em seguida, foram levadas à estufa a 50°C até a completa evaporação da água (cerca de 12 horas).

Em seguida os filmes foram mantidos em dessecador, com umidade do ar controlada em 50 ± 5 %. Os filmes obtidos apresentaram espessura entre 70 e 100 µm. Uma foto do filme de amido termoplástico é apresentada na Figura 3.1.

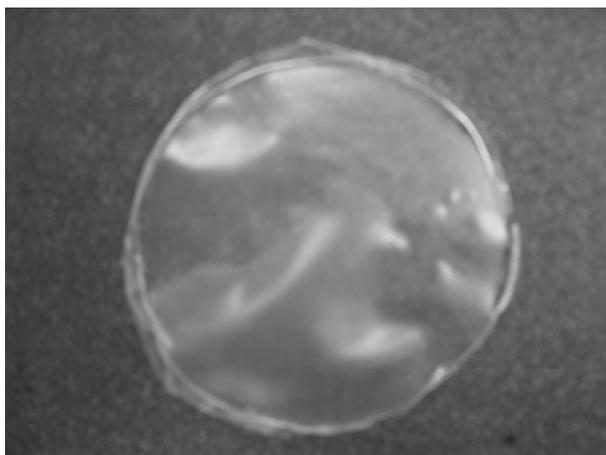


Figura 3.1: Filme de amido termoplástico obtido por vazamento.

3.1.2. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

A técnica de XPS foi utilizada para caracterizar quimicamente as superfícies tratadas. Como a análise por XPS requer um ambiente de ultra alto vácuo e filmes de amido tem grande quantidade de água em sua estrutura, a exposição dos filmes a uma pressão muito baixa pode causar danos à sua superfície, não mostrando resultados reais. Desta forma, a incorporação de diferentes espécies foi avaliada analisando-se mudanças na composição química de filmes finos de carbono amorfo. Para este fim, pequenas placas de silício, previamente recobertas com carbono amorfo, foram colocadas no catodo, próximo aos filmes de amido durante o tratamento por plasma de SF₆, utilizando-se duas diferentes tensões de autopolarização (- 20 V e - 100 V). Em seguida tiveram sua superfície analisada por XPS.

A análise de XPS foi realizada em um sistema multi técnica (SPECS) equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS-100 usando uma fonte de raios-X de AlK α . O vácuo da câmara foi mantido em aproximadamente 10⁻⁸ Pa. A análise dos filmes foi realizada após subtração da linha de base utilizando o método de Shirley. As linhas foram fitadas através do programa Casa XPS segundo formas tipo gaussiana-lorenziana. O sinal do carbono C 1s foi selecionado para calibração da energia.

3.1.3. Tratamento por Plasma de SF₆

A escolha do gás utilizado, hexafluoreto de enxofre (SF₆), e das condições de deposição foram baseadas em experiências adquiridas no Laboratório de superfície e Filmes Finos do PEMM/COPPE.

O sistema Varian para deposição com acoplamento capacitivo a diodo de radiofrequência consiste basicamente de uma câmara de vácuo tipo campânula, que tem no seu interior dois eletrodos circulares de aço inoxidável, planos e paralelos, de aproximadamente 370 cm² de área espaçados de 3,5 cm e refrigerados à água. O eletrodo Inferior (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. O eletrodo superior (anodo) é aterrado. No catodo, desenvolve-se uma tensão de autopolarização DC (V_b) que varia de 0 a - 400 V 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 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 utilizou-se apenas a bomba mecânica. O reator utilizado está esquematizado abaixo (Figura 3.2).

radiofrequência era, então, acionada até uma potência de aproximadamente 20 W, associada à tensão de autopolarização desejada (- 80, - 100 e - 150 V). O tratamento por plasma ocorria a um nível constante de tensão de autopolarização. 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.

3.1.4. Ângulo de Contato e Cinética de Molhabilidade

O grau de hidrofiliabilidade dos filmes a nível macroscópico foi determinado através de medidas de ângulo de contato e da cinética de molhabilidade utilizando o goniômetro Ramé-Hart NRL A-100-00, operado em ar e temperatura ambiente, localizado no Laboratório de Superfícies do PEMM/COPPE. Foram obtidas medidas em três regiões diferentes da amostra. Uma gota de 2,5 μL foi colocada sobre a superfície da amostra, sendo a imagem da gota capturada por uma câmera digital, conectada ao equipamento. Os ângulos de contato eram calculados automaticamente pelo computador conectado ao equipamento.

A evolução do comportamento da gota foi medida no intervalo de 15 segundos num tempo total de 600 segundos.

3.1.5. Caracterização Microscópica dos Filmes

3.1.5.1. Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi utilizada para a caracterização preliminar da morfologia dos filmes de amido termoplástico. Foi utilizado o microscópio óptico Leica, modelo DMRM equipado com câmara CCD acoplada a um computador. Este microscópio fica localizado no Laboratório de Microscopia Óptica e Análise de Imagens do PEMM/COPPE.

3.1.5.2. Microscopia Confocal de Varredura a Laser

As imagens foram obtidas por meio do Microscópio Confocal de Varredura a Laser LEXT / OLS3100 da OLYMPUS. Este tipo de microscopia foi um grande avanço no estudo das características dos grânulos de amido bem como seu comportamento durante o processo de gelatinização (Reis *et al.*, 1997). O poder de ampliação utilizado variou entre 2400 vezes à 9600 vezes utilizando-se objetivas de 100 vezes. As imagens foram geradas em diferentes planos focais, reconstruídas de forma a gerar uma imagem 3D da superfície.

3.1.5.3. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Foram obtidas imagens de alta resolução da superfície dos filmes. O microscópio de força atômica (AFM) permite desde a simples visualização da morfologia da superfície até o exame mais avançado das características morfológicas (rugosidade, topografia, presença de fases distintas etc.), estruturais e moleculares do filme em escalas nanométricas.

As amostras eram fixadas em placas de silício com uso de fita dupla face. As análises eram realizadas em ar, no modo de contato intermitente para que não causasse danos à superfície dos filmes. Foram utilizadas agulhas Micromasch NSC 16 com constante de mola igual a 5N/m.

As análises foram realizadas no Microscópio de Força Atômica, modelo 1 M *plus* da JPK Instruments (Alemanha) localizado no Laboratório de Ultra-alta resolução do PEMM/COPPE.

a) Curvas de Força por Distância

O caráter hidrofílico das amostras também pôde ser avaliado através da análise de curvas de força por distância por meio da adesão da agulha.

Curvas de força por distância foram obtidas utilizando-se o Microscópio de Força Atômica modelo 1 M *plus* da JPK Instruments (Alemanha). As curvas

foram obtidas, no modo contato, mapeando sistematicamente uma região selecionada de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ da amostra numa matriz de 16×16 pontos. As curvas foram automaticamente analisadas pelo coeficiente angular (*slope*) no *retrace* provendo mapas de distribuição. O mapa consiste em medidas de curvas de força por distância onde a agulha foi aproximada do filme tocando-o no centro da cada grade. Após cada mapa, o modo de não - contato era novamente ativado e, em seguida, realizada outra varredura para observação das modificações induzidas na imagem pelas curvas. A agulha utilizada foi da Micromasch NSC 16 com constante de mola de 5 N/m.

O software que acompanha o equipamento fornece automaticamente, para cada mapa, a média dos valores dos coeficientes angulares das curvas e o erro. Para cada amostra são obtidos vários mapas, e calcula-se a inclinação média (S) e o erro médio por amostra (amido; SF₆ 300 s; SF₆ 420 s e SF₆ 900 s). O coeficiente angular (S^*) para cada amostra é obtido então pela equação:

$$\frac{1}{S^*} = \frac{1}{S} - \frac{1}{K_{haste}} \quad (\text{Equação 4.1})$$

Onde K_{haste} é a constante de mola da haste. O valor de K_{haste} é de 5 N/m para a agulha utilizada.

b) Rugosidade da superfície

Valores de rugosidade da superfície das amostras foram calculados pelo software que acompanha o equipamento. A rugosidade foi expressa em termos de rugosidade média quadrática (RMS) que é calculada automaticamente pelo software do equipamento de acordo com a seguinte equação:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (Z_i - \bar{Z})^2} \quad (\text{Equação 4.2})$$

PARTE II

3.II.1. Obtenção e Preparação da Fibra de Bananeira

A fibra de bananeira foi obtida de um sítio em Seropédica / RJ. O pseudocaule de um espécime de bananeira foi cortado em tiras de aproximadamente 30 cm de comprimento e cerca de dois dedos de espessura. As fibras foram secas ao sol por duas semanas e em seguida foram moídas em um moinho de facas. Após serem moídas, as fibras de bananeira foram então peneiradas ($< 500 \mu\text{m}$ e $< 150 \mu\text{m}$) e levadas à estufa a 40°C até secagem por 48 horas.

3.II.2. Processamento em Extrusora Mono-rosca

Os compósitos foram preparados utilizando-se diferentes quantidades de amido de milho – Amidex 3000 (Corn Products Brasil Ltda.), plastificantes (glicerol e água) e fibra de bananeira como carga (Tabela 3.1). Uma pré-mistura dos componentes foi realizada para posterior processamento em extrusora. A extrusora fica localizada no Laboratório de Polímeros do PEMM/COPPE.

Os compósitos foram obtidos utilizando-se uma extrusora mono-rosca (Extrusão Brasil), com uma única alimentação, equipada com quatro zonas de aquecimento, cujas temperaturas foram mantidas a 70, 80, 95 e 115°C , da zona de alimentação à saída da matriz. A rotação da rosca variou entre 20 e 40 rpm (Souza e Andrade, 2000). Os compósitos foram obtidos em forma de fita e resfriados à temperatura ambiente. Logo em seguida foram levados para o dessecador.

Tabela 3.1: Quantidade de Materiais

Amostra	Glicerol (g)	Água (g)	Amido (g)	Fibra (g)	Fibra (%)	Diâmetro da fibra (μm)
Compósito A	59,2	35,5	300	0	0	
Compósito B	59,2	35,5	297	3	1	<500
Compósito C	59,2	35,5	270	30	10	<150

3.II.3. Tratamento por Plasma de SF₆

O mesmo procedimento citado no item **3.I.2** foi utilizado mudando-se apenas o tempo de tratamento para 20 minutos(1200 s).

3.II.4. Ângulo de Contato e Cinética de Molhabilidade

A influência da adição de fibra de bananeira na hidrofiliidade dos compósitos antes e após o tratamento por plasma de SF₆ foi determinada através de medidas do ângulo de contato com água, obtidas em um goniômetro Ramé-Hart NRL A-100-00 operado em ar e temperatura ambiente. O mesmo procedimento citado no item **3.I.3** foi utilizado.

3.II.5. Caracterização Microscópica dos Compósitos

3.II.5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura permite a obtenção de imagens de superfícies polidas ou rugosas com grande profundidade de campo e alta resolução, além de fácil interpretação das imagens com aparência tridimensional (Mannheimer, 2002).

Foram obtidas micrografias da superfície fraturada dos compósitos amido/fibra de bananeira/glicerol em nitrogênio líquido por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se o Microscópio JEOL JSM (modelo 6460 LV; Tóquio, Japão) com um filamento de tungstênio operando em 15 KV. As amostras foram previamente recobertas com 250 Angstroms de ouro.

3.II.5.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Curvas de força por distância foram obtidas utilizando-se o Microscópio de Força Atômica modelo 1 M *plus* da JPK Instruments (Alemanha). O mesmo procedimento citado no item **3.I.4** foi utilizado, porém, para os compósitos extrusados a força adesiva foi avaliada. O software que acompanha o

equipamento fornece automaticamente, para cada mapa, a média dos valores da força adesiva das curvas e o erro.

3.II.6. Ensaio Mecânicos

O desempenho mecânico dos compósitos foi avaliado através das seguintes propriedades mecânicas: módulo de elasticidade, resistência à tração e alongamento na ruptura.

O processo de deformação no qual a tensão e a deformação são proporcionais é chamado deformação elástica. Um gráfico da tensão (ordenada) em função da deformação (abscissa) resulta em uma relação linear. A inclinação (coeficiente angular) deste segmento linear corresponde ao módulo de elasticidade. Este módulo pode ser considerado como sendo uma rigidez, ou uma resistência do material à deformação elástica. Quanto maior for esse módulo, mais rígido será o material ou menor será a deformação elástica que resultará da aplicação de uma dada tensão.

A resistência à tração é a força máxima de tração que o material é capaz de suportar antes da ruptura.

O alongamento na ruptura é a quantidade máxima expressa em porcentagem do comprimento original, que um material é estendido antes de ocorrer a ruptura (Calister).

Os ensaios mecânicos foram realizados em uma Máquina de Ensaio Universal Instron modelo 5567. Realizou-se o ensaio com 5 corpos de prova do tipo gravata (Tabela 3.2 e Figura 3.3), cortados segundo a norma ASTM D-638 (2002), nas seguintes condições de operação:

- Célula de carga: 500 kN
- Velocidade de ensaio: 50 mm/min
- Temperatura: $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$
- Umidade relativa: $(50 \pm 5)\%$.

Tabela 3.2: Corpos de prova para ensaios mecânicos

Corpos de prova	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)
Compósito A	150	4,31	2,91
Compósito B	150	4,32	2,05
Compósito C	150	4,41	2,42



Figura 3.3: Corpos de prova dos compósitos obtidos por extrusão: compósito A (0 % de fibra); compósito B (1% de fibra) e compósito C (10% de fibra), respectivamente.

3.II.7. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica envolve a medida da variação da massa de uma amostra em função da temperatura, varredura de temperatura, ou do tempo, a temperatura constante, modo isotérmico.

Os compósitos A, B e C foram armazenados em sacos plásticos totalmente fechados durante uma semana. A análise termogravimétrica foi realizada utilizando-se um analisador térmico do tipo ZTY-ZP, localizado no IMA/UFRJ. O peso da amostra variou de 10 a 15 mg. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 700 °C com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

PARTE I

4.1.1. Obtenção dos Filmes de Amido Termoplástico

A morfologia dos filmes de amido obtidos por vazamento com excesso de glicerol e água é fortemente dependente do tempo de gelatinização. Os filmes apresentaram aspecto claro e foram facilmente destacados das placas de petri.

A Figura 4.1 mostra as micrografias ópticas dos filmes de amido termoplástico.

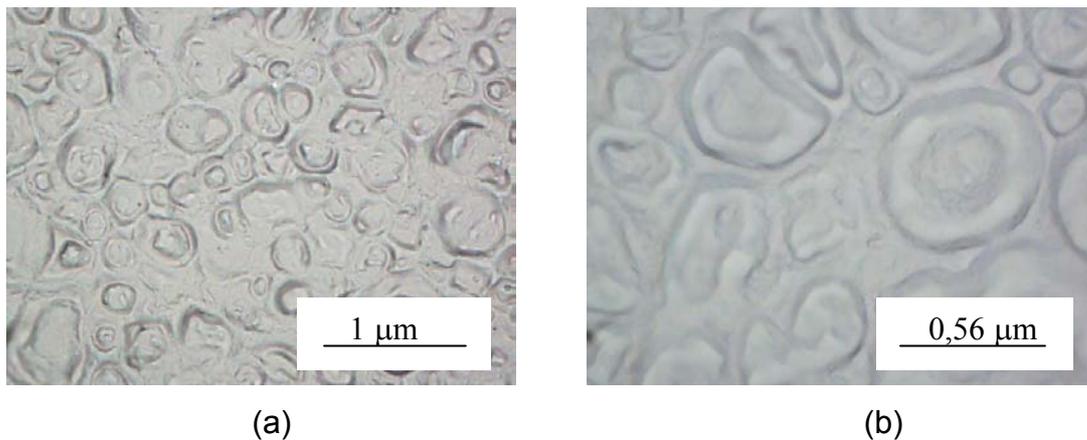


Figura 4.1: Micrografias ópticas do filme de amido de milho termoplástico: (a) aumento 500x e (b) aumento 1000x.

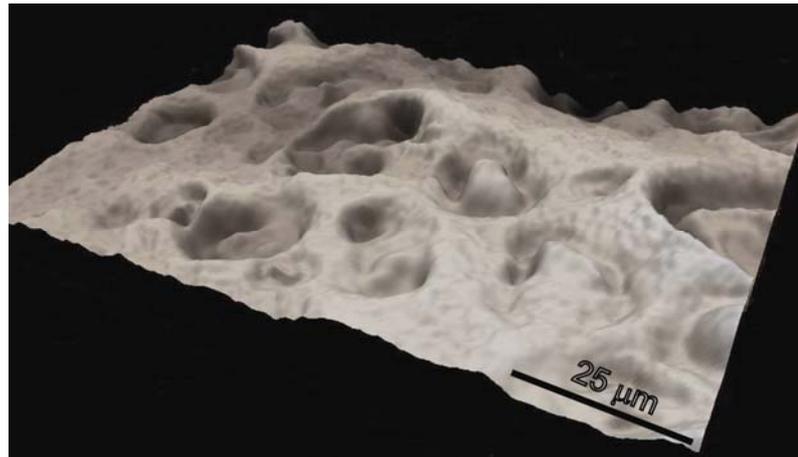
O processo de gelatinização do amido ocorre quando grânulos de amido são aquecidos com cisalhamento moderado em excesso de água. Inicialmente neste processo ocorre a hidratação da região amorfa dos grânulos, inchando-os. Depois, ocorre a perda da birrefringência, a perda da cristalinidade, e finalmente o rompimento dos grânulos.

As imagens de microscopia óptica revelam que o tempo de aquecimento e a agitação não foram suficientes para que ocorresse a completa ruptura dos grânulos.

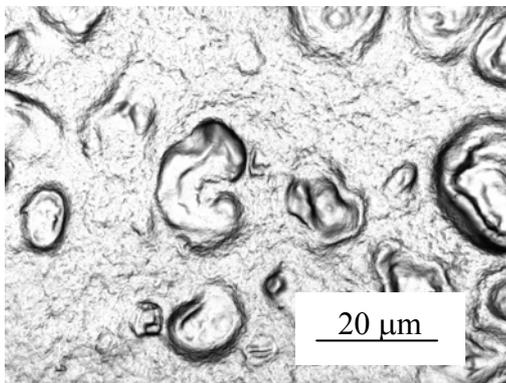
De acordo com Thiré (2003), as estruturas observadas na superfície dos filmes correspondem aos grânulos levemente inchados resultantes da dissolução parcial do amido e apresentam estrutura externa semelhante aos grânulos de amido originais. Estas estruturas são chamadas de envelopes granulares (Atikin *et al.* 1998b). A matriz contínua deve ser constituída principalmente por amilose, uma vez que as moléculas de amilose são mais facilmente solubilizadas pela água. O filme pode ser descrito então como um sistema bifásico composto por uma fase dispersa de grânulos gelatinizados inchados e uma fase contínua de amilose.

Imagens de alta resolução dos filmes (Figura 4.2) de amido obtidas por microscopia confocal e microscopia de força atômica mostram com mais detalhes o que foi verificado por microscopia óptica.

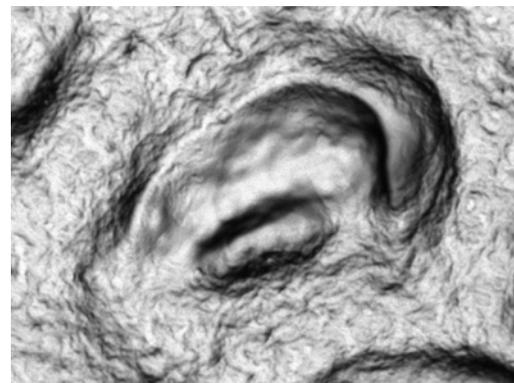
Nas imagens obtidas por microscopia confocal, a região na interface entre o grânulo inchado e a matriz circundante é mais profunda do que ambos e também apresenta ondulação diferente. Os resultados são muito similares aos observados por AFM, mostrando que, a diferença na ondulação da superfície observada por AFM não está relacionada a efeitos de convolução da agulha, mas sim, à conformação molecular do amido em diferentes partes da amostra.



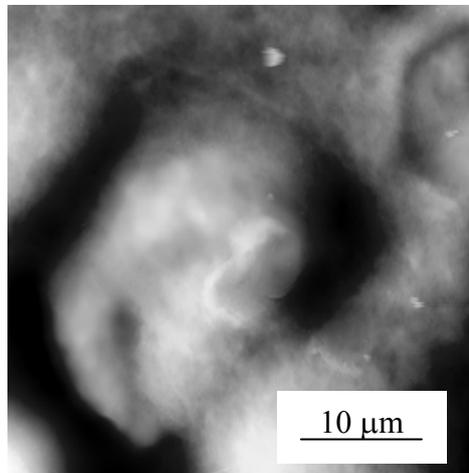
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.2: Imagens típicas de filmes de amido termoplástico: **(a) e (b)** superfície do filme obtida por microscopia confocal de varredura a laser. **(c)** Imagem de um grânulo obtida por microscopia confocal de varredura a laser. **(d)** Imagem de um grânulo obtida por microscopia de força atômica.

As imagens de microscopia confocal mostraram que os envelopes granulares são cercados por depressões que também foram bem visualizadas na imagem de AFM (região escura). Conforme visto na literatura (Thiré 2003; Kalichevsky and Ring, 1987 e Derek *et al.* 1992), essa região escura 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 entre a amilose, presente na matriz contínua, e a amilopectina, que constitui a camada externa do envelope granular.

4.1.2. Tratamento por Plasma de SF₆

O hexafluoreto de enxofre (SF₆) é um excelente dielétrico gasoso utilizado em aplicações de alta tensão, além de ser um componente não tóxico. É amplamente utilizado como um circuito isolador de alta pressão devido à sua forte capacidade de agregar elétrons (Zanini *et al.*, 2008). É também utilizado nas indústrias eletrônicas em descargas de baixa pressão ($P < 10^{-3}$ mbar) por ser muito eficaz no desempenho de corrosão em superfícies de silício e óxido de silício e em descarga elétrica como uma fonte de flúor. Processos semelhantes são também eficazes em superfícies poliméricas (Yasuda, 1981). Como visto na literatura, sob diferentes condições pode acontecer fluoração superficial e o flúor pode ser inserido na cadeia polimérica (Cruz-Barba *et al.*, 2002).

Em trabalhos anteriores foi evidenciada a enxertia do flúor na superfície polimérica e a repelência da água em tecidos tais como algodão e seda (Zanini *et al.*, 2008; Chavain *et al.*, 2005; Nimmanpipug *et al.*, 2008; Suanpoot *et al.*, 2008; Hodak *et al.*, 2008).

Foi observado por XPS que ocorre uma redução significativa na relação entre a incorporação de enxofre e flúor na superfície dos filmes com aumento da tensão de autopolarização utilizada como apresentado na Figura 4.3.

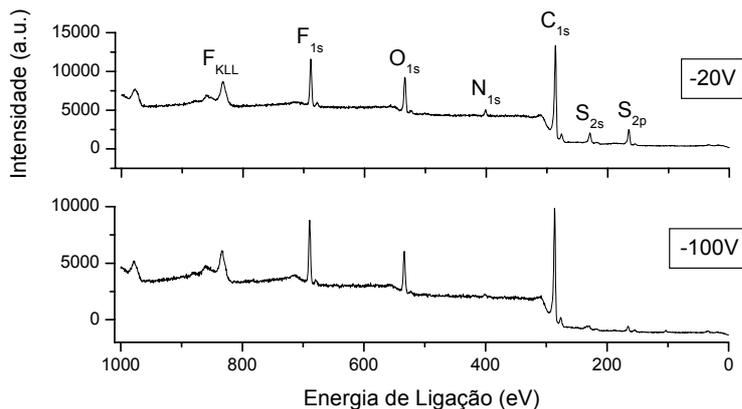


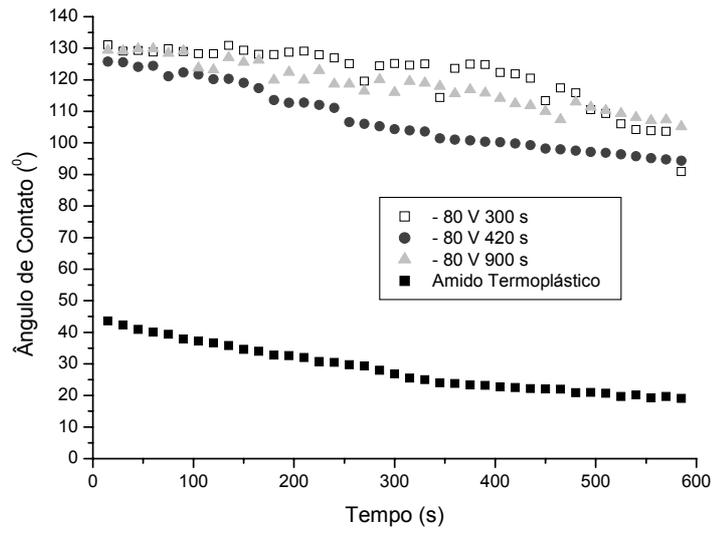
Figura 4.3: XPS de filmes de carbono após tratamento por plasma de SF₆ utilizando-se tensões de autopolarização de - 20 V e - 100 V.

Os filmes de amido termoplástico foram então submetidos ao tratamento por plasma de SF₆, com base nestes resultados. Utilizou-se uma tensão de autopolarização DC de - 100 V, pressão constante de 10 Pa e diferentes tempos de aplicação do plasma (300, 420 e 900 s).

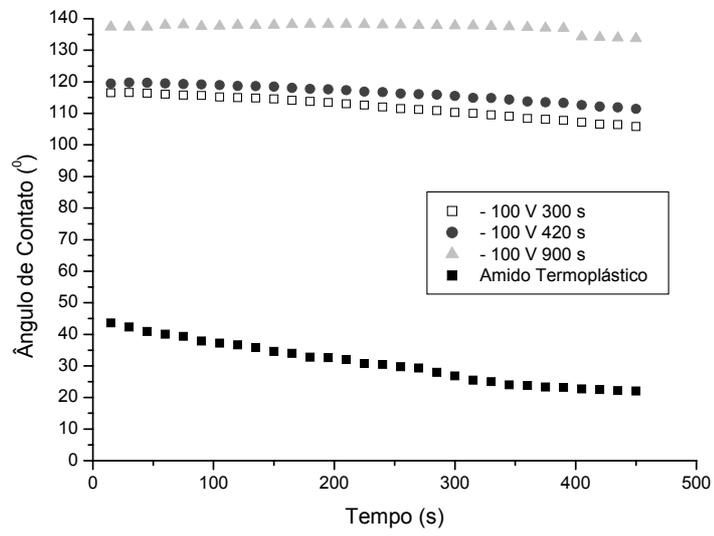
4.1.3. Ângulo de Contato e Cinética de Molhabilidade

O grau de hidrofiliidade dos filmes foi avaliado por meio da determinação do ângulo de contato. Para obter informações sobre a cinética de absorção da gota d'água pelos filmes tratados e não-tratados por plasma, foram coletadas medidas por 10 min (600 s), com intervalo de 15 segundos entre elas. Inicialmente foram testadas três tensões de autopolarização diferentes (- 80 V, - 100 V e - 150 V) em diferentes tempos de aplicação do plasma (300, 420 e 900 s).

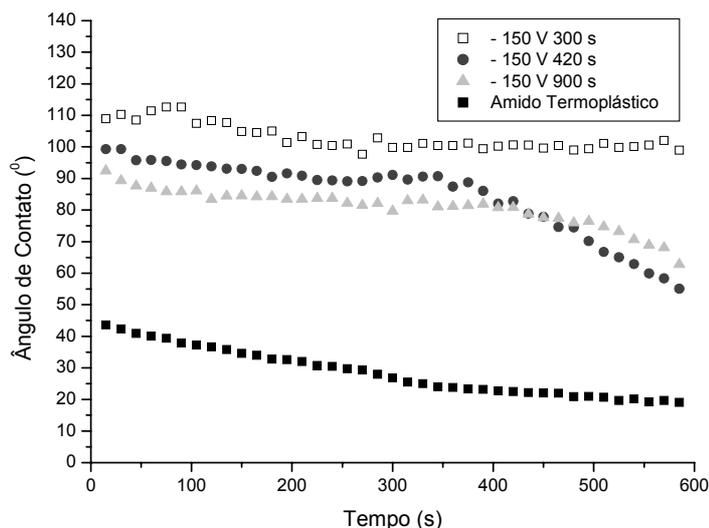
Pode-se observar na Figura 4.4 que apesar do ângulo de contato obtido nas tensões de - 80 V e - 150 V ter um valor inicial elevado, este valor diminui após 10 min de tratamento.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4: Perfil do ângulo de contato dos filmes de amido termoplástico, obtidos por vazamento, e tratados por plasma de SF₆ em diferentes tensões de autopolarização: **(a)** - 80 V; **(b)** -100 V e **(c)** -150 V.

Como pode ser observado, pela cinética de molhabilidade, o ângulo de contato é mais estável utilizando uma tensão de autopolarização de - 100 V. Os filmes de amido que apresentavam ângulo de contato inicial de 35⁰ com a água, tornaram-se hidrofóbicos após o tratamento por plasma. Além disso, a interface água-amostra é muito mais estável, uma vez que o ângulo de contato diminui menos de 20 % após 600 s de contato da gota d'água com a superfície dos filmes. Além disto, foram feitas medidas de ângulo de contato nestes filmes após 1 ano de estocagem e os mesmos permaneceram hidrofóbicos.

O ângulo de contato medido variou em função do tempo de tratamento. Para 900 s o maior valor do ângulo de contato foi encontrado.

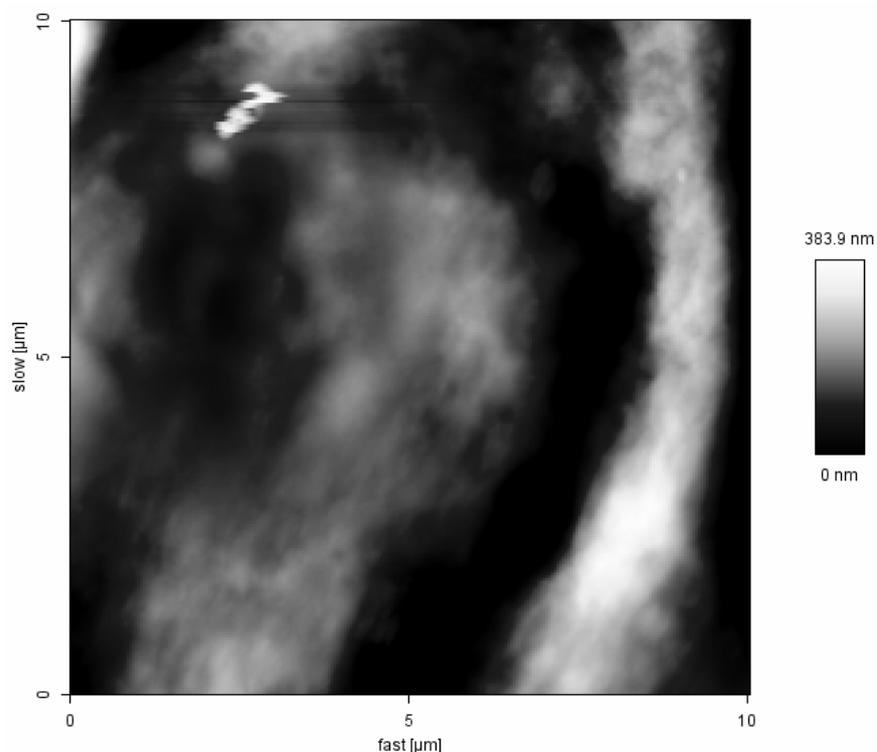
Assim, foi obtido um filme super-hidrofóbico, com ângulo de contato de 138⁰ após 900 s de tratamento por plasma de SF₆.

4.1.4. Caracterização Microscópica

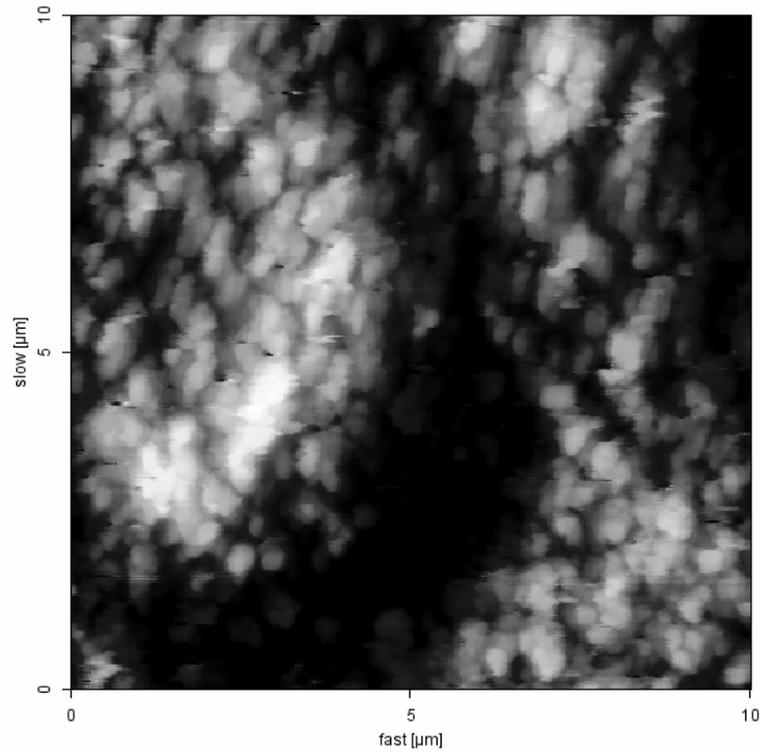
O microscópio de força atômica JPK foi utilizado para obtenção de imagens de alta resolução dos filmes de amido obtidos por vazamento com excesso de glicerol e água, após submetidos ao tratamento por plasma de SF₆. As imagens foram obtidas no modo contato intermitente e a agulha utilizada foi da *Micromasch* NSC16 / AIBS com constante de mola de 5 N/m.

Comparando-se as imagens da Figura 4.5, todas obtidas na região entre o grânulo e a matriz, pode-se observar que, após 300 s de tratamento os grânulos estão claramente visíveis na superfície. Após 420 s, os grãos ainda estão claramente visíveis, porém uma exposição mais prolongada ao plasma de SF₆ (900 s) conduz ao desaparecimento da região interfacial.

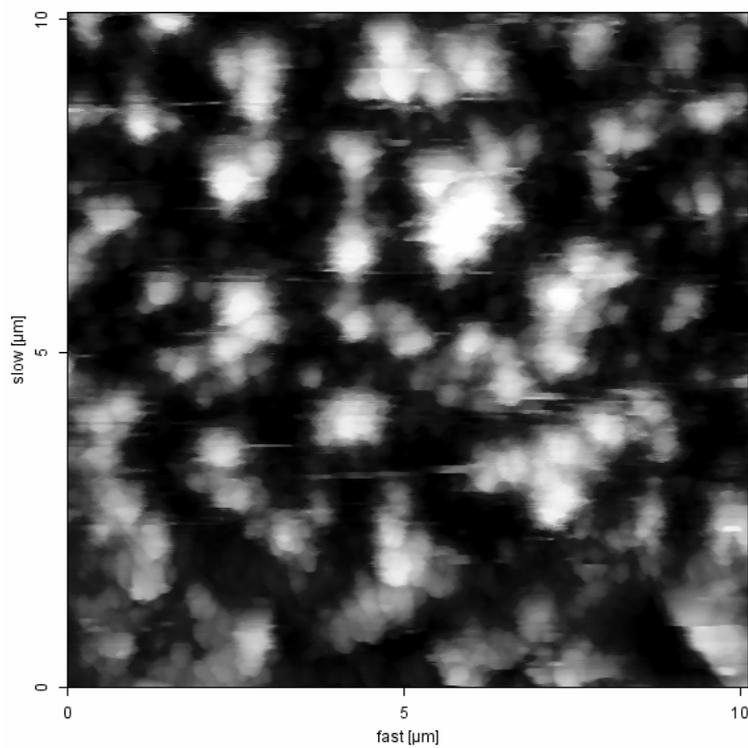
As modificações na superfície estão relacionadas à formação de uma pequena ondulação com rugosidade característica e comprimento de onda dependentes do tempo de tratamento.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.5: Imagens topográficas de filmes de amido termoplástico após tratamento por plasma de SF_6 : **(a)** 300 s (altura: 300 nm), **(b)** 420 s (altura: 1200 nm) e **(c)** 900 s (altura: 1700 nm).

Linhas do perfil da matriz de todos os filmes estão apresentadas na Figura 4.6 e indicam claramente um aumento na ondulação local com o aumento do tempo de tratamento.

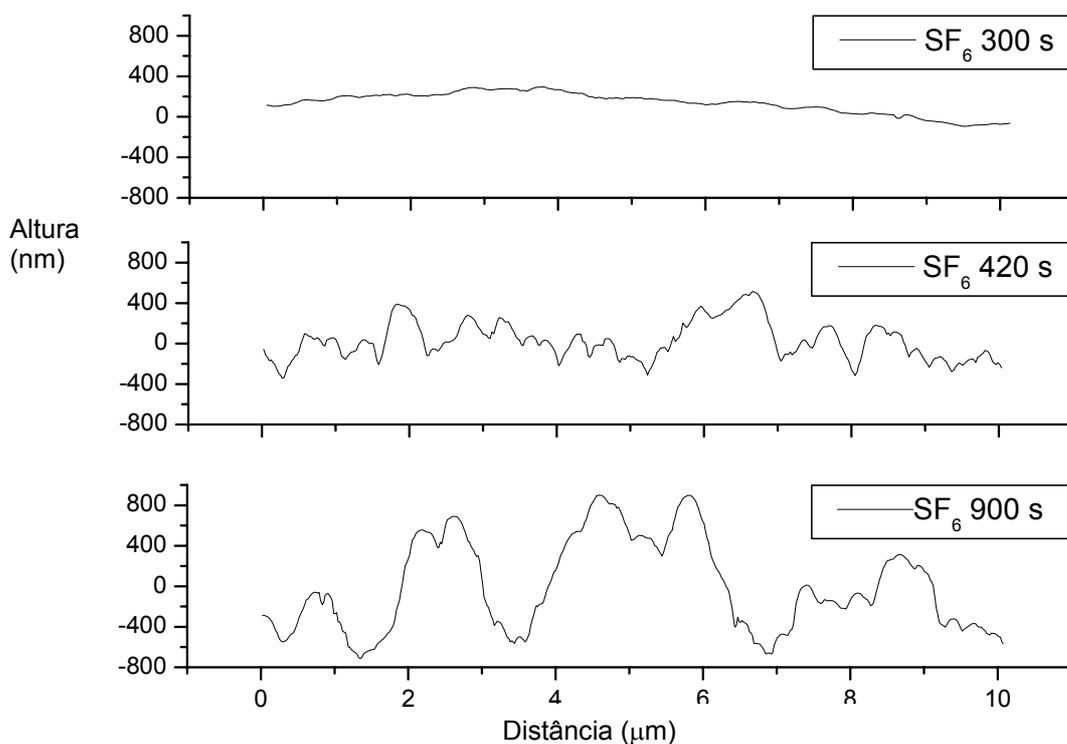


Figura 4.6: Perfil de linha obtido das imagens de AFM dos filmes de amido termoplástico após (a) 300 s, (b) 420 s e (c) 900 s de tratamento por plasma de SF₆ ($V_b = -100$ V).

A rugosidade da superfície, assim como a altura pico-vale e a distância, foram avaliadas para diferentes linhas de perfil e os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Análise da Rugosidade da superfície após diferentes tempos de tratamento por plasma de SF₆.

Tempo de tratamento por plasma (s)	Altura pico-vale (nm)	Distância pico-vale (nm)	Rugosidade (nm)
300	(24±10)	(210±80)	15
420	(140±77)	(170±60)	150
900	(288±77)	(470±330)	390

Pode-se observar que a distância entre os picos assim como a altura pico-vale aumentam com aumento do tempo de tratamento.

Pela análise do coeficiente angular (*slope*) das curvas de força por distância é possível observar o aumento do módulo de elasticidade (S*) após o tratamento da superfície por plasma (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Valores obtidos por meio de curvas de força por distância para filmes de amido termoplástico (S*).

Amostra	S (N/m)	S _{erro} (N/m)	S* (N/m)	S* _{erro} (N/m)
Amido	1,548	0,063	2,24	0,11
SF ₆ 300s	1,637	0,062	2,43	0,11
SF ₆ 420s	1,627	0,083	2,41	0,16
SF ₆ 900s	1,604	0,094	2,36	0,18

Observação: $\frac{1}{S^*_{erro}} = \frac{1}{S_{erro}} - \frac{1}{K_{erro}}$; onde K_{erro}=0,1N/m (para K=5N/m) e S_{erro} é fornecido pelo software que acompanha o equipamento)

O módulo de elasticidade, S*, aumentou ligeiramente após o tratamento por plasma de SF₆ (Figura 4.7), indicando que a superfície dos filmes tornou-se mais rígida, o que pode ser possivelmente atribuído à reticulação que ocorre devido à formação de ligações cruzadas entre as unidades de α-D-glicose do amido e também à incorporação de átomos de flúor durante o tratamento por plasma de SF₆. Entretanto, nenhuma mudança significativa ocorre quando compara-se diferentes tempos de aplicação do plasma de SF₆. Esta pequena diminuição do módulo de elasticidade pode estar relacionada à forma de

medida: com o aumento da rugosidade superficial, o módulo de elasticidade diminuiu por causa do ângulo formado entre a ponta e a superfície.

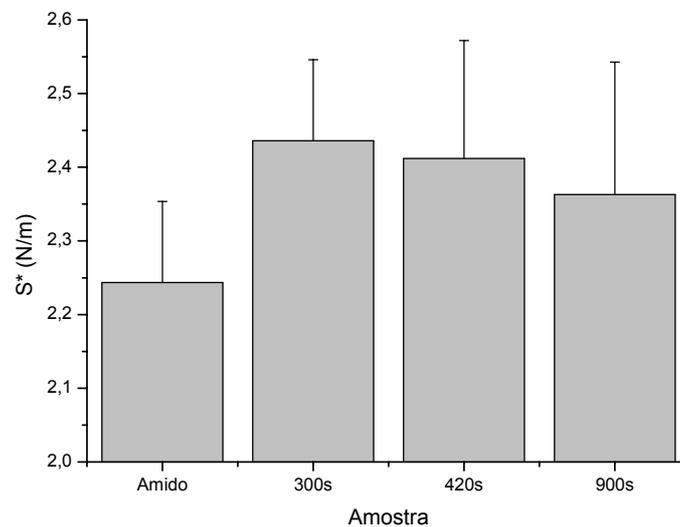


Figura 4.7: Módulo de elasticidade (S^*) da superfície dos filmes de amido termoplástico antes e após tratamento por plasma de SF_6 em diferentes períodos de tempo.

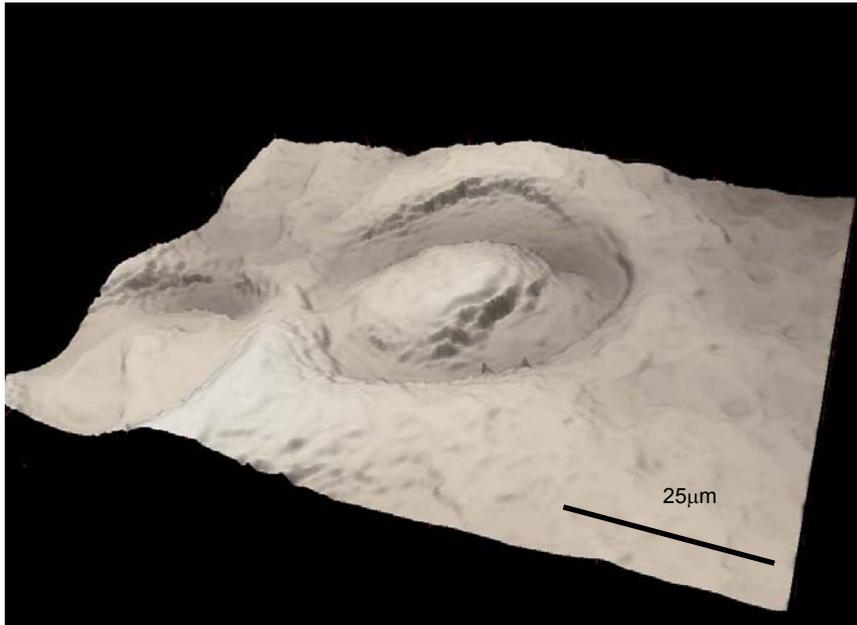
A reticulação polimérica é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, tal processo é conhecido como *crosslinking* ou ligação cruzada, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura torna-se mais rígida.

A ligação cruzada faz com que haja perda da fluidez da cadeia polimérica. Tais polímeros são denominados termorrígidos. O aumento da massa molar faz com que esses polímeros tornem-se insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos. Um polímero termorrígido pode ser considerado uma macromolécula devido à rede formada pela interligação das cadeias poliméricas.

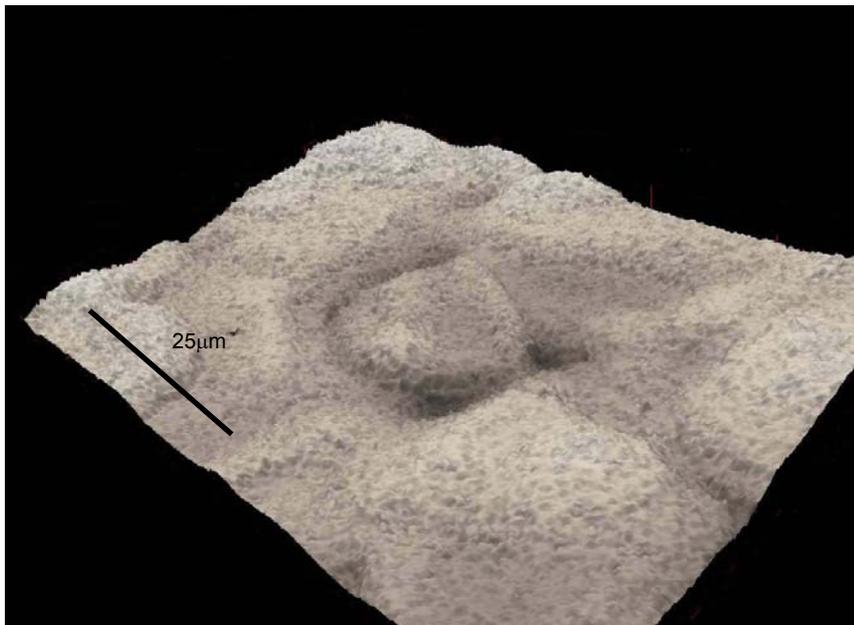
O processo de reticulação apresenta efeito benéfico nas propriedades mecânicas de alguns polímeros e é executado comercialmente para produzir polietileno com estabilidade aumentada e resistência à fluência, por exemplo.

Imagens típicas de microscopia confocal estão apresentadas na Figura 4.8. Pode-se observar na Figura 4.8 que a topografia da superfície dos filmes tratados por plasma de SF₆ varia com o tempo de tratamento, com um aumento significativo de rugosidade, como já observado anteriormente por AFM.

O aumento do tempo de aplicação do plasma para 900 s faz com que a depressão entre a região granular e a matriz diminua, o que pode estar relacionado às diferentes taxas de *etching* nas diferentes regiões da amostra. A região entre o grânulo e a matriz estava de algum modo sombreada pela morfologia total diminuindo a eficiência do plasma nestas regiões. As características topológicas iniciais foram preservadas, não ocorreu dano à superfície da amostra.



(a)



(b)

Figura 4.8: Imagens de microscopia confocal a laser de um grânulo na superfície de filmes de amido termoplástico após: (a) 300 s e (b) 900 s de tratamento por plasma de SF_6 , $V_b = -100$ V.

A análise das imagens de AFM em conjunto com as imagens de confocal mostra que a rugosidade da superfície é o parâmetro mais importante na determinação do caráter hidrofílico da superfície dos filmes de amido tratados por plasma de SF₆. Uma topografia definida deve ser criada na superfície em ordem a obter um aumento da hidrofobicidade da mesma.

4.1.5. Mecanismo Proposto

Amidos reticulados são um dos mais importantes tipos de amido modificados. O aumento no grau de reticulação proporciona aumento da resistência dos grânulos de amido à gelificação. As ligações cruzadas no grânulo reforçam as ligações de hidrogênio inibindo o intumescimento do grânulo.

O mecanismo proposto neste trabalho (Figura 4.9) é similar ao mecanismo proposto por Zou e colaboradores (2004) para a modificação de amido através de plasma de argônio e está de acordo com resultados publicados por Nimmanpipug e colaboradores (2008) e Suanpoot e colaboradores (2008), que confirmam a presença de íons F⁻ incorporados à superfície da seda tailandesa pela reação: $CH + F^- \rightarrow CF + H^-$, via deposição por plasma de SF₆.

Zou e colaboradores (2004) observaram que o amido nativo apresenta uma pequena diferença do amido modificado por plasma de argônio, ou seja, o plasma não interrompe a unidade básica da glicose, apenas diminui o número de grupos hidroxila.

Na zona do plasma, uma grande quantidade de elétrons de alta energia é produzida pela descarga. Estes elétrons podem atacar os átomos de flúor convertendo-os em um estado ionizado ou excitado (F⁻, F^{*}). A estrutura em forma de hélice do amido nativo propicia a formação de canais hidrofóbicos nos quais moléculas orgânicas polarizáveis ou espécies com cargas podem ser absorvidas. Pode ser possível que espécies F⁻ entrem nos canais da hélice e

sejam facilmente absorvidas onde a carga e a energia são transferidas ao átomo de hidrogênio através da colisão de F^- com o grupo hidroxila (OH). Ao mesmo tempo, o efeito do campo elétrico no plasma também pode induzir a polarização das ligações O-H em alguns grupos hidroxila transformando a ligação covalente em eletrovalente em algum grau. Desta forma, têm-se duas hidroxilas desidratando com grande possibilidade e causando uma ligação cruzada em duas unidades de α -D-glicose. Esta reação é irreversível uma vez que o canal da hélice do amido tende a tornar-se hidrofóbico. Acredita-se que o carbono C-2 é o local mais provável para que ocorra a ligação cruzada (Zou *et al.*, 2004).

Pressupõe-se ainda que outras espécies F^- possam atacar o C-5 que por sua vez também encontra-se no canal da hélice, desidratando ainda mais a molécula de α -D-glicose com o enxerto do flúor.

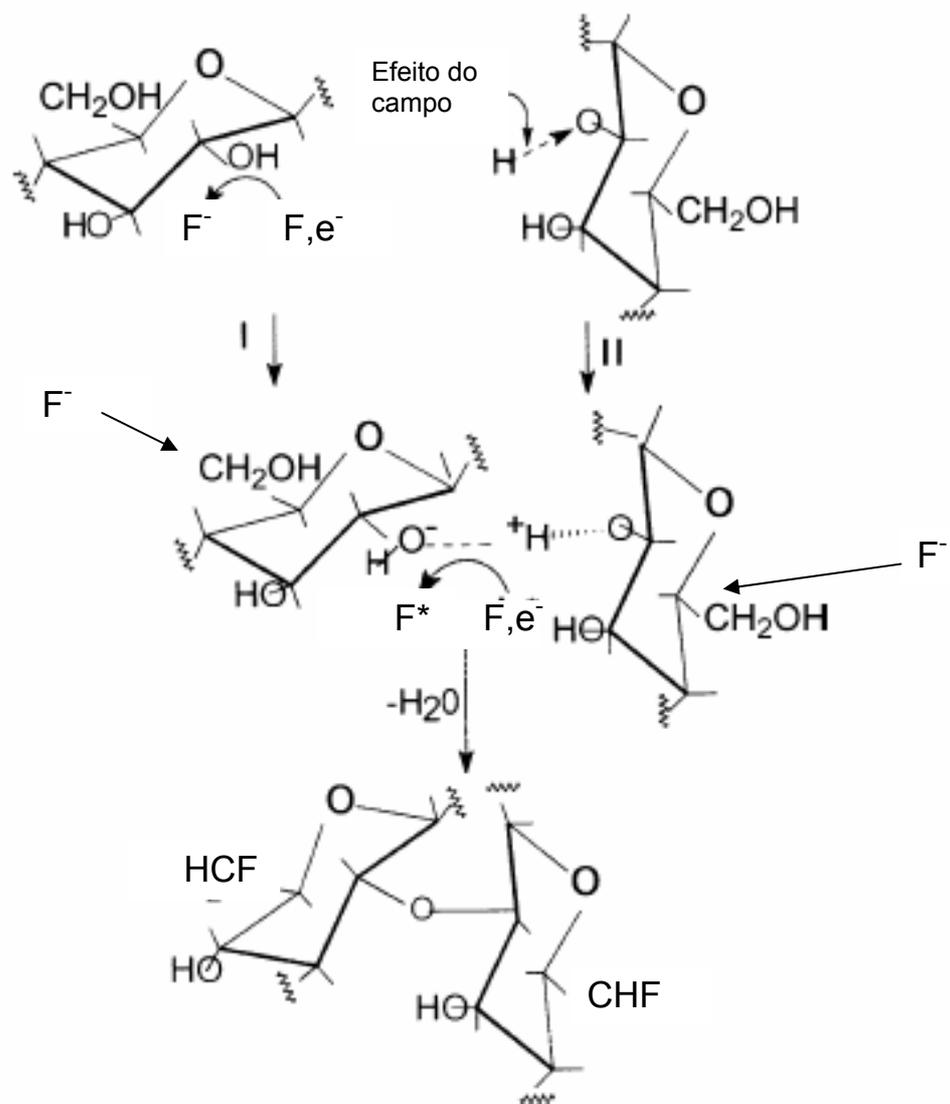


Figura 4.9: Mecanismo proposto

PARTE II

Na segunda etapa (Parte II), amido de milho foi utilizado como matriz e fibra de bananeira como material de reforço na preparação de compósitos biodegradáveis, por extrusão, verificando o efeito da adição da fibra de bananeira nas propriedades térmicas e mecânicas do compósito. Também foi aplicado plasma de SF_6 nos compósitos obtidos, mas as condições de tratamento empregadas não foram suficientes para tornar a superfície hidrofóbica.

4.II.1. Ângulo de Contato e Cinética de Molhabilidade dos Compósitos

A fim de avaliar a dependência do ângulo de contato com água na superfície dos compósitos após a adição da fibra de bananeira, a dinâmica da gota d'água em contato com a superfície foi computada e está apresentada na Figura 4.10.

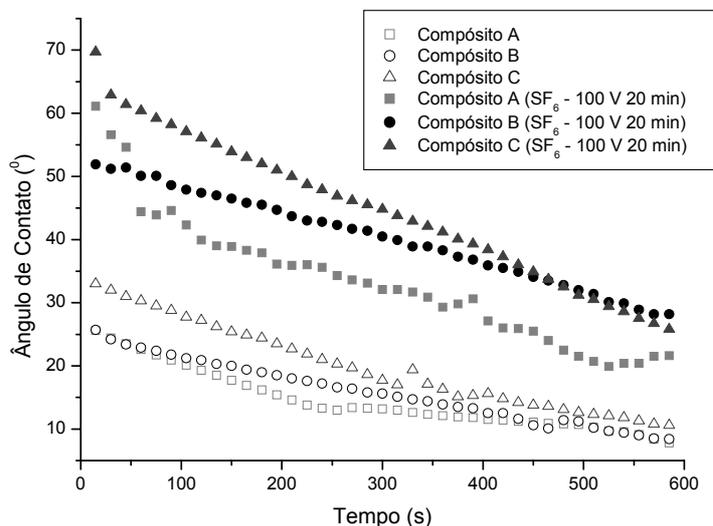


Figura 4.10: Perfil do ângulo de contato dos compósitos A, B e C obtidos por extrusão antes e após tratamento por plasma de SF_6 .

O compósito A, amido termoplástico, que originalmente apresentou ângulo de contato de 25° com água, tem este valor aumentado após a adição de 10 % de fibra para 35° , mas a superfície ainda continua hidrofílica.

Nos compósitos, as fibras absorvem parte do glicerol, resultando numa matriz menos hidrofílica (Curvelo *et al.*, 2001 e Angles e Dufrene, 2000). De acordo com Angles e Dufresne (2000), as moléculas de amilopectina têm forte afinidade pela superfície da fibra celulósica, através da alta densidade dos grupos hidroxila, reduzindo assim a mobilidade global dos domínios da amilopectina. Assim, nos compósitos amido-celulose, o recobrimento cristalino de glicerol e amilopectina pode resultar em mobilidade restrita na superfície da fibra celulósica. Este fato pode ser confirmado nas propriedades mecânicas, pelo aumento da resistência à tração e diminuição do alongamento na ruptura. Assim, o índice de umidade é sempre maior no amido do que no compósito amido-celulose.

O compósito A, amido termoplástico, apresenta ângulo de contato inferior ao amido termoplástico obtido por vazamento. Esta diferença é função do diferente teor de água e também da rugosidade da superfície; o compósito obtido por extrusão tem um teor de água maior em sua estrutura e uma superfície mais rugosa, o que dificulta a medida do ângulo de contato.

O tratamento por plasma de SF₆ utilizando uma tensão de autopolarização de - 100 V durante 20 min aumentou os valores do ângulo de contato para todos os compósitos. Entretanto, este aumento não foi suficiente para tornar as amostras hidrofóbicas.

As interações celulose-amido mobilizam sítios que eram usados anteriormente pelas moléculas de água. Forma-se uma rede tridimensional entre os diferentes carboidratos através de ligações de hidrogênio (Averous and Boquillon, 2004; Lu *et al.*, 2006).

A rede tridimensional formada pelas ligações de hidrogênio após a adição da fibra de bananeira torna o compósito menos susceptível à água

($\theta_{\text{CompósitoA}} < \theta_{\text{CompósitoB}} < \theta_{\text{CompósitoC}}$). Por outro lado, tais ligações dificultam o ataque de espécies F^- e F^* à superfície dos filmes durante o tratamento por plasma de SF_6 , o que explica o fato dos compósitos continuarem hidrofílicos.

4.II.2. Caracterização Microscópica

4.II.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Micrografias dos grânulos de amido e da fibra de bananeira obtidas em MEV estão apresentadas na Figura 4.11. Os grânulos observados na micrografia de Figura 11a apresentam formatos que variam de arredondados a poligonais. A Figura 11b apresenta a fibra de bananeira com diâmetro de aproximadamente $150 \mu\text{m}$. A superfície da fibra apresenta estrutura reticulada, composta por microfibrilas, ricas em celulose, dispostas em camadas com espessuras e ângulos de orientação diferentes.

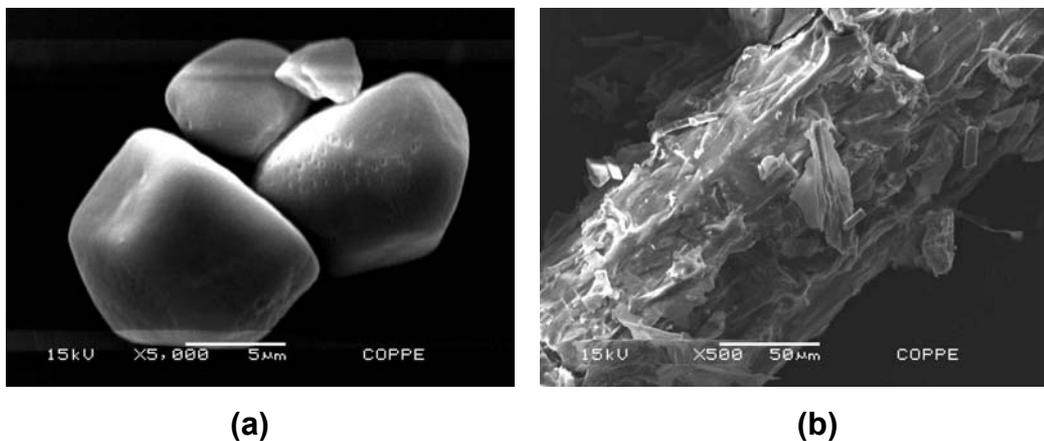
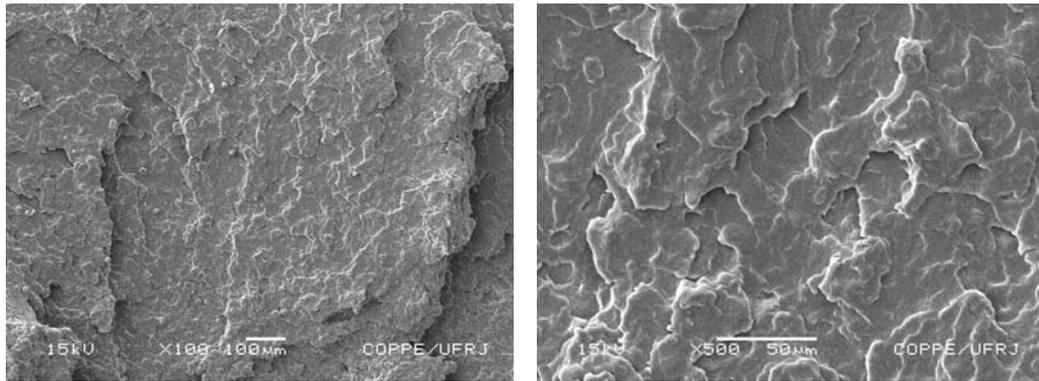


Figura 4.11: Micrografias obtidas em MEV: **(a)** grânulos de amido nativo (aumento de 5 K) e **(b)** fibra de bananeira com diâmetro $\sim 150 \mu\text{m}$ (aumento de 500 x).

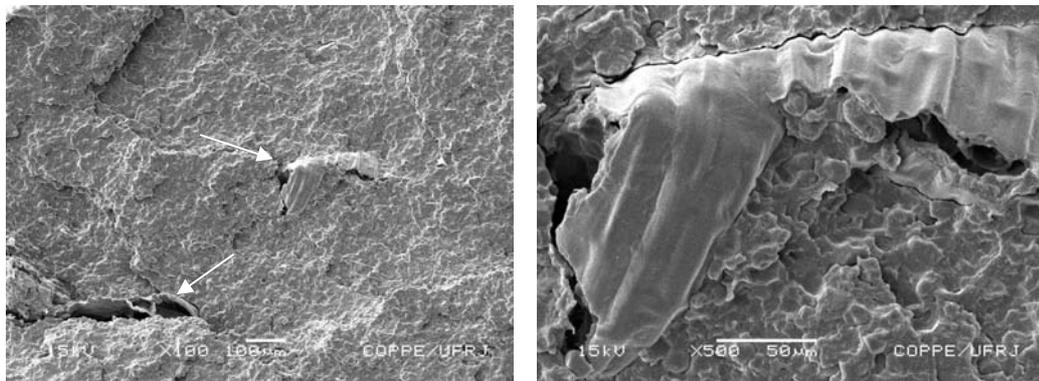
A análise das fraturas dos compósitos em nitrogênio líquido também foi realizada por MEV. A estrutura morfológica dos compósitos poliméricos é muito importante porque determina muitas de suas propriedades.

A Figura 4.12 mostra que a morfologia dos compósitos pode ser facilmente identificada. No compósito A (Figura 4.12a), onde não há adição de fibra, a fratura ocorreu de forma mais homogênea do que nos compósitos B e C (Figura 4.12b e 4.12c), que possuem 1 e 10 % de fibra, respectivamente.

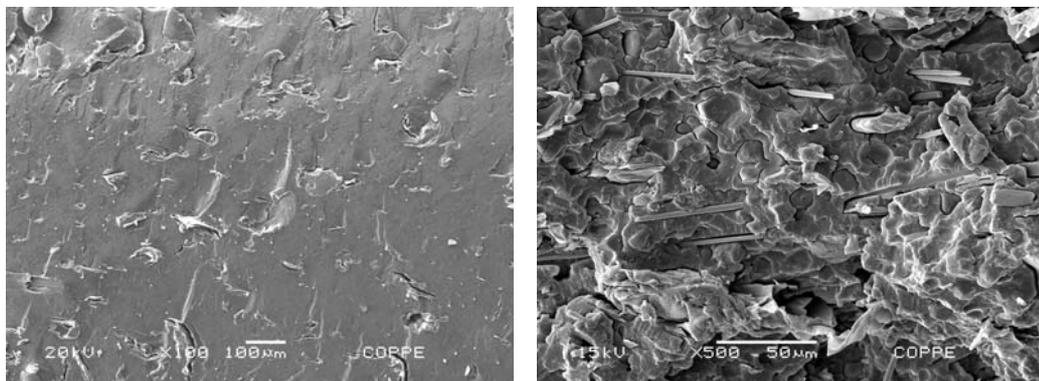
No compósito B, a fratura ocorreu na interface das fibras (ver setas brancas). Algumas fibras dobradas podem ser observadas. Também pode-se observar a presença de vazios entre as fibras e a matriz. Algumas fibras também foram quebradas durante a fratura do compósito, porém, como não foi observado “pull-out” das mesmas, pode-se inferir que ocorreu uma boa adesão carga-matriz.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12: Micrografias obtidas em MEV da fratura dos compósitos: **(a)** A (0 % de fibra), **(b)** B (1 % de fibra) e **(c)** C (10 % de fibra); aumentos de 100 x e 500 x, respectivamente.

Nenhum resíduo da estrutura do grânulo de amido nativo está presente na fase contínua do amido termoplástico. As condições de processamento, alto cisalhamento e temperatura, com a adição dos plastificantes, glicerol e água, foram suficientes para romper completamente a estrutura do grânulo nativo em pequenos fragmentos. Entretanto, como foi reportado por Ma e colaboradores (2008), os plastificantes não interrompem as ligações intra e intermoleculares de hidrogênio.

A diminuição do diâmetro da fibra promoveu uma melhor dispersão da fibra na matriz de amido, pois no compósito C as fibras estão mais dispersas do que no compósito B. A força adesiva medida por AFM aumenta na interface fibra/matriz com a diminuição do diâmetro da fibra para 150 μm , resultando num compósito mais homogêneo (compósito C).

A diminuição da força adesiva também está relacionada à diminuição da força capilar, uma vez que os grupamentos hidroxila estão interagindo com a fibra.

4.II.2.2. Microscopia de Força Atômica (AFM)

Através da análise da inclinação das curvas de força por distância (Tabela 4.4 e Figura 4.13) pode-se observar que força adesiva diminui no compósito B (1 % de fibra) em relação ao compósito A (0 % de fibra), mas aumenta no compósito C (10 % de fibra). Isto ocorre porque no compósito C foram utilizadas fibras com diâmetros menores que 150 μm , promovendo uma melhor adesão fibra/matriz, o que também foi verificado por MEV. Todas as amostras foram analisadas com a mesma haste em seqüência.

Tabela 4.3: Valores médios obtidos por meio de curvas de força por distância para filmes de amido termoplástico (Força Adesiva).

Compósito	Força adesiva (N)	Erro(N)
A (0% fibra)	11,51	1,57
B (1% fibra)	9,51	1,94
C (10% fibra)	14,96	2,98

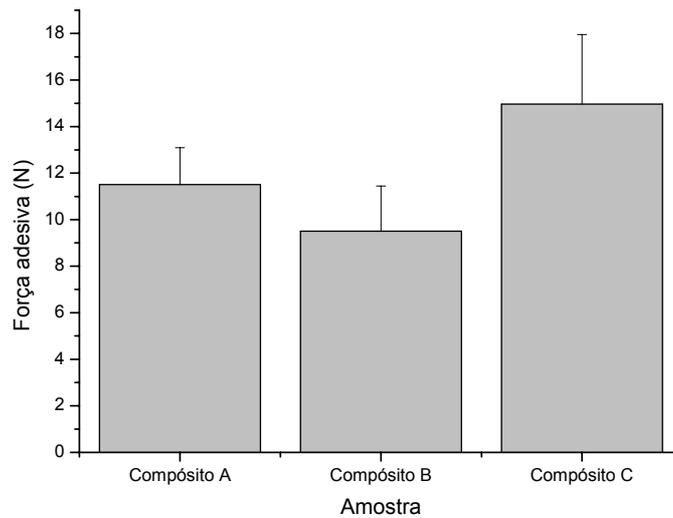
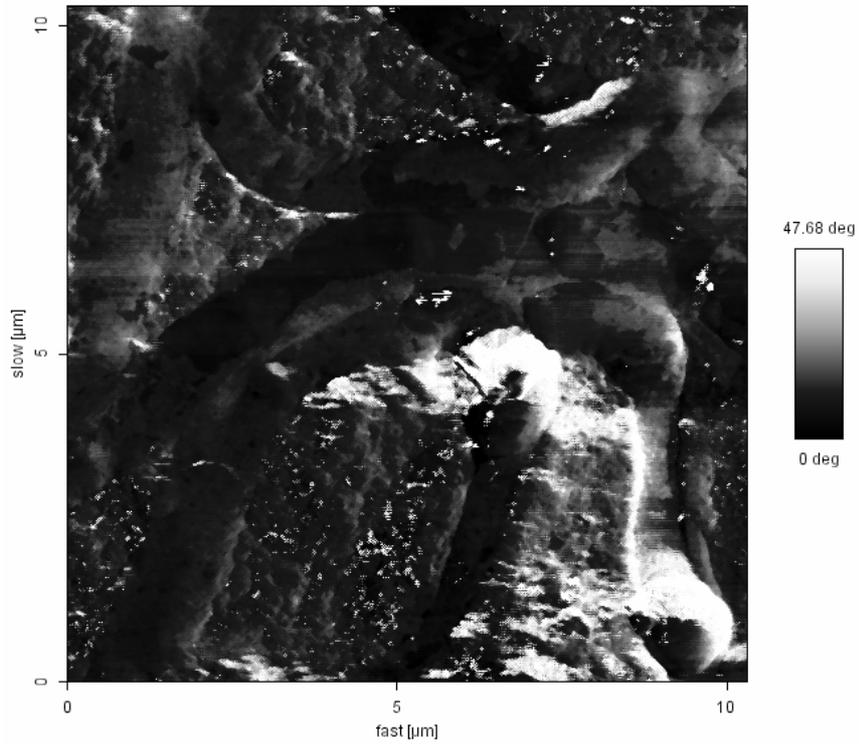
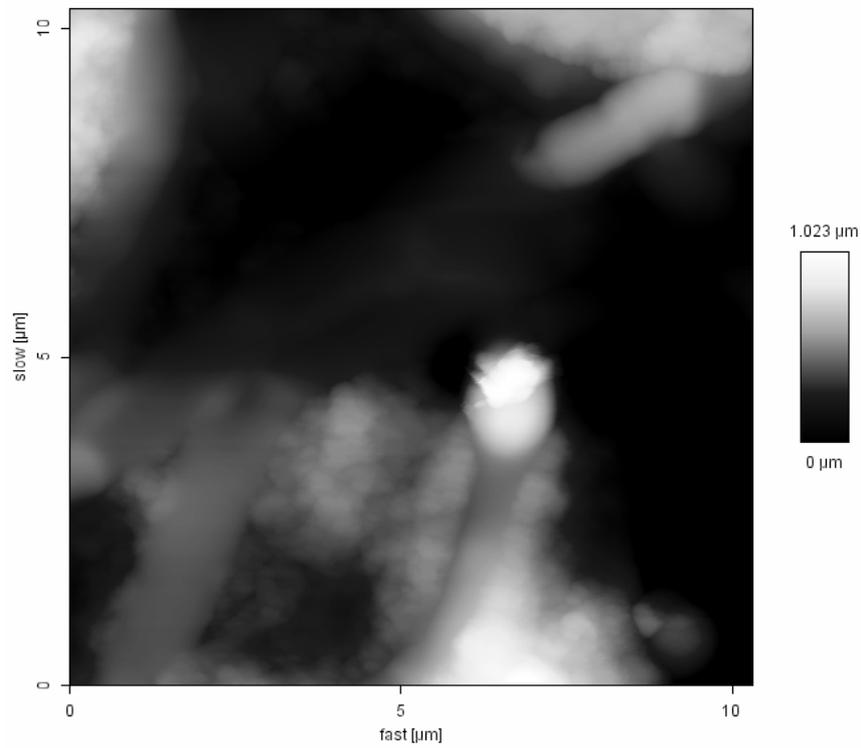


Figura 4.13: Resultados de AFM obtidos utilizando curvas de força por distância para os compósitos extrusados.

As micrografias obtidas em AFM (Figura 4.14) mostram a dispersão das fibras na matriz do compósito C (10 % fibra). Uma distribuição homogênea dos diâmetros de fibra pode ser observada na matriz destes compósitos. Também pode-se inferir qualitativamente na adesividade entre as fibras e a matriz, observando a região de interface nestas imagens. Não se observam vazios entre a matriz de amido e as fibras como está evidenciado nas imagens de AFM, topográfica e de contraste de fases.



(a)



(b)

Figura 4.14: Imagens obtidas em AFM do compósito C (10% de fibra): (a) contraste de fase e (b) topografia.

4.II.3. Ensaios Mecânicos

A Tabela 4.4 apresenta os resultados dos testes mecânicos obtidos para os três diferentes compósitos.

As propriedades mecânicas do amido termoplástico foram melhoradas após a adição da fibra de bananeira. O aumento da quantidade de fibra utilizada aumentou a resistência à tração, de 4,46 MPa para 11,26 MPa (Compósito C) e o módulo de elasticidade, de 29,41 MPa para 242,55 MPa (Compósito C), em relação ao amido termoplástico.

O efeito da adição de fibras celulósicas à matriz de amido provocou um aumento no módulo de elasticidade demonstrando o enrijecimento dos compósitos. Este aumento demonstra que todos os compósitos apresentaram boa interação.

Em contra partida, o alongamento na ruptura diminuiu significativamente com a adição de fibra de bananeira, uma vez que a inserção de uma fase mais rígida diminuiu a mobilidade das cadeias devido às interações entre os diferentes carboidratos, em concordância com as análises do ângulo de contato.

Tabela 4.4: Variação das propriedades mecânicas.

Amostra	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
Compósito A	4,5 ± 0,4	29,4 ± 2,2	107,0 ± 0,02
Compósito B	4,6 ± 0,3	56,3 ± 14,0	60,4 ± 0,09
Compósito C	11,3 ± 0,5	242,5 ± 10,9	23,5 ± 0,005

A Tabela 4.5 mostra a comparação destes resultados com resultados da literatura obtidos para uma mesma matriz utilizada (amido termoplástico).

Tabela 4.5: Comparação das propriedades mecânicas de compósitos à base de amido termoplástico.

Amido Termoplástico	Módulo de Elasticidade (MPa)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
Este trabalho	29	4,5	107
Averous et al. 2001a	52	3	126
Mondragón et al., 2008	18	2,2	37
Ma et al., 2005	45	4,6	109
Lu et al., 2006	55	2,8	94
Kumar et al., 2008	75	2,9	200

4.II.4 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para todos os compósitos, A, B e C, onde a perda de massa devido à volatilização na degradação dos compósitos foi monitorada em função da temperatura.

As curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 15 °C/min estão apresentadas na Figura 4.15.

O primeiro evento de perda de massa, abaixo de 100 °C, está relacionado à volatilização de água.

As mínimas diferenças na perda de massa entre os compósitos na *Tonset* são devido às quantidades similares de plastificantes utilizadas na preparação dos mesmos.

A temperatura de degradação $T_{máx}$ representa a maior taxa de perda de massa. A temperatura de degradação dos compósitos é aproximadamente 300 °C.

A adição de 1 % de fibra ($D < 500 \mu\text{m}$), compósito B, resultou na diminuição da estabilidade térmica a temperaturas abaixo de $310 \text{ }^\circ\text{C}$ em relação ao Compósito A (0 % de fibra), tendência seguida pelo compósito C. Com o aumento da quantidade de fibra, observa-se a maior perda de massa para temperaturas baixas. Entretanto, para temperaturas acima de T_{max} observa-se que os compósitos A e B comportam-se de forma similar, enquanto a diminuição do diâmetro da fibra ($D < 150 \mu\text{m}$), no compósito C (10 % de fibra), aumentou a estabilidade térmica a partir de $320 \text{ }^\circ\text{C}$.

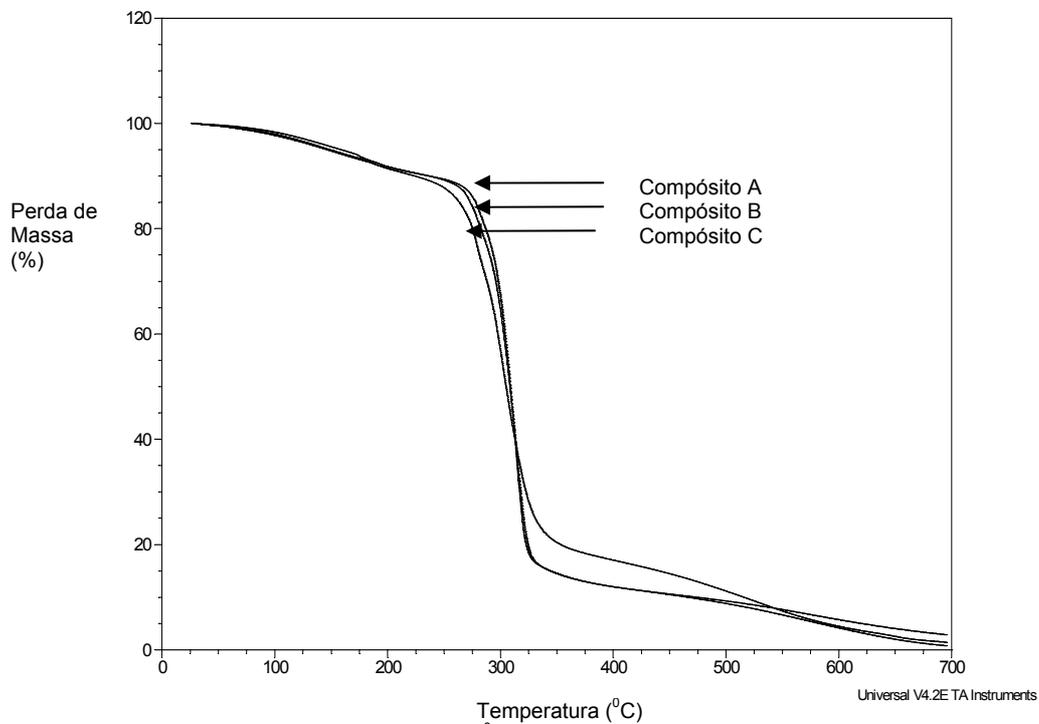


Figura 4.15: Curvas de TGA dos compósitos extrusados.

5. CONCLUSÃO

PARTE I

1. O processamento por vazamento permitiu a obtenção de filmes parcialmente gelatinizados, criando uma topografia característica na superfície que, após o tratamento por plasma de SF₆, apresentou-se micro-estruturada; possivelmente ocorreu a formação de ligações cruzadas entre as unidades de α D-glicose do amido e também incorporação de flúor. As ligações cruzadas podem prevenir a reorientação das moléculas na superfície do amido retardando processos de envelhecimento. Supõe-se que elétrons de alta energia e espécies ativas F* formadas no plasma frio podem excitar grupos funcionais nos filmes de amido, induzindo processos de modificação sem o uso de produtos químicos.

2. Um ângulo de contato superior à 130⁰ foi observado para o filme tratado por plasma após 900 s, demonstrando que as modificações nos filmes de amido permitiram melhorar a retenção de água, aumentando a estabilidade do filme.

3. Como foi observado por AFM, a rugosidade da superfície é o maior parâmetro na determinação do caráter hidrofílico dos filmes tratados por plasma de SF₆. Uma topografia característica pode ser criada na superfície do filme a fim de obter uma superfície hidrofóbica.

4. Imagens de microscopia confocal indicaram claramente que a maior modificação na superfície ocorreu após 900 s de tratamento, mesmo esta apresentando ainda grânulos.

5. A superfície tornou-se super-hidrofóbica e a interface entre a superfície do filme e a gota d'água foi estabilizada, possivelmente devido à associação de diferentes fatores: estrutura da superfície, incorporação de flúor e reticulação da superfície.

6. As similaridades das imagens obtidas por microscopia confocal a laser e microscopia de força atômica dos filmes de amido termoplástico, obtidos por vazamento, mostram que as técnicas utilizadas são confiáveis para investigar a superfície de materiais biodegradáveis à base de amido de milho.

PARTE II

1. A partir da redução do diâmetro da fibra de bananeira (menor que 150 μm) foi possível obter uma maior adesão fibra/matriz e também melhorar as propriedades mecânicas (compósito C).

2. Pela cinética de molhabilidade pode-se verificar que o tratamento por plasma de SF_6 diminuiu a hidrofiliabilidade dos filmes de amido obtidos por vazamento, mas a tensão de autopolarização utilizada $V_b = -100 \text{ V}$ e o tempo de 20 min não foram suficientes para tornar hidrofóbica a superfície dos compósitos de amido de milho termoplástico/fibra de bananeira obtidos por extrusão.

3. Nos compósitos as interações fibra-amido mobilizam sítios anteriormente ocupados por moléculas de água, o que dificulta o ataque de espécies F^- e F^* presentes no plasma. Forma-se uma rede tridimensional entre os diferentes carboidratos através de ligações de hidrogênio.

4. O melhor desempenho mecânico pode ser inferido ao compósito C (10 % de fibra de bananeira), o que pode ser atribuído à maior adesão das fibras na matriz polimérica em função da redução do diâmetro para 150 μm .

Sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar testes mecânicos nos filmes de amido obtidos por vazamento.
- Obter, por extrusão, compósitos de amido de milho reforçados por diferentes proporções de fibra de bananeira.

- Verificar as melhores condições (tensão de autopolarização e tempo de aplicação) para tratar os compósitos de amido de milho reforçados com fibra de bananeira por plasma de SF₆.
- Realizar polimerização por plasma com hexametildisiloxano HMDSO e tratamento por plasma com SF₆ nos compósitos obtidos por extrusão.
- Realizar análise granulométrica das fibras de bananeira.
- Realizar tratamentos térmicos nos compósitos.
- Estudar retrogradação nos filmes e compósitos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANGLES, M.N., DUFRESNE, A., “Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites: Structural analysis”, *Macromolecules*, v. 33. n. 22, pp. 8344-8353, 2000.

ASSIS, O. B. G., “Funcionalização de superfícies por plasma frio”, Comunicado Técnico 43, Embrapa, IN 1517-4786, 2001.

ASSIS, O.B.G., MARTIN, A. R., “Biocompatibility improvement of inorganic and organic polymeric surface by cold-plasma functional groups incorporation”. Sixth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials. Recife / Pernambuco. Technical Digest, v. 269, 2001. *Apud*: CARVALHO, T. A., *et al.*, 2002.

ATIKIN, N.J., ABEYSEKERA, R.M., ROBARDS, A.W., “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, 1998b.

AVEROUS L., FRINGANT, C., MORO, L., “Starch-based biodegradable materials suitable for Thermoforming Packaging.” *Starch/Starke, Weinheim*, v. 53, n. 8, pp. 368-371, 2001a. *Apud*: VILPOUX O., AVEROUS L., 2004.

AVEROUS L., FRINGANT, C., MORO, L., “Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites”. *Polymer, Pomacine*, v. 42, pp. 6571-6578, 2001b. *Apud*: VILPOUX O., AVEROUS L., 2004.

AVEROUS, L., “Estude de systèmes polymers multiphases: approche des relations matériaux-procédés-propriétés. Habilitation à diriger des recherches, Reims: Université de Reims, Champagne-Ardenne, v.46, 2002. *Apud*: VILPOUX O., AVEROUS L., 2004.

BASTIOLI, C., “Global status of the production of biobased packaging materials”, The Food Biopack Conference, Copenhagen, pp. 2-7, 2000.

BILBA, K., ARSENE, M., OUENSANGA, “Study of banana and coconut fibers: botanical composition, thermal degradation and textural observations”, *Bioresource Technology*, v. 98, pp. 58-68, 2006.

BONELLI, C.M.C., ELZUBAIR, A., SUAREZ, J. C. M., MANO, E. B., “Comportamento térmico, mecânico e morfológico de compósitos de polietileno de alta densidade reciclado com fibra de piaçava”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.15, n. 4, pp. 256-260, 2005.

CALISTER JR., W. D., “Ciência de Engenharia de Materiais: Uma Introdução”. Editora: LTC. 5ª edição.

CARVALHO, T. A., et al., “Tratamento de grãos por técnica de plasma frio”, *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, n. 28, 2002.

CHAIVAN, P., PASAJA, N., BOONYAWAN, D., SUANPOOT, P. and VILAITHONG, T., “Low-Temperature Plasma Treatment for Hydrophobicity Improvement of Silk”, *Surface and Coatings Technology*, v. 193, n. 1-3, pp. 356-360, 2005.

CHINAGLIA, E. F., “Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica (*Scanning Probe Microscopy*)”. Tese de D.Sc., Instituto de Física / USP, São Paulo, Brasil, 2002.

COUTTS, R. S. P., WARDEN, P. G., “Sisal pulp reinforced cement mortar”, *Cement & Concrete Composites*, v. 14, pp. 17-21, 1992.

CRUZ-BARBA, L.E., MANOLACHE, S., DENES, F., “Synthesis of Highly Fluorinated Thin Surface Layers”, *Langmuir*, v. 18, pp. 9393-9400, 2002.

CURVELO, A. A.; CARVALHO, A. J. F. de; AGNELLI, J. A. M., “Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: Preliminary results”, *Carbohydrate Polymers*, v. 45, pp. 183–188, 2001.

DENES, F.S., MANOLACHE, S., “Macromolecular Plasma-Chemistry: an Emerging Field of Polymer Science”, *Progress in Polymer Science*, pp.1-71, 2004.

DEREK, R., PRENTICE, M., STARK, R., *et al.*, “Granule Residues and Ghosts Remaining after Heating”, *Carbohydrate Polymers*, v. 227, pp. 121-130, 1992.

GLENN G. M., ORTS, W. J., NOBES, G.A.R., “Starch, fiber and CaCO₃ effects on the physical properties of foam made by a baking process. *Industrial Crops and Products*, v. 14, pp. 201-212, 2001.

GRILL, A., “Cold Plasma in Materials Fabrication: from fundamentals to applications” - IEEE PRESS, Nova York, 1993. *Apud*: Vilani, 2006.

GUIMARÃES, J. L., SATYANARAYANA, K. G., WYPYCH, F., RAMOS, L. P., “Preparo de compósitos biodegradáveis a partir de fibras de bananeira plastificadas com amido e glicerina bruta derivada da alcóolise de óleos vegetais”, *Biodiesel*, 2006.

HERRMANN, P. S. P., *et al.*, “Microscopia de Varredura por Força: Uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, p. 51-58, 1997.

HODAK, S.K., SUPARAI, T., PAOSAWTYANYONG, B., KAMLANGKLA, K. and PAVARAJARN, V., “Enhancement of Hydrophobicity of Silk Fabrics by SF₆ Plasma”, *Applied Surface Science*, v. 254, n. 15, pp. 4744-4749, 2008.

IDICULA, M., BOUDENNE, A., UMADEVI, L., IBOS, L., CANDAU, Y., THOMAS, S., "Thermophysical Properties of Natural Fibre Reinforced Polyester Composites", *Composites Science and Technology*, v. 66, pp. 2719–2725, 2006.

JAROWENKO, W., "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., 1971.

JÚNIOR, H. S., "Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para construção de baixo custo". Tese de D.Sc., Departamento de Engenharia de Construção Civil / Escola Politécnica da USP, SP, Brasil, 2000.

KALICHEVSKY, M.T., RING, S.G., "Incompatibility of Amylose and Amylopectin in Aqueous Solution", *Carbohydrate Research*, v. 162, pp. 323-328, 1987.

KAMINSKA, A., KACZMAREK H., KOAWLONEK, J., "The influence of side groups and polarity of polymers on the kind and effectiveness of their surface modification by air plasma action", *European Polymer Journal*, v. 38, pp.1915–1919, 2002.

KAPULSKIS, T.A., JESUS, R.C., INNOCENTINI-MEI, L.H., "Modificação Química de fibras de coco e de sisal visando melhorar suas interações interfaciais com matrizes poliméricas biodegradáveis", *Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, FEQ / UNICAMP, Brasil, 2005.

KUMAR, A.P. AND SINGH, R.P.; "Biocomposites of Cellulose Reinforced Starch: Improvement of Properties by Photo-induced Crosslinking", *Bioresource Technology*, v. 99, pp. 8803-8809, 2008.

LOPES, M. A., MONTEIRO, F. J., SANTOS, J. D., SERRO, A. P. and SARAMAGO, B., "Hydrophobicity, Surface Tension, and Zeta Potential Measurements of Glass-reinforced Hydroxyapatite Composites", *Biomedicine Materials Research*, v. 45; n. 4, pp. 370-375, 1999.

LOURDIN, N. et al. "Polymères biodégradables: mise en oeuvre et propriétés de l'amidon", *Caoutchoucs et Plastiques*, v. 780, 1999.

LU, Y.; W. LIHUI; CAO, X., "Morphological, Thermal and Mechanical Properties of Ramie Crystallites – Reinforced Plasticized Starch Biocomposites", *Carbohydrate Polymers*, v. 63, pp. 198-204, 2006.

MA, X.; YU, J.; KENEDY, J.F., "Studies on the Properties of Natural Fibers-Reinforced Thermoplastic Starch Composites", *Carbohydrate Polymers*, v. 62, pp. 19-24, 2005.

MANNHEIMER, W. A, "Microscopia dos Materiais – Uma Introdução". Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise. E-papers, 2002.

MONDRAGO´N, M.; ARROYO, K.; ROMERO-GARCIA, J.; "Biocomposites of Thermoplastic Starch with Surfactante", *Carbohydrate Polymers*, v. 74, pp. 201-208, 2008.

MYKHAYLYK, T. A. *et al.*, "Surface Energy of Ethylene-co-1-butene Copolymers Determined by Contact Angle Methods", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 260, pp. 234-239, 2003.

NIMMANPIPUG, P. *et al.*, "Molecular Funcionalization of Cold-Plasma-Treated Bombyx mori Silk", *Macromolecular Symposia*, v. 264, pp. 107-112, 2008.

PAIVA, J. M. F., TRINDADE, W. G., FROLLINI, E., “Compósitos de Matriz Termofixa Fenólica Reforçada com Fibras Vegetais”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Out / Dez , 1999.

POTHAN, L.A, OOMMEN, Z., THOMAS, S., “Dynamic Mechanical Analysis of Banana Fiber Reinforced Polyester Composites”, *Composites Science and Technology*, v. 63, pp. 283–293, 2003.

PRADELLA J. G. C., “Biopolímeros e Intermediarios Químicos”, Relatório Técnico nº 84396-205. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. SP, Brasil, p. 1-6, 2006.

PUTAUX, J.L., BÚLEON, A., CHANZY, H., “Network Formation in Dilute Amylose and Amylopectin Studied TEM”, *Macromolecules*, v. 33, pp. 6416-6422, 2000.

REIS, R. L., CUNHA, A. M., ALLAN, P. S. & BEVIS, M. J., “Soluble Starch and Composite Starch Bioactive Glass 45S5 Particles: Synthesis, Bioactivity, and Interaction with Rat Bone Marrow Cells”, *Adv. Polymer Technology*, v. 16, pp. 263, 1997.

RONQUI, C. L., JESUS, R.C., INNOCENTINI-MEI, L.H.I.,” Estudo para Estabelecimento das Melhores Condições de Processamento do PHB e de suas Blendas com Fibras Naturais à Base de Sisal”. Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, FEQ / UNICAMP, Brasil, 2005.

SAHEB, D. N. e JOG, J. P., “Natural Fiber Polymer Composites: A Review”, *Advances in Polymer Technology*, v. 18, n. 4, pp. 351-363, 1999.

SHIBATA, M., TAKACHIYO, K., OZAWA, K., YOSOMIYA, R., TAKEISHI, H., “Biodegradable Polyester Composites Reinforced with Short Abaca Fiber”. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, pp. 129-138, 2002.

SHOGREN, R. L., "Effect of Moisture on the Melting and Subsequent Physical Aging of Cornstarch", *Carbohydrate Polymers*, v. 19, pp. 83-93, 1992.

SIMÃO, R.A.; ANDRADE, C.T.; THIRÉ, R.M. DA S.M.; ACHETE, C.A., "Surface Modification of Maize Starch Films by Low-pressure Glow 1-butene Plasma", *Carbohydrate Polymers*, v.61, n.4, pp. 407-413, 2005a.

SIMÃO, R.A.; ACHETE, C.A., von MULLER, L., "Surface Modification of a – C:H(N) Thin Films by Plasma Treatment", *Microscopy & Microanalysis*, v.11, pp. 162-165, 2005b.

SIMÃO, R.A.; THIRÉ, R.M. DA S.M.; ANDRADE, C.T., "Effect of Aging on the Microstructure of Plasticized Cornstarch Films", *Polímeros*, v.15, n.2, pp. 130-133, 2005c.

SIMÃO, R.A.; da SILVA, M.L.V.J.; MARTINS, M.; THIRÉ, R.M.S.M.; ANDRADE, C.T., "Sulfur Hexafluoride Plasma Treatment to Enhance the Hydrophobicity of CVD Carbon Coatings Produced on Cornstarch Plasticized Films", *Macromolecular Simposia*, v.245-246, pp. 519-524, 2006.

SOUZA, R.C.R.; ANDRADE, C.T., "Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n.1, p. 24-30, 2000.

SOUZA, R. C. R., "Amidos Termoplásticos: Investigação do Processamento e das propriedades Físicas Resultantes da Incorporação de Alginato de Sódio". Tese de M.Sc., IMA/UFRJ, RJ, Brasil, 1999.

SOUZA, C. M. M., OLIVEIRA, M. M., "Como extrair a fibra de bananeira". Serviço brasileiro de respostas técnicas. Instituto de Tecnologia do Paraná, Paraná, Brasil. <http://www.sbirt.ibict.br> acessada em 23 de outubro de 2006.

SUANPOOT P., KUESENG K., ORTMANN S., KAUFMANN R., UMONGNO C., NIMMANPIPUG P., BOONYAWAN D., VILAITHONG T., "Surface Analysis of Hydrophobicity of Thai Silk Treated by SF₆ Plasma", Surface and Coatings Technology, v. 202, pp. 5543–5549, 2008.

THIRÉ, R. M. S. M., "Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a base de amido de milho com reduzida sensibilidade a água". Tese de D. Sc., PEMM/COPPE, RJ, Brasil, 2003.

THIRÉ, R. M. S. M., SIMÃO, R. A, ARAÚJO, P. J. G., ACHETE, C. A., ANDRADE, C. T., "Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido de Milho por Meio de Polimerização por Plasma", Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n. 1, p. 57-62, 2004.

TU, C-H., LIU Y-L., LEE K-R., LAI J-Y., "Hydrophilic Surface-Grafted Poly(tetrafluorethylene) Membranes Using in Pervaporation Dehydration Processes", Journal of Membrane Science, v. 274, pp. 47-55, 2006.

ULMAN, A., "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Corporate Research Laboratories, Rochester, New York, pp. 48-58, 1991.

VAN SOEST, J. J. G., "Starch Plastics: Structure-property Relationships. PhD Dissertation, P. and L. Press, Faculteit Scheikunde, Utrecht University, Wageningen, The Netherlands, 1996. *Apud*: Thiré, 2003.

VILANI, C., "Modificação superficial por plasma de rádio-frequência de membranas de poliuretano para pervaporação de misturas metanol/MTBE". Tese de D.Sc., PEMM/COPPE, RJ, Brasil, 2006.

VILPOUX O., AVEROUS L., " Starch based plastics", Technology, use and potentialities of Latin American starch tubers. Collection: Latin American

Starchy Tubers. Eds: Cereda M. P. et Vilpoux O., SP, Brazil. Book 3 (18) p.521-553, 2004.

YASUDA, H., "Glow discharge polymerisation", Journal of Polymer Science: Macromolecular Review, v. 16, pp. 199-293, 1981.

ZANINI, S., MASSINI P., MIETA, M., GRIMOLDI, E., RICCARDI, C., "Plasma Treatments of PET Meshes for Fuel-Water Separation Applications", Journal of Colloid and Interface Science, v. 322, pp. 566-571, 2008.

ZOU, J., LIU, C., ELIASSON, B., "Modification of Starch by Glow discharge Plasma", Carbohydrate Polymers, v. 55, pp. 23-26, 2004.

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

1. BASTOS, D.C.; SANTOS, A.E.F.; SILVA, MLVJ; SIMÃO, R.A., “Hydrophobic Corn Starch Films produced by Plasma Treatment”, *Ultramicroscopy*, v. 109, pp.1089–1093, 2009.

2. BASTOS, D.C.; SANTOS, A.E.F.; SIMÃO, R.A., 2008, “ Superhydrophobic Polymer Produced by SF6 Plasma Treatment”. In: CD de Resumos dos trabalhos apresentados – IRAP - 8th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil.

3. BASTOS, D.C.; SIMÃO, R.A.; SILVA, MLVJ, 2007, “Surface Modification of Plasticized Starch by SF6 Plasma Treatment” In: CD de Resumos dos trabalhos apresentados – SBMM - Congresso da Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, Búzios, Rio de Janeiro, Brasil.

4. BASTOS, D.C.; SIMÃO, R.A, 2007, “Compósitos de Amido Termoplástico Reforçados com Fibra de Bananeira”. Em: CD de Resumos dos trabalhos apresentados – ABPol - 9^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Campina Grande, Paraíba, Brasil.