



ESTUDO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO MODIFICADOS POR PLASMA DE SF₆, HMDSO E ACETILENO

Anastácia Evangelina da Fonsêca Santos

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
Setembro de 2011

ESTUDO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO MODIFICADOS POR
PLASMA DE SF₆, HMDSO E ACETILENO

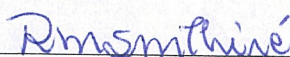
Anastácia Evangelina da Fonsêca Santos

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.

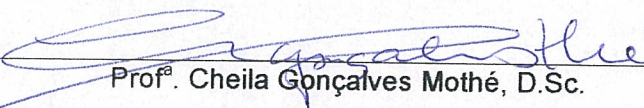
Examinada por:



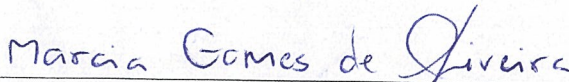
Prof.^a Renata Antoun Simão, D.Sc.



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



Prof.^a Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.



Dra. Márcia Gomes de Oliveira, D.Sc.



Dra. Cecília Vilani, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2011

Santos, Anastácia Evangelina da Fonsêca

Estudo de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Modificados por Plasma de SF₆, HMDSO e Acetileno/
Anastácia Evangelina da Fonsêca Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2011.

X, 98 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.

Referencias Bibliográficas: p. 85-98.

1. Filme de amido de milho. 2. Tratamento por plasma. 3. Microscopia de Força Atômica 4. Fibra de bananeira. I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Aos meus pais pelo incentivo e exemplo de determinação.
À minha família por todo carinho e base de minha sustentação.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pela saúde, força e discernimento dados e que, presente em todos os momentos em minha vida, renovou minhas forças para superar obstáculos e prosseguir na busca incessante dos meus objetivos.

O mais puro e sincero agradecimento à professora e orientadora Renata Antoun Simão pelo apoio, paciência, orientação, amizade sincera e, principalmente, pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À professora Rossana Mara da Silva M. Thiré, pela proveitosa contribuição dada na banca de qualificação.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais/PEMM pela infra-estrutura, aos coordenadores do doutorado e aos professores pelos conhecimentos e experiências profissionais transmitidas, contribuindo desta forma, para minha formação profissional.

Ao Heleno de Souza da Silva e Jackson Belmiro, técnicos e funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela ajuda incondicional e pela amizade sincera.

Ao CNPq pelo apoio financeiro sem o qual eu não teria desenvolvido este trabalho.

A AROTEC pela disponibilidade de fornecer o equipamento para realização da microscopia confocal.

A todos os colegas dos laboratórios do PEMM/COPPE pelos momentos de descontração, apoio e convivência diária que nos dá a base para o entendimento do ser humano e pelas dicas valiosas: Daniele Cruz, Bianca Pizzorno, Érico Dourado, Cristiane Xavier, Tatiana Pereira, Moema, Elizandra, Mariana, Suzana, Daniele, Maíra, Ana Paula, Mauro, Assef, Rodrigo...

Aos meus pais que representam o alicerce da minha vida, contribuindo na minha formação e personalidade proporcionando uma educação melhor da que lhes foi permitida.

As minhas irmãs, Gláucia, Georgia e Cláudia (in memoriam), que contribuíram diretamente para que eu chegasse até aqui.

Ao meu marido (Nilson) e meus filhos (Ana Beatriz e Matheus) por todo carinho e base de minha sustentação.

A todos que torcem por mim, pelo companheirismo, momentos de alegria e descontração e que, de alguma maneira contribuíram para que esse sonho se tornasse possível, os meus mais puros e sinceros agradecimentos.

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

ESTUDO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MILHO MODIFICADOS POR PLASMA DE SF₆, HMDSO E ACETILENO

Anastácia Evangelina da Fonsêca Santos

Setembro/2011

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Devido ao fato dos plásticos de amido ser hidrofílico dificultando sua utilização, o presente estudo teve como objetivo reduzir a hidrofilicidade dos filmes de amido de milho plastificados com glicerol e água com e sem reforço de fibra de bananeira obtido por evaporação de solvente por meio do tratamento por plasma com SF₆, HMDSO e C₂H₂. Com os resultados obtidos constatou-se que a microestrutura criada na superfície dos filmes por meio do tratamento por plasma juntamente com a mudança química superficial resultou em filmes hidrofóbicos. A morfologia da superfície e a alteração na composição química da superfície determinaram o ângulo de contato medido. Filmes tratados somente com SF₆ ou SF₆/HMDSO, apresentaram os maiores ângulos de contato devido à reticulação da superfície e incorporação de átomos de flúor. A microscopia confocal apresentou partículas com revestimento submicrométrica com rugosidade homogênea entre a matriz e o grânulo. Eles também apresentam os maiores módulos de elasticidade devido ao enrijecimento na superfície. Enquanto que para filmes reforçados com fibra de bananeira moída o tratamento com SF₆ não foi tão eficiente devido à formação de uma rede tridimensional formada por ligações de hidrogênio após a adição da fibra dificultando o ataque de espécies F⁻ e F^{*} na superfície dos filmes. O filme C₂H₂/SF₆ é o que apresenta o maior ângulo de contato e menor adesão pois o C₂H₂ polimeriza a superfície formando C:H enquanto que o SF₆ consegue fazer ligações cruzadas com o amido polimerizado.

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 BIODEGRADABLE FILMS FROM CORN STARCH MODIFIED BY PLASMA
OF SF₆, HMDSO AND ACETYLENE

Anastácia Evangelina da Fonsêca Santos

September/2011

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Because the plastic is hydrophilic starch making it difficult to use, this study aimed to reduce the hydrophilicity the films of cornstarch plasticized with glycerol and water with and without banana fiber reinforcement obtained by evaporation of solvent through plasma treatment with SF₆, HMDSO and C₂H₂. The results obtained showed that the microstructure of the films on the surface created through plasma treatment with changing surface chemistry resulted in hydrophobic films. The surface morphology and the change in surface composition determined the contact angle measured. The films treated only with SF₆ or SF₆/HMDSO, had the highest contact angle due to the crosslinking of the surface and incorporation of fluorine atoms. Confocal microscopy showed particles coated with sub-micrometer roughness between the matrix and homogeneous granules. They also have the highest modulus of elasticity due to surface stiffening. While for films reinforced with banana fiber ground treatment with SF₆ was not as efficient due to the formation of a three-dimensional network formed by hydrogen bonds after the addition of fiber hindering the attack of species F⁻ and F^{*} on the surface of the films. The film C₂H₂/SF₆ is which has the highest contact angle and lower adherence because the C₂H₂ surface polymerizes forming C:H while the SF₆ can crosslink with starch polymerized.

INDICE

Capítulo 1. INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 O Amido.....	5
2.1.1 Propriedades do Amido.....	7
2.1.2 Aplicações do Amido.....	9
2.2 Fibras Vegetais.....	11
2.3 Tratamento de Superfícies por Plasma.....	17
2.3.1 Ativação e Funcionalização.....	17
2.3.2 Polimerização por Plasma.....	17
2.3.3 Plasma: SF ₆ , HMDSO e Acetileno.....	21
2.4 Ângulo de Contato.....	26
2.5 Análise de Superfície - Microscopia de Força Atômica (AFM).....	30
2.5.1 Curva de Força por Distância.....	38
2.6 Microscopia Confocal de Varredura Laser.....	40
Capítulo 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	43
3.1 Preparação dos filmes de amido termoplástico por evaporação de solvente (casting).....	43
3.2 Tratamento por plasma de SF ₆ , HMDSO e Acetileno.....	44
3.3 Medidas de Ângulo de Contato.....	47
3.4 Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM).....	48
3.5 Microscopia Confocal de Varredura Laser.....	50
3.6 Análise de Espectrometria de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).....	50
Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Tratamento por plasma utilizando SF ₆ e HMDSO.....	51
4.1.1 Ângulo de contato e cinética de molhabilidade.....	51
4.1.2 Microscopia confocal de varredura laser.....	53
4.1.3 Caracterização microscópica por AFM.....	57
4.1.4 Curva de força por distância	60
4.1.5 Análise de espectrometria de fotoelétrons de raios-X (XPS).....	62

4.2 Filmes de amido modificado por plasma de SF ₆ e C ₂ H ₂	64
4.2.1 Ângulo de contato e cinética de molhabilidade.....	64
4.2.2 Caracterização microscópica por AFM.....	69
4.2.3 Curva de força por distância	71
4.3 Tratamento por plasma em filmes de amido com 10% de fibra de bananeira utilizando SF ₆ e C ₂ H ₂	72
4.3.1 Ângulo de contato e cinética de molhabilidade.....	72
4.3.2 Caracterização microscópica por AFM.....	76
4.3.3 Curva de força por distância.....	78
 Capítulo 5. CONCLUSÕES e SUGESTÕES.....	81
5.1 Conclusões.....	81
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	83
 Capítulo 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

Capítulo 1. Introdução

Milhões de toneladas de polímeros são produzidos anualmente em todo mundo e seu consumo e produção continuam aumentando a cada ano. As embalagens plásticas convencionais são formadas por macromoléculas derivadas do petróleo, uma fonte não renovável. Os polímeros termoplásticos sintéticos são empregados em várias aplicações tais como: embalagens alimentícias, embalagens na agricultura e até mesmo na medicina, como por exemplo, em bolsas de sangue e soro fisiológico. O aumento da produção desses polímeros apresenta sérios problemas ambientais após o seu descarte, pois são hidrofóbicos e inertes ao ataque imediato de microorganismos e, com isso esses materiais apresentam um longo tempo de vida útil. (SOUZA e ANDRADE, 2000).

Uma das soluções encontradas para resolver a difícil questão da poluição do meio ambiente causada pelo aumento da fração de rejeitos sólidos, que saturam os aterros sanitários e causam poluição aquática e terrestre, foi a reciclagem dos materiais poliméricos. Contudo, a reciclagem apresenta a desvantagem da limitação da reutilização do material descartado. Apenas certa quantidade deve ser misturada com polímeros virgens e o reaproveitamento repetitivo acarreta na perda de propriedades. Além disso, é preciso salientar também que existe a impossibilidade de se usar embalagens recicladas para alimentos e embalagens farmacêuticas, confeccionadas basicamente a partir de polímeros convencionais (MALI *et al.*, 2010; ABURTO *et al.*, 1997).

A utilização de polímeros biodegradáveis pode ser considerada a melhor alternativa para o meio ambiente, ao menos em parte, e tem incentivado pesquisas para sintetizar polímeros que possam retornar ao seu ciclo de vida biológico após serem usados (SCOTT, 2000; OKADA, 2002; MALI *et al.*, 2010). Os polímeros biodegradáveis são definidos como plásticos cuja degradação é feita por microorganismos, como bactérias, fungos ou algas. Alguns exemplos de polímeros biodegradáveis são: álcool polivinílico, polilactatos e polihidroxibutirato (DEBIAGE *et al.*, 2010).

Nos anos 70, começou-se a utilizar a adição do amido a matrizes poliméricas sintéticas como alternativa mais viável, devido principalmente à quantidade produzida mundialmente e ao custo reduzido em relação aos demais para obtenção de plásticos

mais facilmente biodegradáveis (VAN SOEST *et al.*, 1996a, SOUZA e ANDRADE, 2000). Os plásticos biodegradáveis à base de amido são utilizados em itens descartáveis (MARTINS *et al.*, 1997), desta forma, é muito importante o conhecimento de suas propriedades e seu comportamento durante o processamento.

Os polímeros biodegradáveis a base de amido tornaram-se materiais de grande interesse tecnológico, por exemplo, como materiais de embalagens ecológicas. O amido é um carboidrato de reserva do reino vegetal, biossintetizado e estocado pelas plantas na forma de pequenos grânulos semicristalinos insolúveis em água a temperatura ambiente. O amido consiste de uma mistura de dois polissacarídeos, a amilose, molécula essencialmente linear, e de amilopectina, com estrutura altamente ramificada, ambas contendo apenas unidades de α -D-glicose (BULÉON *et al.*, 1998; RINDLAV-WESTLING e GATENHOLM, 2003; SHOGREN, 2007). Contudo, existe uma séria limitação para a utilização de amido como material plástico, devido ao seu caráter hidrofílico. Os filmes de amido absorvem água facilmente e incham, apresentando propriedades mecânicas baixas, propriedades de barreira ao oxigênio, além das mudanças estruturais do material que ocorrem com o tempo denominado de envelhecimento físico (SHOGREN, 1992; RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998; HULLEMAN *et al.*, 1999). Para isso, necessitam de tratamentos especiais, como modificação superficial por plasma, adição de fibras, plastificantes e outros aditivos, para assim se tornarem resistentes à tração, flexibilidade e ao contato com a água.

A deposição de filmes finos pela polimerização por plasma oferece diversas vantagens sobre as técnicas de revestimentos convencionais. O processo pode ocorrer numa única etapa de reação, geralmente a boa adesão entre o filme e o substrato é alcançada, a deposição do filme é bastante uniforme sobre toda a superfície e são evitados problemas com solventes residuais (SARMADI *et al.*, 1995; ZANINI *et al.*, 2008). A tecnologia do plasma tem se tornado um processo industrial importante, usado para alterar propriedades químicas e físicas de superfícies poliméricas sem afetar suas propriedades de base. Esse processo, também conhecido como polimerização por plasma frio (YASUDA, 1981), é um tipo específico de plasma químico e consiste de reações complexas entre espécies carregadas e neutras geradas no plasma e entre espécies na superfície (YASUDA, 1981, CHAN *et al.*, 1996; SHI, 1996). Alguns hidrocarbonetos como, metano, eteno e acetileno são muito usados na geração de filmes

de carbono amorfo hidrogenado polimerizados por plasma (a-C:H) por apresentarem boa impermeabilidade. Alguns monômeros contendo flúor também são utilizados para introduzir átomos de flúor na superfície do polímero a fim de produzir materiais hidrofóbicos (CHAN *et al.*, 1996; ZANINI *et al.*, 2008). Tanto filmes de carbono amorfo como filmes tratados por plasma de hexafluoreto de enxofre (SF₆) têm sido preparados em nosso grupo com o objetivo de tornar filmes de amido termoplástico menos suscetíveis a ação da água (BASTOS *et al.*, 2009) e, em ambos os casos, obtém-se filmes com hidrofobicidade alta.

Nos últimos anos, as fibras naturais utilizadas como reforço em materiais compósitos têm recebido bastante atenção por apresentarem propriedades biodegradáveis. Além disso, as fibras tem como vantagem: baixo peso, não são abrasivas, são atóxicas, abundantes na natureza, pelo baixo custo e são renováveis. Diversas fibras naturais apresentam interesse comercial tais como: linho, bambu, sisal, rami, cânhamo, juta, fibras de madeira, algodão, banana, côco e outros. Uma série de trabalhos de pesquisa têm sido realizado em todo o mundo sobre o uso de fibras naturais como material de reforço para a preparação de vários tipos de compósitos. No entanto, a falta da boa adesão interfacial, baixo ponto de fusão e baixa resistência a umidade torna seu uso menos atrativo. Pré-tratamentos da fibra natural podem limpar a superfície da fibra, modificar quimicamente sua superfície, parar o processo de absorção de umidade e aumentar a rugosidade da superfície. Os melhores métodos para modificação da superfície de fibras naturais são a copolimerização por enxertia e o tratamento por plasma (KALIA *et al.*, 2009).

O principal objetivo dos tratamentos por plasma é modificar a estrutura química e física de sua camada superficial, mas sem influenciar as suas propriedades mecânicas de base. O reforço da adesão entre a matriz polimérica e as fibras tratadas por plasma é causado por ambas as modificações físicas e químicas. A alteração física está na rugosidade da superfície da fibra pelo efeito de pulverização catódica (*sputtering*), produzindo um alargamento da área de contato que aumenta o atrito entre a fibra e a matriz polimérica. A modificação química é o aumento da concentração de grupos funcionais na superfície da fibra e, portanto, causa um grande número de ligações químicas formadas entre a fibra e a matriz polimérica (VAN OOIJ *et al.*, 1999).

Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo aprofundar os conhecimentos do grupo no estudo das modificações superficiais e o desempenho hidrofóbico atingido por filmes de amido termoplástico, com e sem reforço de fibra de bananeira, utilizando diferentes tratamentos de plasma. Para tanto, foram utilizados diferentes gases como precursores no tratamento por plasma: hexametildissiloxano (HMDSO), hexafluoreto de enxofre (SF_6) e acetileno (C_2H_2). Foram realizados tratamentos com apenas um gás e também tratamentos em que houve a deposição de dois gases subsequentes.

Esses tratamentos foram comparados e avaliados em função da possível utilização desses filmes biodegradáveis como materiais descartáveis (palito de dente, copos, filmes de embalagens, etc). As técnicas empregadas para entender as causas de uma significativa redução na hidrofobicidade dos filmes quando tratados por plasma de SF_6 , HMDSO e acetileno foram: Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Confocal de Varredura a Laser, Ângulo de Contato, Curvas de Forças versus Distância obtidas por AFM.

Capítulo 2. Revisão da Literatura

2.1 O AMIDO

O amido é um carboidrato de reserva do reino vegetal, biossintetizado e estocado pelas plantas na forma de pequenos grânulos, de tamanhos variáveis, semicristalinos, insolúveis em água a temperatura ambiente. Os grãos de amido podem ser isolados de raízes, folhas, tubérculos, sementes, frutos e pólen, porém, as principais fontes comerciais são milho, batata, arroz, trigo, mandioca, aveia, ervilha, cevada, etc. O amido pode apresentar propriedades diferentes dependendo de sua origem tais como: forma, tamanho, composição, distribuição e cristalização dos grânulos (BULÉON *et al.*, 1998, ANGELLIER *et al.*, 2006, KURAKAKE *et al.*, 2009).

O amido é constituído de duas macromoléculas principais: a amilopectina, que é uma molécula altamente ramificada, e a amilose, que é uma molécula essencialmente linear. Ambas contendo apenas unidades de α -D-glicose, o peso molecular da amilose é em torno de 10^5 a 10^6 enquanto que o peso molecular da amilopectina é em torno de 10^7 - 10^9 (BULÉON *et al.*, 1998; SOUZA e ANDRADE, 2000; RINDLAV-WESTLING e GATENHOLM, 2003). O amido nativo ocorre de forma discreta e grânulos microscópicos parcialmente cristalinos são mantidos juntos por uma extensa cadeia micelar de moléculas associadas. A estrutura semicristalina dos amidos nativos é atribuída a curtas frações de cadeia de amilopectina organizada como dupla hélice e envolvida em pequenos cristais (ANGELLIER *et al.*, 2006). O grau de cristalinidade dos amidos nativos varia na faixa de 20 a 45% (VAN SOEST, 1996). Os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, o que indica certo grau de organização molecular.

A amilopectina é altamente ramificada composta por centenas de resíduos α -D-glicopiranosídicos unidos por ligações do tipo (1 $\rightarrow$ 4) e contendo 5-6% de ligações do tipo α -(1 $\rightarrow$ 6) nos pontos de ramificação, que ocorrem a cada 25-30 unidades de glicose (BULÉON *et al.*, 1998; VAN SOEST, 1996). Os segmentos lineares das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por pontes de hidrogênio entre grupamentos hidroxila e agregam-se em regiões semicristalinas. São elas que dão

origem às regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina (NISHINO *et al.*, 1999; BARNI *et al.*, 2005). O amido de milho contém de 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina e essa razão varia com a fonte botânica do amido. Quando o amido de milho contém um alto teor de amilose (50-70%) é denominado de *amilomaize* (SHOGREN e JASBERG, 1994). Existem ainda outras espécies de plantas mutantes que produzem amido com alto teor de amilopectina, como é o caso do amido ceroso chamado de *waxy maize*. Assim, dependendo da origem do amido, as diferenças na quantidade de amilose e amilopectina, suas estruturas e distribuição, resultam em diferentes propriedades físico-químicas (BULÉON *et al.*, 1998, KURAKAKE *et al.*, 2009).

Outros componentes menores estão associados ao amido e dividem-se em três categorias. A quantidade desses componentes no amido depende da composição da planta e do método de extração e purificação.

1. Materiais particulados, compostos principalmente por fragmentos de parede celular;
2. Componentes superficiais que são removidos durante o procedimento de extração. Os principais constituintes são: proteínas, enzimas, aminoácidos e ácidos nucleicos;
3. Componentes internos. Os lipídeos representam a fração mais importante associada ao grânulo de amido, nos amidos de trigo e milho sua quantidade chega até 1,2 e 0,8%, respectivamente (BULÉON *et al.*, 1998).

O tamanho e a forma dos grânulos de amido são característicos da planta de origem. As formas encontradas para o amido são redonda, oval, truncada, poligonal e cilíndrica. Por meio da técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV), Mali *et al.* (2004), observaram as diferenças entre o tamanho e a forma do grânulo de amido oriundo de diferentes fontes. No interior do seu grão, o amido apresenta elevado grau de organização supramolecular. Em microscópio de luz polarizada, observa-se a cruz de Malta (cruz escura) característica da birrefringência do material, indicando que os grãos de amido podem ser considerados como esferocristais distorcidos. (BULÉON *et al.*, 1998; BAKER *et al.*, 2001).

2.1.1 Propriedades do Amido

As propriedades do amido podem ser drasticamente modificadas por alguns fenômenos tais como a gelatinização, fusão, gelificação e retrogradação que estão relacionadas diretamente ao seu processamento.

A **gelatinização** é o processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica. É portanto, definida como o colapso das ordenações moleculares dentro do grão de amido com mudanças irreversíveis nas propriedades tais como: inchamento do grão, fusão cristalina, solubilização do amido e desenvolvimento de viscosidade (VAN SOEST, 1996; DORRER e RÜHE, 2006; NOSONOVSKY e BHUSHAN, 2008a; 2008b). Com excesso de água e temperatura os grânulos do amido absorvem água e incham até o rompimento dos grânulos. A ordem molecular é destruída irreversivelmente. A temperatura em que ocorre esse tipo de transformação é chamada de temperatura de gelatinização, T(G). A temperatura de gelatinização depende, entre outros fatores, do tipo e da concentração do amido, do teor de umidade e da taxa de cisalhamento durante o aquecimento. Se o amido for aquecido na presença de pequena quantidade de água, o rompimento de seus grânulos é conhecido como **fusão** (VAN SOEST, 1996; SOUZA e ANDRADE, 2000). O amido gelatinizado é mais facilmente biodegradável, pois contém cerca de 70% em massa de amilose, a qual possui dois importantes grupos funcionais: os grupos OH, suscetíveis de reação de substituição e a ligação C-O-C, que possibilita a ruptura de cada cadeia e pode sofrer degradação (HUANG *et al.*, 1990).

Segundo SOUZA e ANDRADE (2000), o processo de gelatinização do amido de milho mostra que seus grânulos sofrem inchamento e se rompem em presença de água superior a 40% e, que quando o teor de água é menor a temperatura deve ser maior para conseguir romper os grânulos. Os grânulos de amido se fundem quando misturados a pequenas quantidades de água. Esse processo ocorre primeiro pelo inchamento dos grãos, seguido da **fusão** dos domínios cristalinos e estruturas helicoidais, ocorre assim, a perda de ordenação de curto alcance (SOUZA, 1999). Assim, a fusão ocorre a uma temperatura superior à temperatura de gelatinização.

O processo de **gelificação** do amido ocorre durante o resfriamento de suspensões quentes (gelatinizadas) e com altas concentrações de amido. A pasta viscoelástica que

antes era transparente agora se transforma num gel opaco, com aumento de turbidez, viscosidade e rigidez. A gelificação do amido está associada à formação de uma rede tridimensional intermolecular constituída principalmente por moléculas de amilose. Além das moléculas de amilose, a estrutura da pasta gelificada (termossensível) é reforçada também por grânulos inchados gelatinizados chamados de fantasmas que contêm principalmente amilopectina. O amido passa por etapas de gelificação na qual, inicialmente, acontece a gelificação da amilose solubilizada, ocorrendo uma separação de fases; ocorre então uma cristalização mais lenta, provavelmente na fase rica em polímeros. 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; MORRIS, 1990).

Quando o amido gelatinizado é armazenado e resfriado, ele pode sofrer um fenômeno chamado **retrogradação**. 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. Esta reassociação culmina com a formação de hélices duplas ou simples, resultando no entrelaçamento ou formação de zonas de junção entre as moléculas, gelificação e cristalização de agregados de estrutura helicoidais resultantes. O aumento gradual no teor de cristalinidade com o tempo vem acompanhado por mudanças no comportamento mecânico tais como aumento do módulo de tração, aumento da tensão máxima de ruptura e uma considerável diminuição do alongamento máximo do material (SHOGREN 1992; VAN SOEST *et al*, 1996b; FORSSELL *et al.*, 1999).

A retrogradação da amilose e da amilopectina ocorre 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). No caso da amilose, a gelificação e retrogradação são rápidas enquanto que para a amilopectina, a retrogradação é lenta e depende da concentração de amido e temperatura de armazenagem (VAN SOEST, 1996).

As propriedades do amido termoplástico dependem do tipo e da concentração dos plastificantes utilizados, tais como: água, glicerol, sorbitol dentre outros. A adição do

plastificante ao amido aliado a um processo termo-mecânico torna o amido um verdadeiro termoplástico. Isto porque o plastificante diminui as interações entre os segmentos de cadeia e reduz a energia total envolvida nestas interações. Este polímero perde sua estrutura granular semicristalina e adquire o comportamento semelhante ao de um termoplástico fundido, podendo até ser utilizado em equipamentos de injeção, extrusão e sopro (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997; GAUDIN *et al.*, 1999).

As modificações nas propriedades do amido ocorrem em função do tempo e podem ser observadas ainda durante a armazenagem quando a umidade relativa do ar e a temperatura são controladas (FORSSELL *et al.*, 1999). Ocorrem mudanças nas propriedades mecânicas e de barreira devido ao envelhecimento físico com o tempo e à retrogradação causados por mudanças no teor de água da umidade durante armazenagem ou durante seu uso (VAN SOEST, 1996).

2.1.2 Aplicações do Amido

Dentre os polímeros naturais o amido é considerado um dos mais promissores para diferentes aplicações devido a sua grande abundância na natureza, desempenho e preço. Embora a maior aplicação do amido seja na indústria alimentícia, existem pesquisas em diversas aplicações tais como na área de biopolímeros, filmes com propriedade de barreira e filmes comestíveis (AVEROUS *et al.*, 2001; ANGELLIER *et al.*, 2006). Nos anos 70, os grãos de amido eram incorporados como carga particulada em plásticos convencionais. Anos mais tarde, o amido começou a ser utilizado como matriz em blendas contendo diferentes polímeros sintéticos. O amido termoplástico combinado com álcool vinílico e com poliésteres alifáticos tornou o material com boas propriedades mecânicas, baixa sensibilidade à umidade e boa cinética de biodegradação. Esse material foi produzido em escala industrial visando aplicações em espumas e filmes (BASTIOLI, 1998). Esses materiais plásticos não são completamente biodegradáveis, assim, apenas o amido é digerido pelos fungos e bactérias ficando o polímero sintético remanescente, o que constitui uma fonte de poluição para o meio ambiente (RINDLAV *et al.*, 1997; SHOGREN, 1992). O amido apesar de não ser um termoplástico verdadeiro, ele pode ser convertido em uma fase polimérica contínua misturando água suficiente ou plastificante não aquoso o que o torna extremamente hidrofílico inviabilizando seu uso. Por outro lado, ele pode ser processado em misturas com fibras naturais usando tecnologia já existente

desenvolvida para produção de plásticos sintéticos, representando assim menor investimento (ANGELLIER *et al.*, 2006) e pode resultar em plásticos 100% biodegradáveis e compostáveis.

Uma das vantagens do uso de filmes de amido é que podem ser utilizados em embalagens onde se pode aproveitar a excelente propriedade de barreira ao oxigênio. A permeabilidade de oxigênio segundo FORSSEL *et al.* (2002), foi avaliada variando-se o teor de água e glicerol por meio de evaporação de solvente (*casting*). O teor de glicerol utilizado foi de 0, 10, 20 e 30%, enquanto que o teor de água variou de 8% a 36%. Os filmes com maior teor de água apresentaram queda na propriedade de barreira, isso ocorreu devido à maior mobilidade das cadeias poliméricas que facilita o transporte do gás. Foi avaliada também a permeabilidade de outros gases como gás carbônico (CO₂) e nitrogênio (N₂) em filmes de amido de batata, arroz e trigo. Foi observado que a difusão desses gases aumentou com o aumento da temperatura e teor de água (ARVANITOYANNIS *et al.*, 1996).

Filmes de amido podem ser produzidos por evaporação de solvente (*casting*) ou por processo de extrusão utilizando-se diferentes tipos de plastificantes (RINDLAV-WESTLING, STANDING e GATENHOLM, 2002; RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998; VAN SOEST *et al.*, 1996b). O processo de formação do filme é importante para a cristalinidade e estrutura do filme. Estudos anteriores mostraram que processos lentos no qual filmes obtido por evaporação de solvente são secos e em seguida expostos a ambientes com alta umidade do ar, promovem a cristalização do amido polimérico e afetam a separação de fase (RINDLAV-WESTLING, STANDING e GATENHOLM, 2002).

Os filmes de amido são sensíveis à umidade, ou seja, são hidrofílicos devido à presença dos grupamentos hidroxilas na molécula do polissacarídeo que ocasionam mudança na estabilidade, nas propriedades mecânicas e de barreira. Uma alternativa para superar isso é submeter à superfície dos filmes a aplicação de uma fina camada protetora, depositada por meio de polimerização por plasma (ANDRADE *et al.*, 2005). A deposição do filme fino por meio de plasma apresenta muitas vantagens em relação às técnicas de recobrimento convencionais. O processo pode ocorrer numa única etapa reacional, na qual se obtém uma boa adesão entre o filme e o substrato. A deposição do filme é uniforme em toda a superfície e não gera resíduo. Num recobrimento com a-C:H,

observa-se uma melhora nas propriedades de superfície tais como micro-dureza, índice de refração óptico e resistência à água (YASUDA, 1981; SARMADI *et al.*, 1995; SOUZA e ANDRADE, 2000; ZANINI *et al.*, 2008).

2.2 Fibras Vegetais

As fibras vegetais foram utilizadas em todas as épocas e culturas para diversas atividades. Atualmente, as fibras vegetais possuem diversas aplicações industriais e comerciais tais como: construção civil, cosméticos, vestuário, saúde humana e animal, indústria automobilística e outros que surgem a partir de novas pesquisas. A utilização das fibras vegetais se mostra cada vez mais atual como alternativa sustentável e economicamente viável em diversas áreas das atividades humanas.

As fibras são tecidos estruturais das plantas formadas 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 com grau de polimerização da ordem de 25.000, e estão aglomeradas por hemicelulose amorfa com grau de polimerização entre 50 e 200. As diversas células que compõem a fibra ou macrofibra encontram-se aglomeradas pela lamela intercelular, composta por hemicelulose, pectina e, principalmente lignina (JÚNIOR, 2000).

As fibras vegetais apresentam vantagens tais como: conservação de energia, baixa densidade, grande abundância, são biodegradáveis, não são abrasivas, apresentam baixo custo e compósitos reforçados com fibras naturais podem apresentar propriedades comparáveis às de compósitos reforçados com fibras sintéticas. Além do que, todos os equipamentos utilizados na produção de termoplástico podem ser utilizados na produção de biopolímeros à base de amido o que minimiza a diminuição dos custos em equipamentos. Entretanto, a grande desvantagem que podem apresentar é a incompatibilidade com matrizes poliméricas hidrofóbicas. Estes compósitos podem apresentar tendência de formar agregados durante o processamento devido à baixa resistência à umidade, reduzindo seu potencial de uso (SAHEB e JOG, 1999).

A bananeira pertence à família da *Musacea* e sua fibra é retirada do pseudocaule que equivale a seu tronco. O corte do pseudocaule é uma prática adotada no cultivo da

banana (após colheita do fruto) para dar espaço ao crescimento das bananeiras filhotes. É possível extrair vários tipos de fibras a partir do pseudocaule cada uma com sua característica. O pseudocaule é constituído por três camadas: capa (externa), seda (interna) e renda (intermediária). A camada externa é mais grossa sendo utilizada em trabalhos que exijam resistência do material. A interna é a mais fina, indicada para acabamentos de peças. A camada intermediária é ideal para ornamentar (SOUZA e OLIVEIRA, 2009).

Bastos (2010) mostrou resultados preliminares sobre a preparação de compósitos biodegradáveis, via extrusão, a partir de diferentes quantidades de amido de milho e fibra de bananeira mantendo-se a quantidade de plastificante (glicerol e água) constante. Os corpos de prova já extrusados, sofreram um tratamento por plasma com SF₆ por um período de tempo de 20 minutos, a fim de tentar modificar sua superfície tornando-a hidrofóbica. A redução do diâmetro das fibras presente nos compósitos possibilitou uma maior adesão fibra/matriz e melhorou as propriedades mecânicas. O tempo de tratamento por plasma com SF₆ e a tensão de autopolarização utilizada ($V_b = -100V$) não foram ideais para tornar a superfície do compósito hidrofóbica. Isto porque as interações amido/fibra mobilizam sítios anteriormente ocupados por moléculas de água dificultando o ataque de espécies F⁻ e F^{*} presentes no plasma formando uma rede tridimensional entre os diferentes carboidratos através de ligações de hidrogênio. O melhor resultado nas propriedades mecânicas ocorreu com a concentração de fibra a 10% e foi atribuída a maior adesão fibra/matriz em função da redução do diâmetro.

Guimarães *et al.* (2006) apresentaram resultados preliminares de compósitos biodegradáveis a partir do amido de milho, fibra de bananeira e glicerina bruta, advinda do processo da fabricação do biodiesel. Foi observado por meio de testes preliminares, que o compósito apresentou maior homogeneidade facilitando a interação com as fibras e que por isso, apresentou propriedades melhores do que os produzidos com glicerol comercial devido à alcalinidade residual da glicerina bruta.

Debiagi *et al.* (2010) mostraram resultados sobre a preparação de compósitos biodegradáveis expandidos produzidos via extrusão, a partir da mistura de amido de mandioca, glicerol (plastificante) e dois tipos de fibras vegetais variando seus teores: fibras de cana-de-açúcar e da casca de aveia. A adição das fibras não afetou

significativamente o índice de expansão, a densidade e o índice de absorção de água, porém, diminuiu o índice de solubilidade em água dos materiais, o que é uma vantagem, favorecendo a utilização das fibras no reforço dos compósitos.

Carvalho *et al.* (2003) realizaram estudos sobre amido termoplástico composto por amido de milho convencional e glicerol reforçado com fibra de celulose de madeira. Os resultados mostraram que o aumento no teor de glicerol reduz a degradação do amido enquanto que um aumento no teor de fibra leva ao seu aumento. As mudanças nos perfis cromatográficos foram mais acentuadas na fração de alto peso molecular, correspondente a amilopectina. O índice de polidispersão da matriz foi menor do que a do amido nativo, devido à quebra seletiva de grandes moléculas de amilopectina como resultado da fragmentação induzida por cisalhamento.

A fim de melhorar as propriedades mecânicas do amido termoplástico Curvelo *et al.* (2001) utilizaram fibra de celulose de *Eucalyptus urograndis* como reforço. Os compósitos foram preparados com amido de milho regular plastificado com glicerina e reforçados com fibras curtas de celulose branqueada (16% p/p). O compósito mostrou um aumento de 100% na resistência à tração e um aumento de mais de 50% no módulo de elasticidade em relação ao amido termoplástico não-reforçado. Os resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC) indicaram uma interação entre a fibra e a glicerina, causando uma redução na temperatura de transição vítrea da matriz do compósito e uma redução de absorção de água dos compósitos em comparação com a matriz pura. A microscopia eletrônica de varredura revelou uma boa adesão entre a fibra e a matriz. Os resultados obtidos mostram claramente vantagens na utilização do amido termoplástico reforçado com fibra de celulose, um material barato e abundante na natureza.

Mali *et al.* (2010) mostraram resultados de espumas biodegradáveis feitas com amido de mandioca, fibra de cana-de-açúcar e álcool polivinílico (PVA) obtidas por extrusão. O objetivo foi avaliar os efeitos nas diferentes proporções desses três componentes nas propriedades da espuma, bem como a relação entre suas propriedades e a microestrutura da espuma. A adição de PVA em altas concentrações (40%) aumentou o índice de expansão e levou a uma redução significativa na absorção de água da espuma de amido, aumentando em geral as propriedades da espuma. A adição de fibra

em baixa concentração melhorou a resistência à água, mas em altas concentrações (40%) levou a uma espuma densa e com aspecto de amarelado. As propriedades mecânicas das espumas foram afetadas pela umidade relativa de estocagem e formulação da espuma. Em geral, quando a umidade relativa aumenta, a resistência da espuma diminui. Em alta umidade relativa (90%), a adição de fibras em altas concentrações resultou num efeito de reforço nas espumas, melhorando sua resistência a compressão.

Di Franco *et al.* (2004) estudaram a suscetibilidade da policaprolactona/amido (PCL/S) e blendas de policaprolactona reforçada com fibra de sisal/amido (SF-PCL/S) e foi avaliada em diferentes ambientes degradantes. Os compósitos e a matriz preenchida mostraram estabilidade hidrolítica com pH=7,2 e duas temperatura diferentes (25 e 40°C). No maior teor de fibra, os compósitos tornaram-se mais hidroliticamente estáveis provavelmente devido à presença de uma rede física fibra/fibra. O ataque microbiano em meio biótico aquoso foi evidenciado pela presença de um biofilme, especialmente na superfície da fibra. Quando enterrados no solo, PCL/S e 15% de SF-PCL/S foram degradadas em cerca de 50% da massa inicial. O padrão de perda de peso apresentado pelos compósitos foi associado com a forte presença de interações de fibra/fibra e fibra/matriz que estão ausentes na matriz pura.

Pasquini *et al.* (2010) mostraram resultados de estudos sobre bagaço de mandioca, um subproduto da industrialização do amido de mandioca composto por (17,5% em peso) de fibras de celulose e (82% em peso) de amido residual. Essa composição sugere a possibilidade do uso do bagaço da mandioca para preparar nanocristais de amido e *whiskers* de celulose. Os resultados mostraram que a alta razão de aspecto dos *whiskers* de celulose foi obtida com sucesso. A capacidade de reforço dos *whiskers* de celulose extraídos do bagaço da mandioca foi investigada usando uma matriz de borracha natural. Elevadas propriedades mecânicas foram observadas a partir de análise dinâmico-mecânica.

Mali *et al.* (2005), mostraram resultados sobre o efeito de plastificantes (glicerol, sorbitol e mistura 1:1 de glicerol e sorbitol) nas características de absorção de umidade de filmes de amido de mandioca. Foram investigados três níveis de concentração de plastificante (0; 20 e 40g/100g de amido). A afinidade da água nos filmes de amido de

mandioca foi afetada pela hidrofiliçidade do plastificante e sua concentração. Filmes plastificados com glicerol, em todas as condições de umidade relativa, adsorveram mais umidade com maior taxa de adsorção inicial e, filmes com maior teor de plastificante apresentaram maior teor de umidade de equilíbrio. As propriedades mecânicas foram afetadas pelo efeito do plastificante, incluindo água adsorvida, resultando em maiores tensões e valores de módulo de Young's para os filmes de amido. Em todos os casos, o glicerol exerceu uma plastificação mais eficaz.

Compósitos de filmes foram preparados por Kumar e Singh, (2008) a partir de dispersões aquosas de amido com celulose microcristalina usando como plastificante o glicerol e irradiado sob luz ultravioleta (UV) usando benzoato de sódio como foto-sensibilizador. A foto-reticulação foi caracterizada através da medição de absorção de água sob umidade relativa de 100%, o grau de intumescimento e fração de gel em dimetilsulfóxido (DMSO) sobre tempo e irradiação. A introdução da celulose e foto-irradiação foi realizada para diminuir a absorção de água, inchamento em DMSO e aumentar a fração de gel. Com aumento da quantidade de celulose e tempo de foto-irradiação, os módulos de elasticidade e resistência foram melhorados. A combinação de reforço de celulose e foto-reticulação da matriz melhorou as propriedades físicas e mecânicas.

Mondragón *et al.* (2008) preparam filmes de amido termoplástico através da técnica de evaporação de solvente (*casting*). Microfibrilas das fibras extraídas da casca de sabugo de milho foram adicionadas como agente de reforço e monoestearato de glicerina (GMS) como surfactante. A calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-X mostrou a formação de complexos de amilose-GMS. Em comparação com filmes sem GMS, os filmes com GMS apresentaram reduções significativas na absorção à água e um aumento na resistência à tração. As propriedades mecânicas podem ainda ser melhoradas por meio da formação de complexos de amilose-GMS que aumentam a cristalinidade e cujos grupos polares parecem interagir com os grupos hidroxila da celulose. Tendências de retrogradação dos filmes de TPS também foram alteradas por esse fenômeno pois, as fibras microfibriladas e complexos de amilose-GMS diminuem a mobilidade da amilopectina competindo com a retrogradação da amilose.

Ma *et al.* (2005) apresentaram resultados sobre o amido termoplástico (TPS) preparado com uréia e formamida como plastificante misto e matriz de fibra natural. Micrografias mostraram uma boa dispersão e adesão entre a fibra e a matriz. Estudos mostraram a dependência das propriedades mecânicas dos TPS reforçados com fibras e água e demonstraram que, com o aumento do teor de fibra de 0 a 20%, a resistência a tração inicial foi triplicada até 15,16 MPa, enquanto que a elongação foi reduzida de 105 para 19%. O efeito do reforço foi enfraquecido gradualmente com o aumento no teor de água, mas com alto teor de água (> 30%) tanto a fibra como o teor de água não tiveram efeito sobre a resistência à tração. A estabilidade térmica e a resistência à água do TPS reforçado por fibras foram melhoradas. Os difratogramas de raios-X mostraram que a matriz restringiu a retrogradação do amido quando o teor de fibra foi abaixo de 20%.

Shibata *et al.* (2002) estudaram a biodegradabilidade de compósitos de PHBV reforçados com fibra de banana abacá e compósitos com fibras de vidro. As propriedades mecânicas sofrem influência do tamanho das fibras, quantidade e tratamento de superfície. As fibras sofrem tratamento uma vez que polímeros hidrofóbicos são incompatíveis com a lignocelulose das fibras. Foram preparados PHBV e fibra de banana abacá não tratada; PHBV e fibra de banana abacá tratada com solução anidrido butírico/piridina 1:1 variando o tempo de 0,5 às 24h; PHBV e fibra de vidro. O compósito com fibra tratada PHBV/5h-BA apresentou uma melhora na propriedade de flexão devido ao aumento da adesão interfacial. O módulo de elasticidade e da resistência à tração aumentou com o aumento da quantidade de fibra apresentando propriedades semelhantes à do compósito PHBV/GF, para mesma quantidade média em peso. O alongamento na ruptura não melhorou com o tratamento da superfície da fibra.

Vallejos *et al.* (2011) avaliaram o potencial do material fibroso obtido a partir do bagaço da cana fracionado etanol-água como reforço de amido termoplástico para melhorar suas propriedades mecânicas. Os compósitos foram elaborados utilizando matrizes de amido de milho e de mandioca plastificados com glicerina 30% em peso. As misturas (0, 5, 10 e 15% em peso da fibra do bagaço) foram elaboradas em um reômetro a 150°C. Fibras (10% em peso de fibra do bagaço) aumentaram a resistência à tração de 44% e 47% em relação ao amido de milho e mandioca, respectivamente. O reforço (15% em peso de fibra do bagaço) aumentou mais de quatro vezes o módulo de elasticidade em matriz de amido.

Assim sendo observa-se que as fibras vegetais apresentam grande potencial para o desenvolvimento de materiais compósitos biodegradáveis. Além do que, o Brasil apresenta a maior biomassa do mundo e a maior extensão territorial cultivável. Outra grande vantagem são as implicações sócio-ambientais com seu uso tais como a geração de empregos diretos nas zonas rurais (assentamentos e cooperativas de pequenos agricultores) e de empregos nas indústrias que manufaturam os produtos finais.

2.3 Tratamento de Superfícies por Plasma

2.3.1 Ativação e Funcionalização

A ativação da superfície de polímeros pelo tratamento de plasma ocorre através da modificação das propriedades da superfície por meio da exposição a gases não polimerizáveis, tais como O_2 , N_2 , NH_3 , SF_6 e gases nobres. O bombardeamento da superfície polimérica com as partículas energéticas quebra ligações covalentes formando radicais na superfície do polímero tratado. Então, estes radicais reagem com as espécies ativas do plasma para formar vários grupos químicos funcionais ativos na superfície do substrato. Em adição, a superfície do polímero pode ser funcionalizada por meio do enxerto (*grafting*) de grupos funcionais criados pelo plasma (GRILL, 1994).

2.3.2 Polimerização por plasma

No século 19 surgiram os primeiros relatos sobre deposição conhecida hoje como plasma polimérico. Somente nos anos de 1930, foram publicados alguns trabalhos iniciais sobre a polimerização por plasma. Maior atenção foi dada ao assunto nos anos de 1950 quando foram depositados filmes que atualmente seria chamado de plasma polimérico de hidrocarbonetos. Basicamente, foi usado para deposição o benzeno e o metano individualmente em vários substratos. Na deposição com benzeno, espectros de infravermelho revelaram que foi fabricado não somente o plasma polimérico de hidrocarbono, mas também o polímero duro (C:H) e um material de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) (BIEDERMAN e SLAVÍNSKÁ, 2000; BIEDERMAN, 2004).

Em 1960, com o desenvolvimento da indústria e pesquisas sobre microeletrônica, os estudos sobre a polimerização por plasma começaram a crescer inspirados no uso do plasma polimérico como filme dielétrico. Nos últimos 20 anos, a polimerização por plasma tem sido reconhecida como um campo já estabelecido e, está hoje totalmente integrado em todas as áreas de fabricação de dispositivos (BIEDERMAN e SLAVÍNSKÁ, 2000; BIEDERMAN, 2004; GORDILLO-VÁZQUEZ, 2007; PIHAN *et al.*, 2009). Na última década tem havido uma crescente exploração e comercialização na tecnologia de plasma a baixa temperatura para aumentar as propriedades de superfície de materiais poliméricos sem alterar as propriedades do substrato (*bulk*) (ZANINI *et al.*, 2008).

O termo plasma polimérico designa o material que foi criado como resultado da passagem do vapor ou gás orgânico através de uma descarga luminescente. Essa deposição é usualmente chamada de filme fino. O plasma polimérico significa uma nova classe de material que tem pouco em comum com o polímero convencional o qual possui unidades repetitivas regulares. No caso do plasma polimérico, as cadeias são curtas, as ramificações são ao acaso e as terminações possuem um alto grau de ligações cruzadas. Muitos são os casos em que grande número de radicais livres está preso numa cadeia polimérica. Esses radicais não conseguem se recombinar rapidamente e, quando o plasma polimérico é exposto à atmosfera eles reagem com o oxigênio e com o vapor de água. O filme polimérico produzido possui uma estrutura um pouco desordenada e, isso depende da intensidade de energia das espécies bombardeadas no filme em crescimento (BIEDERMAN, 2004).

O processo de polimerização por plasma envolve reações entre espécies do plasma, entre o plasma e espécies na superfície e entre espécies na superfície. Usualmente o mecanismo de radical livre é considerado em dois casos distintos: a polimerização em estado de plasma (deposição ou polimerização por plasma) e polimerização induzida por plasma (BIEDERMAN, 2004).

A polimerização em estado de plasma ocorre apenas em um plasma com descarga elétrica na presença de moléculas orgânicas. As partículas energéticas e, principalmente, os elétrons energéticos são produzidos em colisões com moléculas orgânicas e uma série de fragmentos, ou seja, também os radicais livres. Estes sofrem reações em cadeia e reações de terminações com radical livre (ocorre à construção de

blocos para o crescimento de macromoléculas na superfície do substrato). Como resultado, qualquer composto orgânico no estado gasoso pode ser polimerizado por plasma. A polimerização induzida por plasma é, essencialmente, uma polimerização induzida de radicais livres e moléculas de carbono-carbono insaturadas. Na maioria dos casos, o termo plasma polimérico é utilizado no caso de polimerização em estado de plasma (VIDAURRE, 2001; BIEDERMAN, 2004).

Os termos polimerização por plasma e plasma polimérico originados historicamente são comumente aceitos. Contudo, alguns pesquisadores sugerem que é mais adequado o uso do termo PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*) de compostos orgânicos e revestimento por plasma depositado (BIEDERMAN, 2004).

O processo de polimerização por plasma é feito à baixa pressão e baixa temperatura. Plasmas frios (plasmas em não-equilíbrio) são compostos por elétrons energéticos, baixo consumo de energia neutra e espécies carregadas. Devido à baixa capacidade de calor dos elétrons, os tratamentos de plasmas frios provaram ser adequado para modificações de materiais orgânicos devido o substrato permanecer perto da temperatura ambiente do reator. Além do que, as técnicas do plasma frio são secas, com processos limpos e sem preocupações ambientais (SELLI *et al.*, 2001a ; ZANINI *et al.*, 2008; ZANINI *et al.*, 2005).

Por estas razões, nos últimos anos os tratamentos de plasma foram feitos em diferentes materiais para muitos propósitos (ZANINI *et al.*, 2008). O tratamento por plasma pode modificar propriedades como adesão, reflexão óptica, coeficiente de atrito, energia superficial (molhabilidade e hidrofobicidade), permeabilidade e biocompatibilidade total ou parcial (KAMINSKA *et al.*, 2002). Em particular, os tratamentos de plasma frio foram feitos para modificações hidrofóbicas em diferentes tipos de materiais, a fim de criar superfícies hidrofóbicas estáveis (SELLI *et al.*, 2001a; HEGEMANN *et al.*, 2001; THIRÉ, 2003; ZANINI *et al.*, 2005; ZANINI *et al.*, 2008; BASTOS, 2010).

A estrutura e composição, propriedades química e física do plasma polimérico e a taxa de deposição dependem principalmente de parâmetros para um determinado monômero ou de misturas gasosas. Esses parâmetros podem ser: tipo de reator e sua configuração geométrica; frequência da excitação de descarga (para modo de onda

contínua RF ou modo pulsado); potência desenvolvida na descarga; taxa de fluxo do monômero; pressão de trabalho do gás; temperatura e tamanho do substrato e sua posição no reator (KIM, 1997; BIEDERMAN e SLAVÍNSKÁ, 2000; BIEDERMAN, 2004; ZANINI *et al.*, 2005). Outro fator importante que determina as propriedades finais das superfícies produzidas é o bombardeio de partículas energéticas, tais como a descarga energética de fótons, nêutrons e íons positivos. O bombardeio transfere energia às espécies já depositadas e em deposição contribuindo para o crescimento do filme podendo influir decisivamente na estrutura e propriedades finais do recobrimento (BIEDERMAN e SLAVÍNSKÁ, 2000).

O fluxo de energia é decisivo para a definição da estrutura do filme e suas propriedades finais. O aumento dessa energia implica no filme ser mais duro, com ligações cruzadas desordenadas e com excesso de carbono. Se o fluxo de energia é baixo, o plasma polimérico retém mais a estrutura molecular do monômero e o filme formado se assemelha mais ao polímero convencional (BIEDERMAN e SLAVÍNSKÁ, 2000). 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 (catodo) onde o potencial é aplicado.

As interações causadas pelo plasma no substrato polimérico podem ser agrupadas em: reações de radicais, implantação de átomos, ablação ou erosão (*etching*) e deposição de filmes finos. Os radicais livres podem ser decorrentes da abstração de hidrogênio ou de outro elemento da cadeia polimérica e/ou da sua cisão. No caso da implantação de átomos, o substrato incorpora grupos funcionais por meio da recombinação entre os radicais gerados no plasma e na superfície do polímero. Quando o substrato sofre degradação de sua superfície por meio da remoção de átomos ou grupos funcionais na forma de produtos voláteis através de reações químicas e erosão química chamamos de ablação. A deposição de filme fino (orgânico ou inorgânico) ocorre quando envolve reações entre espécies do plasma, entre o plasma e espécies na superfície e entre espécies na superfície (CHAN *et al.*, 1996; WERTHEIMER *et al.*, 1996; BIEDERMAN, 2004).

2.3.3 Plasma: SF₆, HMDSO e Acetileno

A fluoração da superfície por meio de tratamento de plasma de hexafluoreto de enxofre (SF₆) e polimerização por plasma de hexametildissiloxano (HMDSO) com alta retenção de grupos metil tem mostrado ser um caminho apropriado para gerar superfícies hidrofóbicas estáveis (SELLI *et al.*, 2001a; HEGEMANN *et al.*, 2001; ZANINI *et al.*, 2008). O hexafluoreto de enxofre (SF₆) é um dielétrico gasoso excelente para aplicações de alta tensão além de ser um componente não tóxico. É amplamente utilizado em muitos processos industriais tais como ataque do gás em processos de limpeza do plasma (GOGOLIDES *et al.*, 2004) e 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 serem muito eficazes no desempenho de corrosão em superfícies de silício e óxido de silício e em descarga elétrica como uma fonte de flúor (LIEBERMAN e LICHTENBERG, 1994). Processos semelhantes são também eficazes em superfícies poliméricas (KOGAMA e TURBAN, 1986; YASUDA, 1981).

Como visto na literatura, sob diferentes condições pode acontecer fluoração superficial e o flúor pode ser inserido na cadeia polimérica (CRUZ-BARBA, MANOLACHE, DENES, 2002). Segundo Zanini *et al.*, (2008) a enxertia do flúor na superfície polimérica causa uma repelência a água em tecidos tais como polietileno tereftalato (PET). Resultados similares foram encontrados em amostras de algodão (KAMLANGKLA *et al.*, 2010) e seda (SUANPOOT *et al.*, 2008; SELLI *et al.*, 2001a, 2001b).

A técnica de tratamento por plasma com SF₆ foi utilizada para produzir o aumento da hidrofobicidade da superfície de seda tailandesa (SUANPOOT *et al.*, 2008). Uma rugosidade característica na superfície da seda foi criada após o tratamento por plasma. Os resultados mostram a eficiência do plasma com SF₆ no aumento da propriedade hidrofóbica da seda tailandesa. Resultados indicaram que íons F⁻ foram incorporados à superfície da seda pela reação:



Equação 1.1

Como as propriedades hidrofóbicas são de grande interesse para indústria têxtil, foi utilizado o tratamento por plasma com SF₆ para modificar a superfície da seda tailandesa (HODAK *et al.*, 2008). O ângulo de contato com água aumentou de 0° para 145° após o tratamento. A rugosidade (RMS) da superfície das fibras aumentou de 10 para 30 nm. Por meio da análise de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS/ESCA) foi verificado que a hidrofobicidade é maior quando a razão F/C aumenta na superfície. Uma pequena diminuição da proporção oxigênio / carbono também foi observada nos tecidos que mostraram os maiores tempos de absorção.

O tratamento por plasma em tecidos, com vários tipos de gases, tem sido usado para reduzir compostos químicos na superfície de tecidos e no meio ambiente e alcançar qualidades desejáveis em tecidos tais como: resistência ao encolhimento, retardante de chama, hidrofobicidade, etc. Kamlangkla *et al.*, (2010) escolheram o tecido de algodão para estudar o efeito do plasma de SF₆ nas propriedades mecânicas e hidrofóbicas. O tempo de absorção da água atingiu um máximo de 210 minutos em um ângulo de contato inicial de 149° quando a pressão foi mais alta do que 0.3 Torr (40Pa). A principal razão para o melhoramento da hidrofobicidade por meio do ângulo de contato e tempo de absorção de água está na fluoração de superfície dos tecidos confirmada pela análise de Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS/ESCA) a qual revelou um aumento da taxa F/C na superfície do tecido.

Simão *et al.* (2006) desenvolveram uma nova estratégia de revestimento de filmes de amido de milho com objetivo de reduzir a sensibilidade à água utilizando revestimento de carbono amorfo (a-C:H) produzido a partir do metano CH₄ e submetido posteriormente ao tratamento por plasma com SF₆. A modificação da superfície levou a um aumento significativo na hidrofobicidade com ângulo de contato inicial de 85°. Os resultados de Microscopia de Força Atômica (AFM) indicaram um recobrimento homogêneo usando CH₄ e o tratamento com SF₆ mudou completamente a morfologia observada. O flúor foi incorporado na superfície do filme.

O hexametildissiloxano (HMDSO) é um monômero que, por não ter ligações duplas ou cíclicas na sua estrutura, não pode ser polimerizado segundo os métodos convencionais de polimerização na fase líquida. Entretanto, o HMDSO pode ser polimerizado durante tratamentos de plasma devido à reorganização dos radicais

produzidos pela dissociação induzida no impacto dos elétrons. A fim de gerar superfícies hidrofóbicas, foram estudados com sucesso revestimentos com alto teor de grupos metil e metileno obtido através do processo de plasma com HMDSO puro (BEHNISCH *et al.*, 1998; HEGEMANN *et al.*, 2001). O PECVD em óxido de silício é uma das técnicas que permite a deposição em escala industrial de revestimento de barreira de alta qualidade. Em particular, o HMDSO é o monômero mais comum descrito na literatura relativo à deposição de PECVD de filmes finos em óxido de silício (ZANINI *et al.*, 2005; BEHNISCH *et al.*, 1998).

A polimerização por plasma com HMDSO é iniciada pela colisão de elétrons com moléculas de monômero, resultando na formação de átomos de hidrogênio, grupos $-CH_3$, $-CH_2$ e $-CH$, elétrons, íons, átomos excitados e radicais (YASUDA, 1981). A superfície do substrato apresenta fragmentos difusos que são absorvidos. São produzidos radicais de alto peso molecular resultantes da reação de moléculas de monômero com os radicais absorvidos. O crescimento de cadeias poliméricas resulta da polimerização por adição suplementar de monômero. Adicionalmente, o crescimento da superfície polimérica é bombardeado pelas partículas formadas no plasma – especialmente elétrons em plasmas de baixa pressão – e fótons emitidos com o processo de recombinação de átomos excitados. Os novos radicais formados são resultantes da alta energia dos fótons e elétrons que quebram ligações no polímero, o qual pode atuar como centros de polimerização por adição. O filme polimérico por plasma é formado com base nessa sequência simplificada de eventos, o qual mostra muitas cadeias e ligações cruzadas. A fragmentação do monômero via abstração de grupos $-CH_3$ com átomos de silício e, átomos de hidrogênio com grupos $-CH_3$ leva ao referido $Si(CH_3)_2$ e grupos Si-H no filme polimerizado por plasma. Adicionalmente, os diferentes comprimentos de cadeia (Si-O-Si) causam diferentes frequências de alongamentos no espectro de infra vermelho. A superposição desses modos de vibração leva a uma ampla banda de absorção observada a 1020 cm^{-1} . O processo de polimerização por plasma descrito aqui é somente uma interpretação qualitativa. A completa compreensão do mecanismo de formação de polímero requer reações cinéticas para todas as espécies envolvidas (WALKER *et al.*, 2000).

O acetileno (C_2H_2) é matéria prima básica para a produção de vários produtos de síntese orgânica na indústria química. Além disso, é amplamente utilizado na engenharia

mecânica, construção, etc. A presença da ligação tripla do acetileno explica sua alta reatividade a qual é altamente usada em diversas sínteses de reações de polimerização por adição e condensação. A indústria química produz atualmente uma vasta gama de produtos de síntese orgânica pesada (acetaldeído e ácido acético, álcool etílico, acetona, etc) com base no acetileno e seu homólogo simples: vinilacetileno. Acetileno e vinilacetileno são os produtos de partida para a produção de vários solventes, diferentes tipos de borracha sintética, plásticos, éteres e ésteres, resinas de poliamida, etc. O acetileno pode ser produzido a partir de hidrocarbonetos ou pela técnica do carboneto (MOSSÉ *et al.*, 2008).

O acetileno possui muitas propriedades que o tornam um gás precursor interessante. É uma molécula linear com baixo teor de hidrogênio (razão entre C e H é somente de 1:1) e uma ligação tripla forte entre dois átomos de carbono (energia de ligação de 9,97 eV). O acetileno pode ser também utilizado para polimerização por plasma, para deposição de filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) com propriedades diversas ou para depositar filmes de carbono diamante (DLC), geração de nanotubos de carbono e outras nanoestruturas utilizado para aplicações tribológicas ou como revestimentos protetores. O mecanismo mais importante para formação do polímero com monômeros orgânicos incluindo o acetileno pode ser representado por reações consecutivas para a formação de espécies reativas (iniciação) e propagação de cadeia. As espécies reativas criadas em plasma são radicais ou íons, embora o papel dos radicais seja muitas vezes considerado o mais importante (ZAJÍČKOVÁ *et al.*, 2003; BENEDIKT, 2010).

O acetileno polimeriza a superfície do substrato formando um filme de carbono hidrogenado (C:H) conforme nomenclatura utilizada por Jacob (1998). Ainda segundo Jacob (1998), durante o processo de deposição de C:H, o hidrogênio atômico contido no plasma pode reagir com a superfície do substrato por meio da saturação de ligações insatisfeitas, abstração de átomos de hidrogênio coordenados, hidrogenação de grupos de carbono sp^2 e erosão de átomos de carbono. Estas reações levam a redução da taxa de deposição. Segundo trabalhos anteriores (THIRÉ, 2003), para evitar a perda de água em filmes de amido, a pressão de base do reator é mantida sempre próxima a pressão de trabalho. O processo de limpeza da câmara se dá pela substituição do ar atmosférico pelo gás precursor do plasma utilizando pressões de base no reator altas, dificultando a

retirada da molécula de hidrogênio. Supõe-se assim que, nesse ambiente exista uma maior concentração de hidrogênio durante a deposição com pressão de base alta e, conseqüentemente, menor taxa de crescimento dos filmes.

Tiwari *et al.* (2008) modificaram a superfície da sílica por meio de polimerização por plasma de acetileno para melhorar a dispersão e compatibilidade com borrachas individuais e suas misturas. A sílica é utilizada como carga de reforço para elastômeros e, é revestida com um filme de poliacetileno (PA) sob condições de vácuo. A análise por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDX) confirmou a deposição do filme polimérico na superfície da sílica, uma vez que o teor de carbono é aumentado.

Tsai e Boerio (1998) estudaram filmes polimerizados por plasma de acetileno depositado sobre substratos de aço em um reator indutivamente acoplado através da excitação do plasma do gás argônio e, em seguida injeção de monômero na região. A espectroscopia no infravermelho de absorção-reflexão (RAIR) mostrou que a espessura (~900 Å) do filme polimerizado por plasma com acetileno tem uma estrutura molecular complexa. Os resultados obtidos utilizando análise XPS mostraram que contaminação carbonácea foi removida do substrato e que os óxidos e hidróxidos na superfície do substrato, especialmente FeOOH, foram quimicamente reduzidos durante deposição dos filmes.

Zajíčková *et al.* (2003) estudaram filmes polimerizados por plasma de PECVD numa mistura de argônio e acetileno em descargas de RF pulsado. Danos causados nos filmes pelo estresse residual foram investigados com um microscópio óptico. Algumas propriedades do filme a saber: tensão residual, taxa de deposição, propriedades ópticas e rugosidade superficial foram significativamente influenciadas pela duração dos pulsos de descarga. Foram encontrados índices de refração dos filmes no visível na faixa de 1,60 a 1,73. A proporção de hidrogênio e carbono nos filmes e a densidade do filme foi de aproximadamente 3:2 e 0,6 g/cm³, respectivamente.

Van Ooij *et al.* (1999) estudaram o tratamento de fibras e fios industriais por meio da técnica de polimerização por plasma. Revestimento com dois tipos de monômeros (pirrol ou acetileno) foram depositados em fibras de aramida, fios de aramida e fios de poliéster. As condições de deposição foram variadas, a fim de encontrar um método para

aumentar a aderência fibra-matriz na polimerização por plasma. Verificou-se que, em geral, os filmes depositados em condições de baixa potência e alta pressão apresentou melhor desempenho do que os filmes preparados em condições de alta potência e baixa pressão. O revestimento da polimerização por plasma foi caracterizado por diversas técnicas e o resultado de excelente desempenho é explicado em um modelo experimental baseado na estrutura molecular dos filmes. Esta estrutura encontrada pode ser fortemente dependente das condições de descarga. A introdução de vários grupos funcionais contidos nos filmes polimerizados por plasma na superfície das fibras e fios também podem contribuir para esta melhoria.

2.4 Ângulo de Contato

O avanço da tecnologia tem estimulado o desenvolvimento de novos materiais que requerem superfícies hidrofóbicas e interfaces com baixa adesão e fricção. O ângulo de contato depende de diversos fatores, incluindo a energia de superfície, a rugosidade, a preparação e a limpeza da superfície. A capacidade de absorção de água ocorre quando as superfícies possuem um ângulo de contato menor do que 90° . No caso de uma superfície superhidrofílica, o líquido molhará completamente a superfície quando $\theta = 0^\circ$ ou quando ângulo de contato de água é menor do que 10° . A estrutura de uma superfície hidrofílica é lisa, ausente de cera, diferente de uma superfície hidrofóbica, estruturada, rugosa e que apresenta cristais de cera em sua superfície (BHUSHAN e JUNG, 2008).

Certas folhas das plantas são conhecidas na natureza por serem superhidrofóbicas devido à sua rugosidade e a presença de uma fina película de cera na superfície da folha. Exemplos de tais superfícies encontrados na natureza são: *Nelumbo nucifera* (lótus) e *Colocasia esculenta*, que têm ângulos de contato altos com água e apresentam uma forte propriedade autolimpante conhecida como o "efeito lótus". Lotus é conhecido por ser autolimpante por evitar patógenos na superfície da folha. Muitos organismos patogênicos - esporos e conídios de fungos - requerem água para a germinação e podem infectar as folhas (NEINHUIS e BARTHLOTT 1997).

O ângulo de contato a nível macroscópico, pode ser medido para caracterizar o nível médio de molhabilidade de um material. Assim, na sua utilização macroscópica, o ângulo de contato é fundamental na medição da molhabilidade em situação laboratorial e,

em seguida, prediz o comportamento de molhamento do mesmo material em outra geometria ou processo tecnológico. De fato, o conhecimento macroscópico de ângulo de contato para materiais permite uma previsão não apenas se a gota líquida fica na superfície em forma de pérola ou espalha-se sobre a superfície sólida, mas também a forma do corpo fluido macroscópico em diferentes geometrias (por exemplo, um menisco em um tubo capilar). Em nível microscópico, o ângulo de contato sonda regiões microscópicas físicas e químicas perto da linha de contato. Por exemplo, condensação, baseada na forma da micro-gota condensada na superfície, pode diagnosticar superfícies químicas heterogêneas extremamente delicadas (DECKER *et al.*, 1999).

O ângulo de contato como um fenômeno de molhamento foi inicialmente definido para superfícies sólidas, não porosas, não absorventes para as quais o ângulo de contato foi tomado como equilíbrio. Os líquidos apresentam um comportamento diferente quando aplicado em superfícies lisas ou estruturadas. Em 1805, Young descreveu uma relação envolvendo a tensão superficial em um ponto da linha de contato entre três fases: uma sólida (S), uma líquida (L) e uma de vapor (V). O ângulo de contato dado pela equação de Young's ou pelo ângulo de contato de Young é o ângulo de equilíbrio estático.

$$\gamma_{LV} \cdot \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Equação 1.2}$$

Onde γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} são as tensões superficiais (ou energia livre por unidade de área) das interfaces líquido-vapor, sólido-vapor, sólido-líquido e θ é ângulo de contato. Conforme apresentado na Figura 2.1, o ângulo de contato θ é definido basicamente como o ângulo entre a superfície sólida e uma tangente traçada sobre a superfície da gota, que passa através do ponto triplo vapor-sólido-líquido. O fenômeno de propagação do líquido sobre a superfície, medida pelo ângulo de contato, é então dependente da magnitude relativa de forças moleculares de coesão e de adesão que existe respectivamente com o líquido e entre o sólido e o líquido (o molhamento é favorecido pela baixa γ_{SL} e γ_{LV} , e alta γ_{SV}). Ou seja, depende da relação entre as forças adesivas que fariam a gota se espalhar sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que querem contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima.

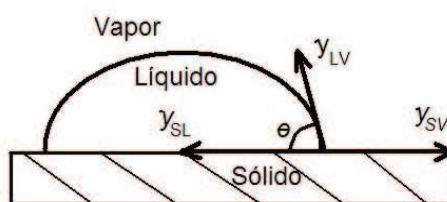


Figura 2.1 – Representação da tensão superficial da gota na superfície no ponto triplo de contato entre as três fases. Adaptado de (Ulman, 1991).

O valor do ângulo de contato θ com a água indica o quanto essa superfície é hidrofílica ou hidrofóbica. Em teoria, este ângulo de contato pode ser de 0° até 180° , ou seja, com o completo espalhamento do líquido sobre a superfície sólida e acima do limite não realista do não molhamento. Basicamente, o ângulo de contato alto (ou $\cos\theta$ pequeno) representa uma superfície hidrofóbica, enquanto que um ângulo de contato baixo (ou $\cos\theta$ grande) implica numa superfície hidrofílica.

A definição quantitativa dos termos relativos de superfícies “hidrofóbicas” e “hidrofílicas” tem sido feito, respectivamente, para superfícies exibindo um ângulo de contato com a água $\theta > 65^\circ$ e $\theta < 65^\circ$. A avaliação da hidrofobicidade da superfície através desta técnica de medir forças superficiais é uma abordagem para quantificar a “afinidade superficial” para a água (DECKER *et al.*, 1999; CHAIVAN *et al.*, 2005; KARBOWIAK, *et al.*, 2006). As medidas experimentais de ângulo de contato devem ser feitas sem vibração, com controle de temperatura para evitar a evaporação parcial da gota, controle da umidade relativa e quando líquidos voláteis são usados, da pressão de vapor do líquido.

O conceito de energia superficial pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas) agindo em todas as direções estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido conforme Figura 2.2. Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial.

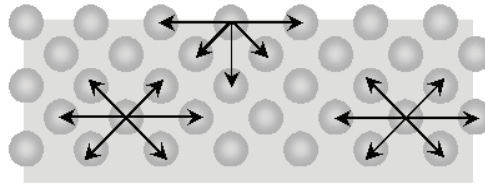


Figura 2.2 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas.

A histerese de ângulo de contato é responsável pela adesão da gota que esteja se movendo na superfície. É definida como a diferença entre os ângulos de contato de avanço e recuo dessa gota devido à rugosidade e heterogeneidade da superfície. No caso dessas superfícies, a histerese de ângulo de contato reflete uma assimetria fundamental de molhamento e retração e a irreversibilidade do ciclo de molhamento/retração. É uma medida de dissipação de energia durante o fluxo de uma gota ao longo de uma superfície sólida. No caso de superfícies superhidrofóbicas com histerese de ângulo de contato baixo com água, gotículas de água rolam para fora da superfície (com algum deslizamento) e levam contaminantes com eles. Eles têm baixa resistência de fluxo de fluido e baixa inclinação de ângulo. As superfícies autolimpantes são de interesse em diversas aplicações, incluindo janelas autolimpantes, pára-brisas, tintas para o exterior dos edifícios e navios de navegação, utensílios, telhas, produtos têxteis e redução de arraste em fluxo de fluidos, por exemplo, em micro/nanocanais (BHUSHAN e JUNG 2008). Os dois principais fatores que podem causar a histerese do ângulo de contato são: não homogeneidade topográfica, causada pela rugosidade do substrato ou porosidade superficial; não homogeneidade química devido à presença de contaminantes, solubilidade de um componente na superfície, segregação e inclusões na superfície do sólido.

Nos trabalhos realizados por este grupo, θ é determinado por um goniômetro automatizado Ramé-Hart, 100-00 que, através de uma câmera CCD, captura a imagem da gota depositada sobre o material. Um programa de tratamento de imagens determina o perfil desta gota e então calcula o ângulo de contato. Medindo-se θ com um líquido polar (água deionizada) e outro apolar (di-iodometano) o programa permite ainda que se determine o trabalho de adesão e a energia de superfície do material pelos métodos harmônico e geométrico, dentre outros.

2.5 Análise de Superfície - Microscopia de Força Atômica (AFM)

Em 1986, o microscópio de força atômica foi desenvolvido por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber (BINNIG *et al.*, 1986). A microscopia de força atômica (AFM) pertence à família dos microscópios de varredura que possui uma sonda e, é atualmente usado em várias aplicações tais como caracterização de polímeros. O AFM usa uma haste flexível que funciona como um tipo de mola e cuja extremidade possui uma agulha que serve como sensor de força na superfície da amostra. A agulha é integrada em seu processo de micro-fabricação usando métodos estabelecidos em indústrias de semicondutor. Os materiais usados são silício e nitreto de silício (Si_3N_4). As hastes de silício são feitas com único material cristalino e as agulhas apresentam a forma pirâmidal ou de um cone. O raio e o ângulo no final da agulha são parâmetros importantes que determina a qualidade da imagem e também na relação entre forças de curto e longo alcance (BINNIG *et al.*, 1986; Manual JPK).

A idéia básica do AFM é que a força de atração ou repulsão entre a ponta da agulha e a superfície da amostra seja convertida em um curvamento ou deflexão para a haste. Uma das extremidades da haste é presa numa pequena placa de silício que é fixa e, dependendo da interação da agulha com a superfície da amostra (atração ou repulsão), essa haste deverá defletir ou se distanciar da superfície. A agulha é aproximada a amostra e pode ser movida em toda a superfície linha por linha. Um sistema ótico mede a deflexão da haste durante toda a varredura.

O sistema de detecção tornou-se um método padrão para AFM, usa-se um feixe de laser o qual é refletido na parte de trás da haste para um fotodetector sensível à

posição, conforme ilustrado na Figura 2.3. O princípio da alavanca ótica é usado, o que significa que uma pequena mudança no ângulo de curvatura da haste é convertida em uma grande deflexão na posição do local refletido.

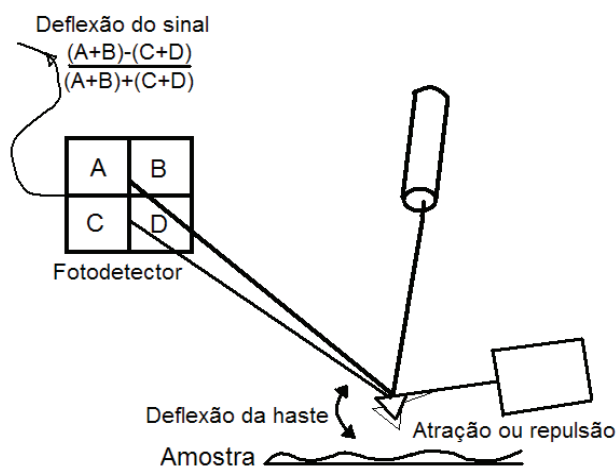


Figura 2.3 - Representação esquemática do princípio de funcionamento do AFM. Adaptado do manual do JPK.

Como a haste deflete, o ângulo do feixe do laser refletido muda e recai sobre uma parte diferente da célula fotoelétrica. Muitos AFMs utilizam um fotodiodo que é feito de quatro quadrantes de modo que a posição do laser possa ser calculada em duas direções. Os sinais provenientes dos quatro quadrantes do detector são comparados para calcular o sinal de deflexão. A deflexão vertical (medida da força de interação) pode ser calculada comparando a quantidade do sinal a partir das metades do detector do topo e do fundo. A torção lateral da haste também pode ser calculada comparando as metades direita e esquerda do detector. A análise por AFM não requer nenhuma coloração ou revestimento da amostra e não requer que esta conduza elétrons.

Os modos de imagem também podem ser pensados em termos de forças entre a agulha e a superfície da amostra. Estas forças dependem também de suas composições, da distância entre elas, da geometria da agulha e da contaminação na superfície da amostra. A Figura 2.4 ilustra as forças que contribuem para a deflexão da haste em função de distância entre a agulha e a superfície da amostra. Geralmente, quando dois objetos estão juntos a certa distância as forças são de atração e, a força torna-se de repulsão quando os objetos estão muito aproximados. As forças atrativas são usualmente

forças de *Van der Waals* e forças capilares e, as forças repulsivas ocorrem a pequenas distâncias quando os objetos estão em “contato” e os orbitais eletrônicos começam a se sobrepor.

Outras forças como a magnética, de curto alcance, eletrostáticas, capilares dentre outras também agem entre a agulha e a amostra. As forças de *Van der Waals* são forças dipolo-dipolo. As forças mais importantes não são aquelas entre dipolos permanentes, mas a então chamada força de dispersão. Ela atua entre dipolos que surgem com flutuações e dipolos induzidos em seus campos elétricos. Eles estão sempre presentes e atraem átomos de gases nobres quimicamente inertes.

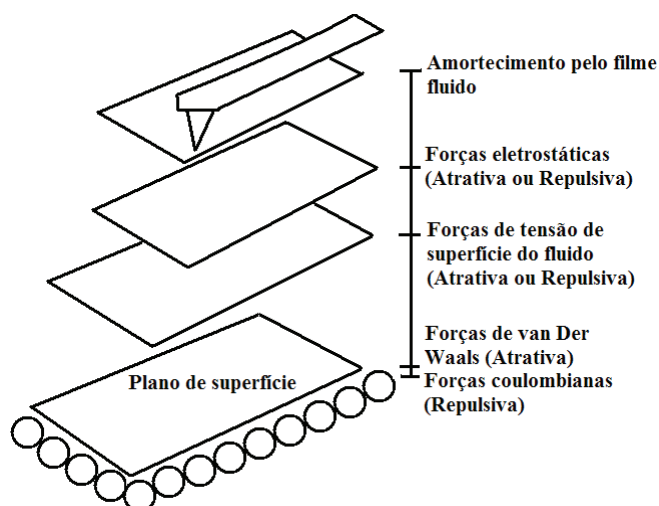


Figura 2.4 - Ilustração das forças que atuam entre a agulha e a superfície da amostra em função da distância. Adaptado de (HERRMANN *et al.*, 1999).

As forças capilares estão presentes nas análises feitas em ar. Sabe-se que micro-contatos atuam como núcleos de condensação. No ar, o vapor de água desempenha um papel dominante e, em condições ambientes, a superfície da amostra fica coberta de uma monocamada de gás absorvido (vapor de água). Agulhas típicas com raio menor que 100 nm são núcleos possíveis de condensação, o menisco é formado e uma força adicional capilar age sobre a agulha. Sabe-se que esta força está relacionada com uma alta energia superficial que faz com que a agulha seja aderida quando em contato com a superfície gerando forças adesivas intensas. Essa força limite diminui a força que atua

nas regiões ultra periféricas da agulha e tem que ser equilibrada pela força de repulsão numa pequena região de contato. Conseqüentemente, as forças capilares podem determinar o tamanho do contato e desempenhar um papel importante nas medidas de microscopia de força no ar.

Uma curva geral da força *versus* à distância da agulha-amostra pode ser traçada e os diferentes modos de operação podem ser compensados com as diferentes partes da curva. A curva é uma aproximação geral, porém na prática, diferentes amostras poderão apresentar diferentes curvas. Um exemplo dessa curva é mostrado na Figura 2.5. A força negativa (abaixo do eixo) é de atração e a força positiva (acima do eixo) é de repulsão. Como a agulha e a amostra se aproximam a uma grande distância, a força de atração aumenta para o mínimo da curva. Aproximando ainda mais desse mínimo atinge uma parte relativamente acentuada da curva dentro do regime de repulsão. A curva de força *versus* distância em condições ambientes revela forças de adesão da ordem de 10^{-8} - 10^{-7} N, que se origina principalmente de forças capilares (Manual JPK).

Os modos contato e a força de modulação ficam totalmente na região de repulsão da curva. No modo contato um único valor para força é escolhido e no modo de força de modulação a força é variada. O modo contato intermitente se move entre as forças atrativas e repulsivas da curva. A força máxima perpendicular para a amostra poderá ser maior ou menor do que no modo contato, mas isso somente é aplicado para pequenas partes do ciclo da haste. O modo não-contato é o único que permanece na parte de atração da curva, mas esse modo é difícil de controlar.

Diversos modos de operação têm sido introduzidos na microscopia de força com uma variedade de nomes descrevendo seus elementos característicos. Esses modos operacionais podem ser divididos em modos estáticos e dinâmicos, onde a flexão estática da haste ou as propriedades dinâmicas são medidas. Os modos de operação são diferenciados com relação ao tempo que a agulha está em contato com a superfície ou não. Contudo, para modos dinâmicos, a agulha pode estar temporariamente em contato durante cada ciclo de oscilação. Os modos de operação do microscópio são determinados pela distância agulha-amostra, são eles: modo contato (modo de detecção dc), modo de não-contato (modo de detecção ac), modo de contato intermitente (*tapping mode*TM), e modo de quase-contato.

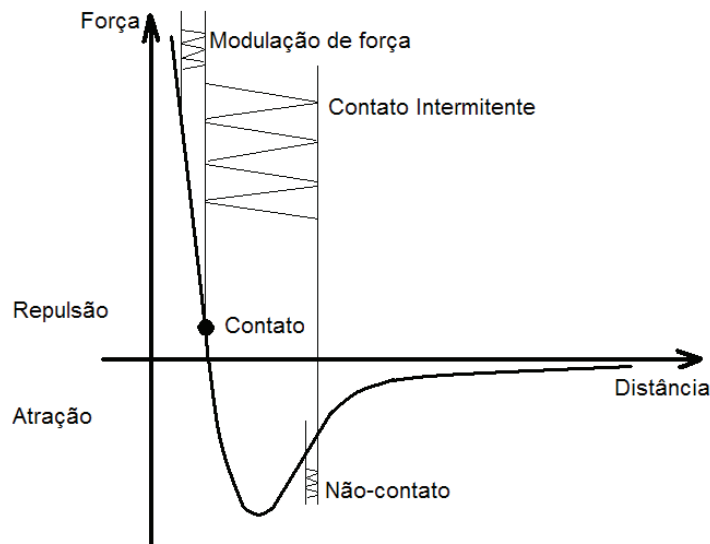


Figura 2.5 - Relação das forças que atuam entre a agulha e a amostra em função da distância. Adaptado do manual do JPK.

Modo contato

A microscopia de força atômica no modo contato é baseada na medição da deflexão da haste estática. As imagens topográficas são obtidas pela varredura da agulha sobre a superfície da amostra com deflexão constante da haste. Nesse modo de operação, a agulha é posta no regime de força repulsiva.

Esse modo pode ser utilizado para obter imagens de alta resolução como, por exemplo, a resolução atômica de cristais inorgânicos. As imagens podem ser obtidas operando com força constante ou com altura constante. No caso da força constante, a força total aplicada sobre a amostra é mantida constante por meio do monitoramento da deflexão da haste. A haste deflete em resposta à topografia da amostra então a cerâmica piezelétrica se reposiciona e a força entre a agulha e a amostra se mantém constante. No caso da altura constante, que é fixa durante a varredura, as informações topográficas são geradas por meio da variação espacial da deflexão da haste na direção z.

Devido à boa resolução lateral, é indicada para o estudo da morfologia de superfície, grau de cristalinidade de polímeros, degradação térmica, mecânica e química. Contudo, as forças adesivas, as forças de fricção, a força normal da agulha sobre a superfície da amostra são mais intensas nesse modo. Após várias varreduras sucessivas existe a possibilidade de a agulha danificar a superfície. Ela é capaz de arrancar algumas moléculas da superfície, produzindo perdas de resolução nas imagens e contaminando-se. Isso ocorre principalmente em polímeros e amostras biológicas que são hidratadas e assim, mais macias do que as amostras secas. Esse dano pode ocorrer em análises de moléculas adsorvidas à superfície de forma não-covalente, ou seja, por meio de interações eletrostáticas, de *Van der Waals* ou hidrofóbicas.

Modo dinâmico

No modo dinâmico, são medidas mudanças nas propriedades vibracionais da haste devido às interações agulha-amostra. Essas propriedades incluem a amplitude de oscilação, a frequência, a fase entre excitação e oscilação da haste. O modo dinâmico pode ser diferenciado pela resposta dos parâmetros usados para controlar a distância. No modo dinâmico, a haste oscila na direção z tocando ou não a superfície da amostra perto de sua frequência de ressonância fundamental ou harmônica. A amplitude de oscilação, a fase e frequência de ressonância são modificadas pela força de interação agulha-amostra. Essa mudança na oscilação com relação à oscilação externa fornece informações sobre as características da amostra. A haste oscila perto da frequência de ressonância devido à atração por forças de capilaridade da camada de contaminação ou pelas forças de *Van der Waals* quando a amostra está limpa.

A frequência de ressonância ou a amplitude de vibração da haste são mantidas constantes por meio de um sistema de realimentação que move o transdutor piezelétrico para cima e para baixo. Dependendo da amplitude da vibração da agulha e do *set point* utilizado, o sistema pode operar em três diferentes modos: modo não-contato, modo contato intermitente (*Tapping Mode*TM) e modo de quase-contato. As diferenças entre eles são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Modos dinâmicos da microscopia de força atômica (TOPOMETRIX, 1996).

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

No modo contato intermitente, a agulha não está em contato com a superfície para a maior parte do ciclo de oscilação. A haste oscila perpendicularmente à superfície da amostra, próximo a frequência de ressonância, com amplitude maior do que 10 nanômetros, tipicamente de 100 a 200 nanômetros. Devido a forças de interação que atuam sobre a haste quando a agulha se aproxima da superfície (forças de *Van der Waals* ou interação dipolo-dipolo, forças eletrostáticas, etc.) a amplitude desta oscilação diminui. Esta redução na amplitude de oscilação é utilizada para identificar e medir características na superfície da amostra. Essa característica difere do modo não-contato, onde uma força de longo alcance aumenta ou diminui a frequência de oscilação. Os danos da força lateral são eliminados, pois, a agulha não exerce força de fricção sobre a amostra.

Contraste de Fase

No modo dinâmico, existe ainda o contraste de fase que revela (em escala nanométrica) detalhes da superfície da amostra que não são fáceis de ver nas imagens

topográficas. A mudança de fase na oscilação da haste, mudanças na amplitude e na dissipação de energia induzidos pela interação com a amostra heterogênea são usados para obter um mapa alternativo da superfície, chamados contraste de fase ou *phase imaging* (NEVES *et al.*, 1998; STARK *et al.*, 2001). Além de ressaltar bordas, a imagem de fase não é afetada por grandes diferenças de altura, ela proporciona uma observação clara de características finas da amostra, tais como contornos de grãos, que podem ser ocultados pela topografia rugosa da superfície (THIRÉ, 2003). A Figura 2.6 ilustra de maneira esquemática o modo de funcionamento do contraste de fase, em que a sonda operando no modo dinâmico é colocada para oscilar por meio de um atuador piezoelétrico colocado na base da haste que durante a leitura muda a fase da oscilação ao encontrar condições diferentes de interação sonda-amostra (NEVES *et al.*, 1998). Fica estabelecida, assim, uma diferença de fase Δ entre o sinal do atuador e o sinal que o fotodetector mede que só será anulada quando a condição inicial de interação for restabelecida.

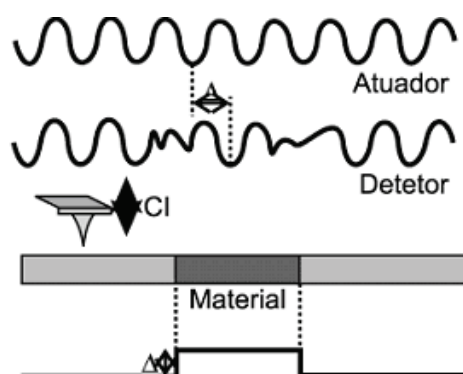


Figura 2.6 - Desenho esquemático do modo contraste de fase. A sonda oscila sob o efeito de um atuador e a diferença de fase D entre o atuador e o fotodetector, gerada durante a passagem da sonda por materiais diferentes. Adaptado de (NEVES *et al.*, 1998).

Isto é baseado no fato de que a energia média dissipada por ciclo deve ser equilibrada através do fornecimento de energia para o sistema para manter as oscilações constantes (STARK *et al.*, 2001). A movimentação da haste é estacionária na escala de tempo por pixel de imagem. Existe uma série de fatores que modificam a interação a superfície-haste durante o contato, tais como mudanças de material, de propriedades viscoelásticas e até mesmo de propriedades topográficas praticamente imperceptíveis (NEVES *et al.*, 1998).

2.5.1 Curva de força por distância

Outra importante aplicação do AFM, além das imagens topográficas, é a medida da curva de força por distância. Os dados da análise são apresentados na forma simples de um gráfico com eixos x-y. A posição da altura para aproximar ou retrain a haste é normalmente escolhida como eixo-x e a propriedade da haste que está sendo medida é o eixo-y. Esta geralmente é a deflexão vertical da haste que pode dar uma medida direta da força de interação. Essa força por distância é freqüentemente referida como curva de força.

A curva de força básica em espectroscopia pode ser compreendida imaginando, por exemplo, uma haste no ar se aproximando de uma superfície dura como o vidro ou a mica, veja a Figura 2.7. Como a haste se aproxima da superfície, inicialmente, as forças são muito pequenas para apresentar uma deflexão da haste e esta permanece intacta na sua posição (A). Num determinado ponto, as forças atrativas (forças de *Van der Waals* e forças capilares, menos de 10 nm) superam a constante de mola da haste e a agulha salta em contato com a superfície, em torno de 2 nm de separação (segmento B-C). Uma vez que a agulha está em contato com a amostra (ponto C), a separação na superfície entre a base e a amostra diminui ainda mais, causando uma deflexão da agulha e um aumento na força de repulsão no modo contato. Essa repulsão eletrostática é devido à superposição dos orbitais eletrônicos dos átomos da agulha e da amostra. A inclinação da região linear da curva (segmento C-D) está relacionada ao módulo elástico do sistema. Como a haste é repelida pela superfície, muitas vezes a agulha permanece em contato com a superfície devido à adesão então, a haste é defletida para baixo. Em algum ponto a força da haste deverá ser suficiente para superar a adesão e a agulha irá distanciar-se da superfície (ponto D). Quando a agulha é retraída, forças adesivas ou ligações formadas durante o contato podem causar a aderência da agulha à amostra, observa-se aí uma histerese formada. Quando as forças adesivas tornam-se menores do que as forças que induziram a deflexão da haste, temos o ponto E o qual é chamado de força mínima. A intensidade da força de ruptura necessária para quebrar as ligações entre a agulha e a superfície da amostra é medida pela distância entre o ponto de força mínima e a linha onde não ocorre deflexão da haste (SIEDLECKI e MARCHANT, 1998).

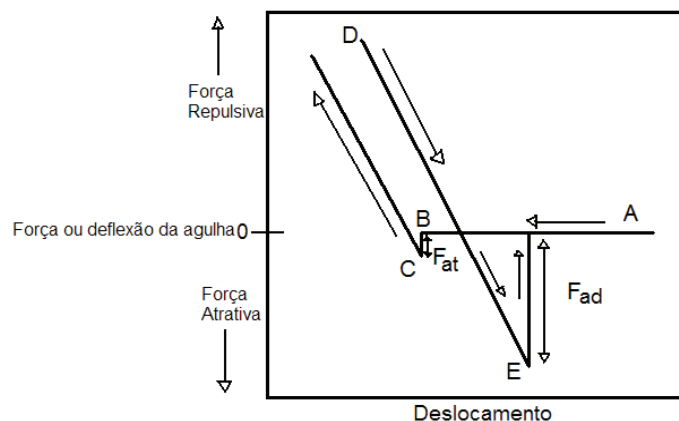


Figura 2.7 – Curva de força por distância idealizada Adaptado de (SIEDLECKI e MARCHANT, 1998).

Quando a haste é mais macia do que a superfície da amostra, a inclinação da curva reflete a constante de mola da haste. Enquanto que, quando a haste é mais dura, a inclinação pode fornecer informações sobre as propriedades elásticas da superfície (SIEDLECKI e MARCHANT, 1998). As curvas de força são muitas vezes repetidas em diferentes locais para construir um mapa da interação agulha-superfície ou repetidas vezes no mesmo ponto para dar uma compreensão plena da estatística da interação. O caminho mais direto para plotar os dados mostra o movimento do piezo durante a curva de força (como uma distância) contra a deflexão da haste. A deflexão é medida por uma deflexão do feixe óptico que envia um sinal elétrico (em Volts, como o sinal do fotodiodo) que é proporcional à deflexão da haste.

As superfícies hidrofílicas estão cobertas com uma fina camada de água em condições ambientes. Essas camadas unem a agulha e a amostra quando estão próximas resultando numa forte adesão. O menisco de água (Figura 2.8) é formado por contaminantes do ar ambiente e/ou da fina camada de contaminação (25 a 500Å) da superfície da amostra produzidos durante a sua preparação (ZANETE, 1997) e pela umidade relativa, pois a largura do menisco é proporcional à umidade relativa e a geometria da agulha usada. Estudos mostram que o menisco está presente mesmo quando a umidade relativa é de 0%. Quando a umidade relativa é maior que 45% até a agulha é recoberta por uma fina camada de água. O menisco faz com que se origine uma força adesiva intensa (~10-8N) que “cola” efetivamente (força de capilaridade) o sistema sonda/superfície (MORRIS *et al.*, 2001) podendo deformar e mover a amostra que não

estiver bem aderida ao substrato. O menisco pode ser eliminado trabalhando em ambiente com atmosfera controlada, vácuo ou mergulhando o sistema em um líquido apropriado.

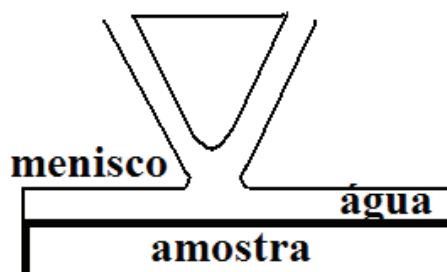


Figura 2.8 - Diagrama esquemático ilustrando o menisco de água.

2.6 Microscopia Confocal de Varredura Laser

O princípio da microscopia confocal foi originalmente patenteado por Marvin Minsky, em 1957, mas foi preciso mais trinta anos para que o desenvolvimento de lasers para microscopia confocal se tornasse uma norma técnica, o que ocorreu até o final da década de 1980. No século XX, o microscópio conquistou seu espaço em campos tão diversos quanto à medicina e a engenharia. Os microscópios confocais de varredura laser são amplamente utilizados em inúmeras áreas da biologia científica, de biologia celular e genética para microbiologia e biologia desenvolvimentista. Clinicamente, é utilizada na avaliação de diversas doenças oftalmológicas permitindo diagnóstico rápido e precoce e, é particularmente útil para aquisição de imagens, análises qualitativas e quantificação de células endoteliais da córnea. Atualmente, os microscópios e as técnicas de observação estão bastante avançados. Os modelos ópticos confocais são exemplos disso, pois, possibilitam regulagens extremamente precisas no foco e na capacidade de ampliação.

A microscopia confocal de varredura laser foi um avanço na microscopia para estudo das características dos grânulos de amido e seu comportamento durante o processo de gelatinização (VAN DE VELDE *et al.*, 2002). A microscopia confocal permitiu o estudo dos grânulos de amido sem as demoradas preparações para análise. No caso da botânica, a microscopia confocal de varredura laser tem sido usada também para estudar uma série de características de diferentes grânulos de amido, incluindo cavidades

e anéis de crescimento, canais, conteúdo de proteínas e processos de gelatinização (CORDENUNSI e SIMÃO, 2007; GLARING, KOCH, BLENNOW, 2006; HUBER e BEMILLER, 2000; VAN DE VELDE *et al.*, 2002; HAN e HAMAKER, 2002).

Foi utilizada a técnica de microscopia confocal por varredura laser, que utiliza uma combinação de recursos de microscopia óptica aliadas a princípios de mecânica quântica, físico-química e computação para a aquisição e processamento de imagens. O sistema conhecido como microscopia confocal utiliza uma fonte de laser, a maioria deles fluorescente e outras de diodo de 408nm com óptica especificamente designada para operação nesse comprimento de onda para aperfeiçoar a qualidade da imagem e limitar aberrações.

Através de um conjunto de lentes o microscópio é capaz de focar um cone de luz laser em uma profundidade predeterminada da amostra a ser estudada. Mudando-se o ponto focal (mantida a profundidade) é possível iluminar todo o plano em estudo, ponto a ponto. Ao retornar pelo mesmo caminho ótico, devido à fluorescência, a luz é separada utilizando-se um conjunto de espelhos chamados divisor de luz. Em seguida, a luz separada passa por um pequeno orifício, o “*pinhole*”, capaz de separar apenas a luz proveniente do ponto focado, eliminando a luz emitida por pontos fora de foco. Com isso só a luz dos pontos em foco é registrada, com a ajuda de tubos fotomultiplicadores. Os tubos fotomultiplicadores medem a intensidade do sinal em cada ponto e recolhe informações em 3D da superfície avaliada. Estes sinais gerados pelos tubos fotomultiplicadores são processados por um computador e assim, imagens bidimensionais extremamente precisas podem ser construídas.

A nova geração de microscópios de varredura confocal laser geralmente tem a capacidade de detectar simultaneamente duas ou mais cores emitidas. A detecção simultânea de duas ou mais cores tem a vantagem de registrar problemas associados com imagens que podem ser evitados e que a dose de irradiação dada à amostra seja reduzida. Os detectores obstruem a abertura da luz que não é proveniente do ponto focal. A luz fora de foco é reprimida: a maior parte de sua luz é bloqueada pelo orifício, resultando na forma de imagens do que as técnicas de microscopia de fluorescência convencionam e permitem obter imagens de vários planos no eixo z.

A obtenção de imagens sucessivas de diferentes planos da mesma amostra possibilita construir imagens tridimensionais e imagens tridimensionais em movimento. O inconveniente desta técnica é a degradação dos compostos fluorescentes, o que leva à utilização do microscópio confocal para o estudo de fenômenos mais rápidos, no caso de espécimes vivos, ou para estudar detalhes internos das células em espécimes vivos ou fixados. Além disso, os microscópios confocais de varredura laser mais recentes, não requerem nenhuma preparação da amostra e proporciona maior velocidade de operação e um funcionamento eficiente superior aos Microscópios Eletrônicos de Varredura (SEMs).

Capítulo 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos Filmes de Amido Termoplástico por evaporação de solvente (casting)

Os filmes de amido termoplástico foram preparados pela técnica de evaporação de solvente (*casting*). Foram utilizados 10 g do amido de milho regular (5% p/v), composto por 26-30% de amilose e 70-74% de amilopectina com menos de 5% de glúten, cedido pela indústria alimentícia Corn Products do Brasil, e chamado comercialmente de Amidex 3001. Os plastificantes utilizados foram: 1,5 g do glicerol com 15% (p/p) da Vetec Química Fina LTDA e 200 ml de água destilada a temperatura ambiente. A mistura foi aquecida em um reator até a sua temperatura de gelatinização que é de 95°C por 30 minutos, sob pressão e agitação mecânica constante de 150 rpm. Após esfriar, foi colocado 20 ml da mistura em placas de Petri e o conjunto foi mantido numa estufa a 50°C por aproximadamente 12 horas para completa evaporação da água. Antes de qualquer ensaio, os filmes de amido termoplástico foram então estocados em dessecador com umidade do ar controlada de $50 \pm 5\%$, durante pelo menos uma semana para que acontecesse a retrogradabilidade dos filmes.

Os filmes de amido de milho reforçados com 10% de fibra de bananeira moída foram preparados empregando um procedimento semelhante ao descrito anteriormente. A diferença entre os procedimentos está relacionada apenas na quantidade de amido utilizado que passou a ser de 9 g de amido e 1 g de fibra de bananeira moída em moinho de facas e peneirada, mantendo-se as mesmas quantidades de água e glicerol.

A fibra de bananeira foi obtida a partir do pseudocaule de um espécime de bananeira em tiras de aproximadamente 30 cm de comprimento e por volta 4 cm de espessura. As fibras foram secas ao sol por duas semanas e em seguida foram moídas em moinho de facas e peneiradas ($<150\mu\text{m}$). A secagem das fibras foi feita em estufa a 40°C.

3.2 Tratamento por Plasma de SF₆, HMDSO e C₂H₂

Os filmes de amido de milho foram usados como substrato para o tratamento da superfície por plasma com hexafluoreto de enxofre (SF₆), a polimerização por plasma com hexametildisiloxano (HMDSO) e também a polimerização com acetileno (C₂H₂). Para definir os parâmetros iniciais do tratamento por plasma foram produzidas algumas séries de amostras com diferentes voltagens e diferentes tempos que estão apresentadas nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3. Foram produzidas também por plasma algumas séries de amostras de filmes de amido com 10% de fibra de bananeira moída (Tabela 3.2).

Tabela 3.1 – Parâmetros do tratamento por plasma para as séries de amostras tratadas por plasma com SF₆ (-100V por 8 minutos) e C₂H₂.

-100V 40min.	-100V 30min.	-100V 10min.
Amido	Amido	Amido
SF ₆	SF ₆	SF ₆
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂
C ₂ H ₂ /SF ₆	C ₂ H ₂ /SF ₆	C ₂ H ₂ /SF ₆
SF ₆ /C ₂ H ₂	SF ₆ /C ₂ H ₂	SF ₆ /C ₂ H ₂

Tabela 3.2 – Parâmetros do tratamento por plasma para as séries de amostras com 10% de fibra de bananeira tratadas por plasma com SF₆ (-100V por 8 minutos) e C₂H₂.

-200V 40min.	-100V 30min.	-100V 10min.
Amido	Amido	Amido
SF ₆	SF ₆	SF ₆
C ₂ H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂
C ₂ H ₂ /SF ₆	C ₂ H ₂ /SF ₆	C ₂ H ₂ /SF ₆
SF ₆ /C ₂ H ₂	SF ₆ /C ₂ H ₂	SF ₆ /C ₂ H ₂

Para todas as séries tratadas, foram estabelecidas amostras padrão de filmes amido de milho sem deposição e filmes tratados por plasma com SF₆ a -100V por um período de tempo de 8 minutos. Essa condição foi escolhida em função de resultados anteriores do grupo (Bastos, 2010) no qual obteve os melhores resultados de hidrofobicidade. Todas as séries de amostras possuem filmes que foram tratados primeiramente com um gás e, posteriormente, tratados com outro tipo de gás. Também foi

realizada à combinação inversa desse tratamento. Por exemplo, o filme que foi tratado primeiramente por plasma com SF₆ foi também posteriormente tratado com HMDSO. Também foi feito, em outro filme, a deposição da combinação inversa desses dois processos.

Tabela 3.3 – Parâmetros do tratamento por plasma para as séries de amostras tratadas por plasma com SF₆ (-100V por 8 minutos), HMDSO e C₂H₂.

<u>HMDSO</u> -200V/10min.	<u>C₂H₂</u> -200V/40min.	<u>C₂H₂</u> -100V/40min.
Amido	Amido	Amido-10%Fibra
SF ₆	SF ₆	SF ₆ -10%Fibra
HMDSO	C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ -10%Fibra
HMDSO/SF ₆	C ₂ H ₂ /SF ₆	C ₂ H ₂ /SF ₆ -10%Fibra
SF ₆ /HMDSO	SF ₆ /C ₂ H ₂	SF ₆ /C ₂ H ₂ -10%Fibra

Todas as séries de amostras tratadas por plasma apresentadas nas Tabelas 3.1 a 3.3 foram analisadas por meio de ângulo de contato, microscopia de força atômica e curva de força *versus* distância. Em decorrência de resultados não tão bem compreendidos de curva de força *versus* distância de algumas séries de amostras, apenas três dessas séries foram escolhidas para completa discussão das análises de seus resultados. Essas séries de amostras estão apresentadas na Tabela 3.3.

A primeira coluna da Tabela 3.3 apresenta a série de amostras de filmes de amido de milho que foram usadas como substrato para o tratamento da superfície por plasma com hexafluoreto de enxofre (SF₆) e polimerização por plasma com hexametildisiloxano (HMDSO) e a combinação inversa desses dois processos (HMDSO/SF₆) e (SF₆/HMDSO). A segunda coluna apresenta série de amostras que foi tratada por plasma utilizando hexafluoreto de enxofre (SF₆) e a polimerização por plasma com acetileno (C₂H₂) e a combinação inversa desses dois processos (C₂H₂/SF₆) e (SF₆/C₂H₂). A terceira coluna, em particular, apresenta a série de filmes reforçados com 10% de fibra de bananeira tratado por plasma. A seqüência dos gases para as deposições nos filmes também foi obedecida conforme seqüências anteriores. Primeiramente foi feito deposição com acetileno e, posteriormente, com SF₆ e a combinação inversa desses dois processos (C₂H₂/SF₆) e (SF₆/C₂H₂).

A seleção dos dois monômeros (HMDSO e C_2H_2) e do SF_6 como gases precursores utilizados nos tratamentos por plasma foi feita com base na literatura (SELLI *et al.*, 2001a; HEGEMAN *et al.*, 2001; SIMÃO *et al.*, 2006; ZANINI *et al.*, 2005; ZANINI *et al.*, 2008; BASTOS *et al.*, 2009) que demonstra a capacidade desses gases de hidrofobizar a superfície de diversos materiais.

O reator utilizado para o tratamento por plasma foi desenvolvido no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE e está representado esquematicamente na Figura 3.1. O plasma foi produzido em câmara circular de vácuo em aço inoxidável com diâmetro interno de 18,5 cm em cujo interior estão montados dois eletrodos circulares em aço inoxidável plano e paralelo e espaçado de 4 cm. Os filmes de amido de milho foram posicionados no catodo enquanto que o anodo é aterrado. O catodo opera por meio de uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz que se conecta por meio de um circuito casador de impedâncias. No catodo desenvolve-se uma tensão de autopolarização DC (V_b) que varia de 0 a -400V dependendo da potência de radiofrequência e da pressão de operação. A pressão e a tensão de autopolarização determinam a energia dos íons positivos que bombardeiam a superfície do substrato durante a deposição.

Após a fixação do substrato no catodo, a câmara foi fechada e submetida ao vácuo por meio da bomba rotativa (Edwards 18) para limpeza do sistema. Após ser efetuada a limpeza do sistema onde a pressão de base foi de 8 Pa, o gás foi admitido e distribuído uniformemente dentro do reator por 15 minutos. A vazão do gás foi controlada de modo a estabilizar a pressão da câmara em 15 Pa, a qual foi a pressão de operação. A fonte de radiofrequência foi então acionada até uma potência associada à tensão de autopolarização. A tensão utilizada nas séries de amostras variou entre -100V e -200V. Após as deposições, a fonte de radiofrequência foi desligada e a entrada de gás na câmara foi mantida por mais 15 minutos com a pressão da câmara de base mantida por volta de 10 Pa antes da abertura da câmara para a atmosfera, a fim de evitar a perda excessiva do solvente, evitando o aparecimento de trincas e/ou a quebra do recobrimento após abertura da câmara de vácuo como descrito na literatura (THIRÉ, 2003; THIRÉ, SIMÃO e ANDRADE, 2003). Com base na literatura, sabe-se que os filmes de amido perdem água em ambiente de vácuo e, que após a deposição, quando os filmes entram em equilíbrio com a pressão atmosférica eles absorvem água e incham (JOHANSSON,

1997). Por isso, houve a necessidade de utilizar pressão de base elevada (8Pa) e adotar a metodologia descrita anteriormente.

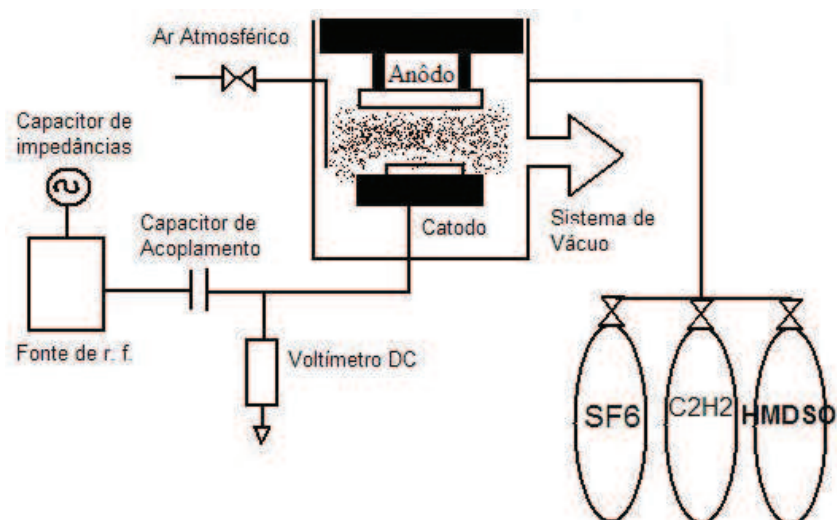


Figura 3.1 - Esquema do sistema de deposição de filmes finos por polimerização por plasma.

3.3 Medidas de Ângulo de Contato

A molhabilidade dos filmes de amido, antes e após os tratamentos por plasma, foi verificada por meio da determinação do ângulo de contato instantâneo e da variação do ângulo de contato ao longo do tempo.

O equilíbrio de um sistema líquido-sólido é definido a partir de uma gota numa superfície plana e sólida conforme a Figura 2.1. A equação de Young relaciona a tensão superficial do material no ponto de contato entre as três fases (γ) e o ângulo de contato do equilíbrio (θ):

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Equação 1.2}$$

Onde, S, L e V referem-se às fases sólida, líquida e de vapor e suas combinações correspondem às interfaces entre a gota, o plano e o meio (GARBASSI *et al.*, 1996; DECKER *et al.*, 1999; CHAIVAN *et al.*, 2005; KARBOWIAK *et al.*, 2006).

O equipamento utilizado foi o Ramé-Hart Goniometer NRLA-100-00 do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE. Uma gota de água de 2 μ l foi colocada sobre a superfície da amostra. A evolução da gota, acompanhada por vídeo, foi medida a cada 15 segundos sendo um total de 30 medidas por um intervalo máximo de 7,5 minutos para cada ensaio. Os ângulos de contato foram calculados automaticamente por meio do software do equipamento.

O ângulo de contato foi medido em ar e temperatura ambiente não levando em consideração a evaporação parcial da gota durante o ensaio ou espalhamento parcial na superfície. Foi feita uma média de três gotas para cada superfície de amostra depositada. Assim, os ângulos de contato avaliados são os valores médios de três gotas medidas na superfície de cada filme. Essa medida, foi importante para ver a influência do tratamento do plasma sobre os filmes de amido. Foi utilizada uma amostra para cada filme tratado nas diferentes voltagens. O filme de amido não-tratado também foi utilizado no ensaio como amostra padrão de apoio (em adição a bibliografia) na comparação do melhoramento da hidrofiliabilidade dos filmes.

3.4 Análise por Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM) foi usada para obter imagens de alta resolução da superfície dos filmes e, para obter análises da curva de força por distância onde pode-se medir o grau de hidrofiliabilidade, a nível microscópico, da superfície dos filmes por meio da adesão da agulha. Nas imagens de alta resolução da superfície dos filmes poderemos ver diferenças na morfologia da superfície (rugosidade, topografia, presença de fases distintas, etc.) entre filmes antes e depois dos tratamentos por plasma. O equipamento utilizado para as análises foi microscópio de força atômica modelo 1M plus da JPK Instruments (Alemanha) do Laboratório de Microscopia de Ultra-Alta Resolução do PEMM/COPPE.

As amostras foram fixadas em placa de vidro por meio de uma fita dupla face e presas na base do equipamento, essas análises foram conduzidas em ar e temperatura ambiente. As imagens foram obtidas no modo contato intermitente para que a superfície das amostras não fosse danificada. As agulhas utilizadas foram da Micromasch: NSC14/AIBS e NSC14 Cr/Au ambas com constante de força de 5 N/m e da Nano World

NCSTR-50 Al-coating com constante de força de 7,4 N/m e FMR-20 com constante de força de 2,8 N/m. A varredura foi feita na frequência de oscilação livre da haste e com diferentes amplitudes, dependendo da estabilidade e do contraste obtido. O *set point* foi fixado em aproximadamente 50% da amplitude de oscilação livre.

A superfície da amostra apresentou rugosidade e variações no tamanho das partículas e esses valores foram calculados pelo software do equipamento. A rugosidade da superfície das amostras foi expressa em termos de rugosidade média quadrática (RMS), que foi calculada pela fórmula:

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

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

As curvas de força por distância foram obtidas usando o modo contato e as agulhas foram as mesmas utilizadas na obtenção das imagens. O mapeamento foi feito na região de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ da amostra em uma matriz de 8×8 pontos. Essas curvas foram automaticamente analisadas pelo coeficiente angular (*slope*) e adesão no *retrace*, fornecendo uma distribuição de mapas. O mapa consiste em medidas de curvas de força por distância onde a agulha era aproximada do filme tocando-o no centro de cada grade. As curvas de força entre a agulha e a amostra foram utilizadas para obter os valores das forças adesivas que atuam na superfície das amostras. Conforme visto na literatura (BASTOS *et al.*, 2009), foi feitas várias medidas nas diferentes regiões da amostra devido à heterogeneidade da superfície dos filmes de amido não tratados e tratados por plasma.

Para cada mapa, a média dos valores dos coeficientes angulares das curvas e o erro foram calculados automaticamente pelo software que acompanha o equipamento. Foram obtidos vários mapas para cada amostra e, com isso, obtivemos uma média da inclinação (S) e do erro por amostra. O coeficiente angular (S^*) para cada amostra foi obtido pela equação:

$$\frac{1}{S^*} = \frac{1}{S} - \frac{1}{K_{haste}} \quad (\text{Equação 1.3})$$

Onde K_{haste} é a constante de mola da haste.

3.5 Microscopia Confocal de Varredura Laser

As imagens ópticas foram obtidas por meio de um Microscópio Confocal de Varredura Laser *LEXT / OLS3100* da OLYMPUS para uma caracterização da morfologia dos filmes de amido termoplástico. Esse microscópio foi disponibilizado pela empresa AROTEC Indústria e Comércio S.A. representantes de equipamentos. O microscópio foi de fácil e rápida utilização e permitiu uma ampliação de até 14400 vezes. Este tipo de microscopia significou um grande avanço no estudo das características dos grânulos de amido bem como seu comportamento durante o processo de gelatinização (VAN DE VELDE *et al.*, 2002). O poder de ampliação utilizado variou entre 2400 vezes a 9600 vezes utilizando-se objetivas de 100 vezes. Essas imagens também foram obtidas em imagens 3D de alta resolução com diferentes profundidades.

3.6 Análise de Espectrometria de Fotoelétrons de Raios-X (XPS)

A composição química da superfície de filmes de amido termoplástico tratados por plasma foi avaliada por meio de espectrometria de fotoelétrons de raios-X (XPS). O equipamento utilizado foi um espectrômetro Phoibos 100 equipado com uma fonte monocromática Mg $K\alpha$. As medidas de XPS foram feitas tanto em filmes de amido de milho bem como em superfícies de filmes de carbono amorfo modificados pelo tratamento por plasma de SF_6 . Elementos presentes foram identificados a partir de espectros geral obtido com baixa resolução (50 eV). Espectros de alta resolução foram obtidos com maior resolução (20 eV).

Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Tratamento por plasma utilizando SF₆ e HMDSO

4.1.1 Ângulo de contato e cinética de molhabilidade

O grau de hidrofiliicidade 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 de amido, antes e após os tratamentos por plasma. Foram feitas trinta medidas a cada 15 segundos em atmosfera ambiente resultando num tempo total de análise de 450 segundos (7,5 minutos). A variação da molhabilidade com o tempo está apresentada na Figura 4.1, a qual apresenta os valores do ângulo de contato medido em filmes de amido não-tratados e tratados por plasma de SF₆ (-100 V por 8 minutos), HMDSO, (SF₆/HMDSO) e (HMDSO/SF₆) a -200 V por um período de tempo de 10 minutos.

De uma maneira geral, pode-se observar que houve uma redução significativa no caráter hidrofílico dos filmes após todos os tratamentos por plasma em comparação com o filme de amido não-tratado. No caso dos filmes tratados somente com SF₆ e com (SF₆/HMDSO), onde o filme de amido foi tratado inicialmente com SF₆, pode-se observar que seus ângulos de contato quase se equiparam mantendo a maior hidrofobicidade entre os filmes. Isso se deve ao fato de que, de acordo com a literatura vista, o tratamento por plasma de SF₆ introduz átomos de flúor na superfície dos filmes de amido, promove a formação de ligações cruzadas (ZANINI *et al.*, 2008, SUANPOOT *et al.*, 2008; BASTOS *et al.*, 2009) e o desbaste químico da superfície.

Em comparação com o filme de amido não-tratado, o filme tratado somente com HMDSO mostra que ocorre o recobrimento da superfície e o filme ainda mantém sua hidrofobicidade. Já no caso da deposição com (HMDSO/SF₆), sua hidrofobicidade aumenta provavelmente devido ao tratamento com SF₆ que consegue reticular a superfície do amido previamente recoberto com HMDSO.

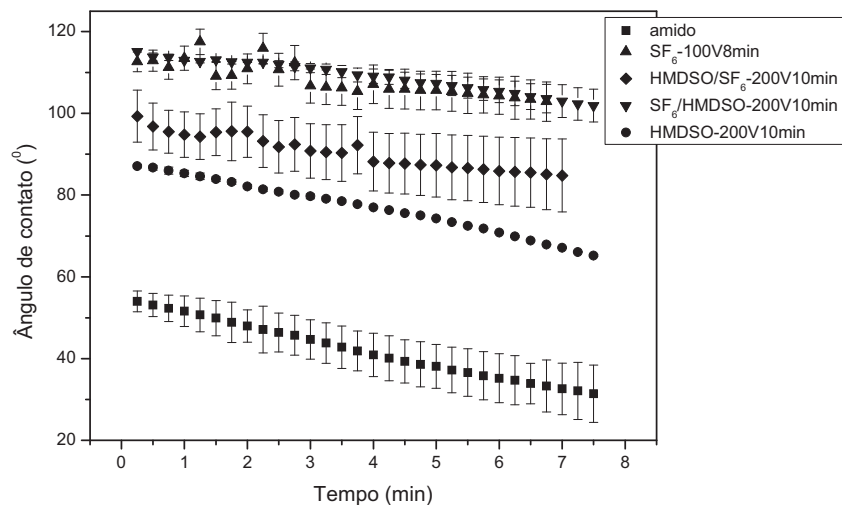


Figura 4.1 - Ângulo de contato para filmes de amido não-tratados e tratados por plasma de SF₆ (-100 V por 8 minutos) e HMDSO a -200 V por 10 minutos.

A cinética de molhabilidade da gota de água sobre o filme de amido está ilustrada na série de fotos na Figura 4.2 (a), onde a gota de água começou a ser absorvida pelo filme de amido tratado com HMDSO/SF₆, sendo que seu completo espalhamento deu-se somente algum tempo após o término do ensaio. O ângulo de contato inicial para esse filme foi de 100°, caracterizando-o como hidrofóbico.



(a) HMDSO/SF₆



(b) SF₆/HMDSO

Figura 4.2 – Fotos da gota de água sobre o filme de amido tratado por plasma de (a) HMDSO/SF₆ e (b) SF₆/HMDSO no tempo de 0,25, 3,75 e 7,5 minutos respectivamente.

No caso das fotos na Figura 4.2 (b), o tratamento começou primeiro com SF₆ e em seguida foi feita a deposição com HMDSO. Observou-se que o ângulo de contato inicial para esse filme foi de 115°, caracterizando-o como um dos mais hidrofóbicos dessa série de amostras ficando equiparado apenas com o filme tratado somente com SF₆ que apresentou um ângulo de contato inicial de 112°. Ao longo do experimento, foi observado que a gota permaneceu quase inalterada e que seu ângulo de contato ao final dos 7,5 minutos foi de 101°.

4.1.2 Microscopia confocal de varredura laser

As imagens obtidas dos filmes de amido de milho por microscopia confocal de varredura laser (CLSM) foram realizadas na intenção de identificar possíveis diferenças na superfície das amostras após os tratamentos. Conforme a literatura, sabe-se que os filmes de amido de milho obtidos por evaporação de solvente e gelatinizados com água e glicerol apresentam duas regiões distintas que dependem do tempo de gelatinização. Quando o tempo de gelatinização for curto, o filme produzido apresenta-se parcialmente gelatinizado com duas regiões distintas: a região granular, a qual é composta por grânulos inchados e a região contínua, a qual é composta basicamente por moléculas de amilose (THIRÉ, *et al.*, 2003).

Pela Figura 4.3 (a) e (b), observa-se que a superfície dos filmes de amido pode ser descrita como composta por uma matriz homogênea de amilose que possui alguns grânulos de amido gelatinizados de tamanhos e formas variadas e irregularmente dispersos. Nas micrografias foi possível observar que em todo o filme de amido existe uma região mais profunda na interface entre a região granular e a matriz circundante. Conforme visto na literatura (BASTOS *et al.*, 2009; THIRE ET AL, 2003), quando os grânulos de amido são aquecidos com água sob cisalhamento constante, ocorre o processo de gelatinização do amido. A região amorfa dos grânulos incha devido à hidratação e os grânulos se rompem. Quando a agitação e o tempo de aquecimento não são suficientes, os grânulos de amido não se rompem. As moléculas de amilose são preferencialmente solubilizadas pela água e, com isso, mais facilmente liberadas do grânulo (JENKINS e DONALD, 1998). A matriz contínua é composta essencialmente por moléculas de amilose sendo assim, a estrutura interna se modifica devido à entrada de

água e saída da amilose (MORRIS, 1990; FANNON e BEMILLER, 1992; HERMANSSON e SVEGMARK, 1996).

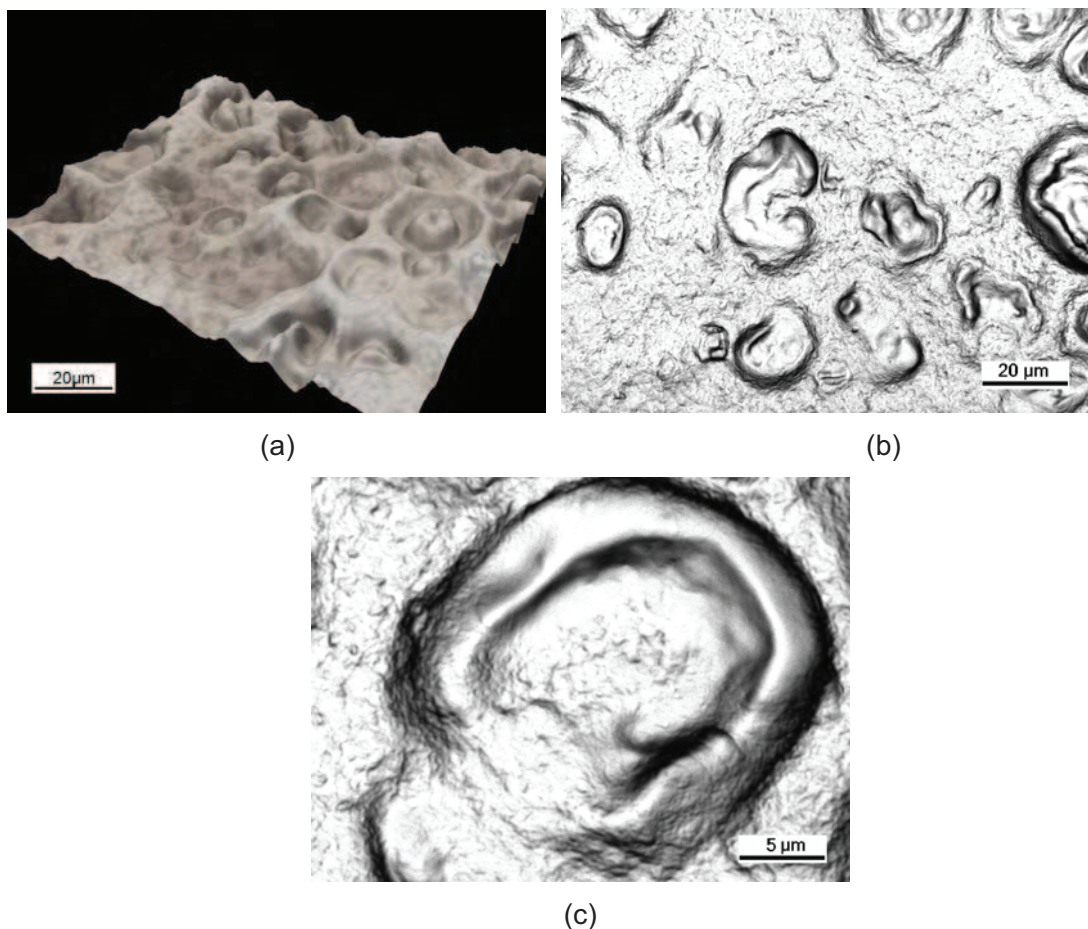


Figura 4.3 - Micrografias dos filmes de amido de milho puro obtidas por microscopia confocal de varredura laser.

Esse processo de gelatinização pode ser observado na Figura 4.3 (c) onde se tem uma ampliação de um grânulo de 9600 vezes. Pode ser observada uma região de depressão na região de interface, entre a matriz e a região granular. Essa interface é mais profunda do que a matriz circundante em torno do grânulo. A interface bem como a região granular podem apresentar diferentes rugosidades superficiais que a matriz não apresentou. A maior hidrofilicidade dos filmes de amido está relacionada com a presença da região granular, assim, conforme visto nas imagens do confocal (Figura 4.3) e no gráfico de ângulo de contato (Figura 4.1), o filme mais hidrofílico é o amido não-tratado seguido pelo HMDSO que ainda apresenta região granular e não mantém a sua hidrofobicidade.

A Figura 4.4 apresenta imagens de filmes de amido tratados por plasma de HMDSO e SF₆, respectivamente. Observa-se que após a deposição ocorreu uma diminuição na depressão entre a região granular e a matriz. Essas observações podem estar relacionadas a diferentes taxas de revestimento ou desbaste nas diferentes regiões da amostra, onde a interface entre o grânulo e a matriz está de alguma maneira sombreada pela morfologia, diminuindo a eficiência do plasma nessas regiões.

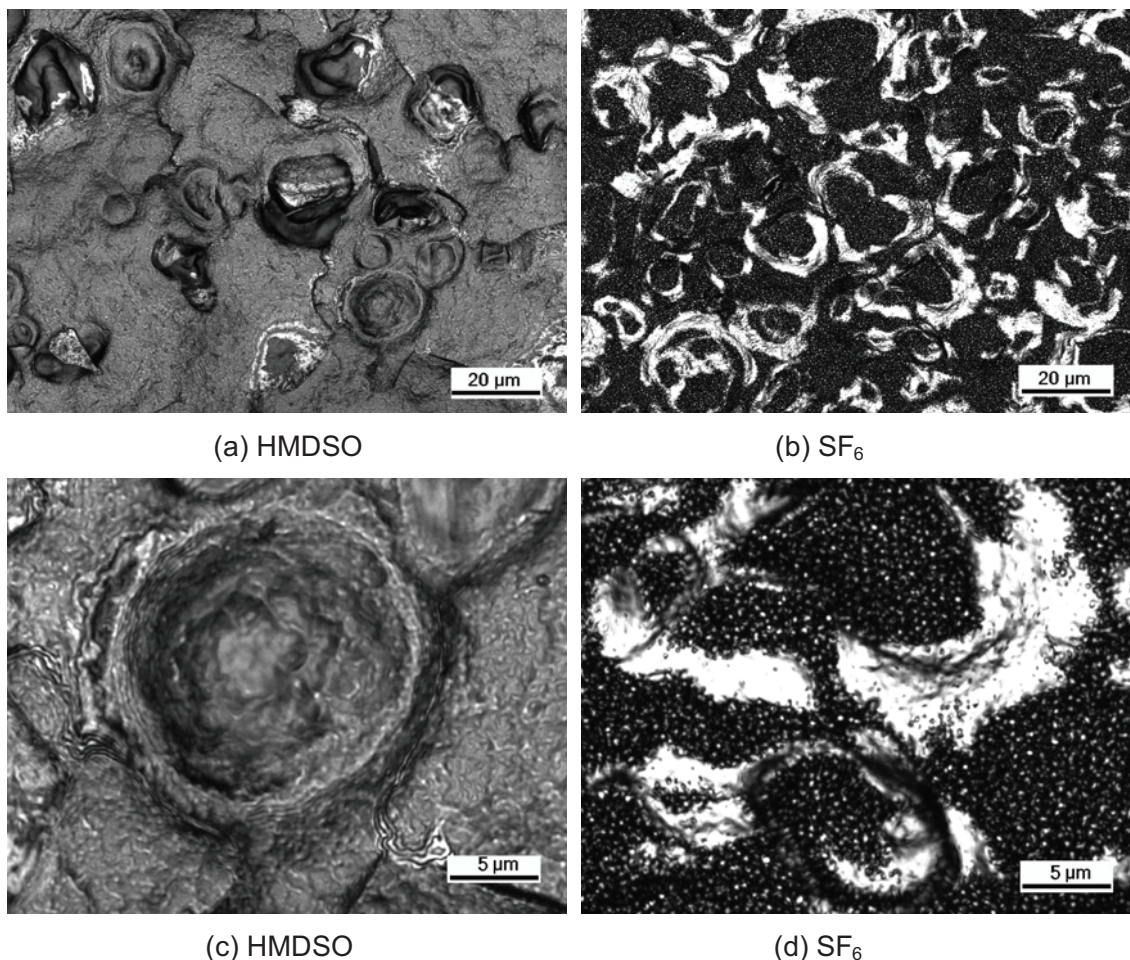


Figura 4.4 - Micrografias de filmes de amido de milho tratados por plasma de SF₆ a -100 V por 8 minutos e HMDSO a -200 V e 10 minutos obtidos por microscopia confocal de varredura laser.

No caso da polimerização por plasma com HMDSO observada na Figura 4.4 (a) e (c), pode-se ver que o revestimento não alterou de maneira significativa sua topografia. Observou-se ainda de maneira muito nítida os grânulos de amido gelatinizados. No caso do tratamento por plasma com SF₆ nos filmes de amido das Figuras 4.4 (b) e (d),

observou-se que a superfície dos filmes sofreu mudanças em sua topografia, já que foi criado um revestimento com partículas submicrométrica sobre a superfície do filme e também se observou uma rugosidade aparente e homogênea entre a matriz e o grânulo. Observou-se ainda que nas regiões de interface há um aumento de contraste indicando que a modificação induzida nesta área é diferente.

A Figura 4.5 mostra imagens de filmes de amido tratados por plasma de (HMDSO/SF₆) e (SF₆/HMDSO). As Figuras 4.5 (c) e (d) são ampliações de 9600 vezes dos grânulos de filmes tratados. As Figuras 4.5 (a) e (c) são micrografias da superfície de filmes de amido tratado por plasma com (HMDSO/SF₆).

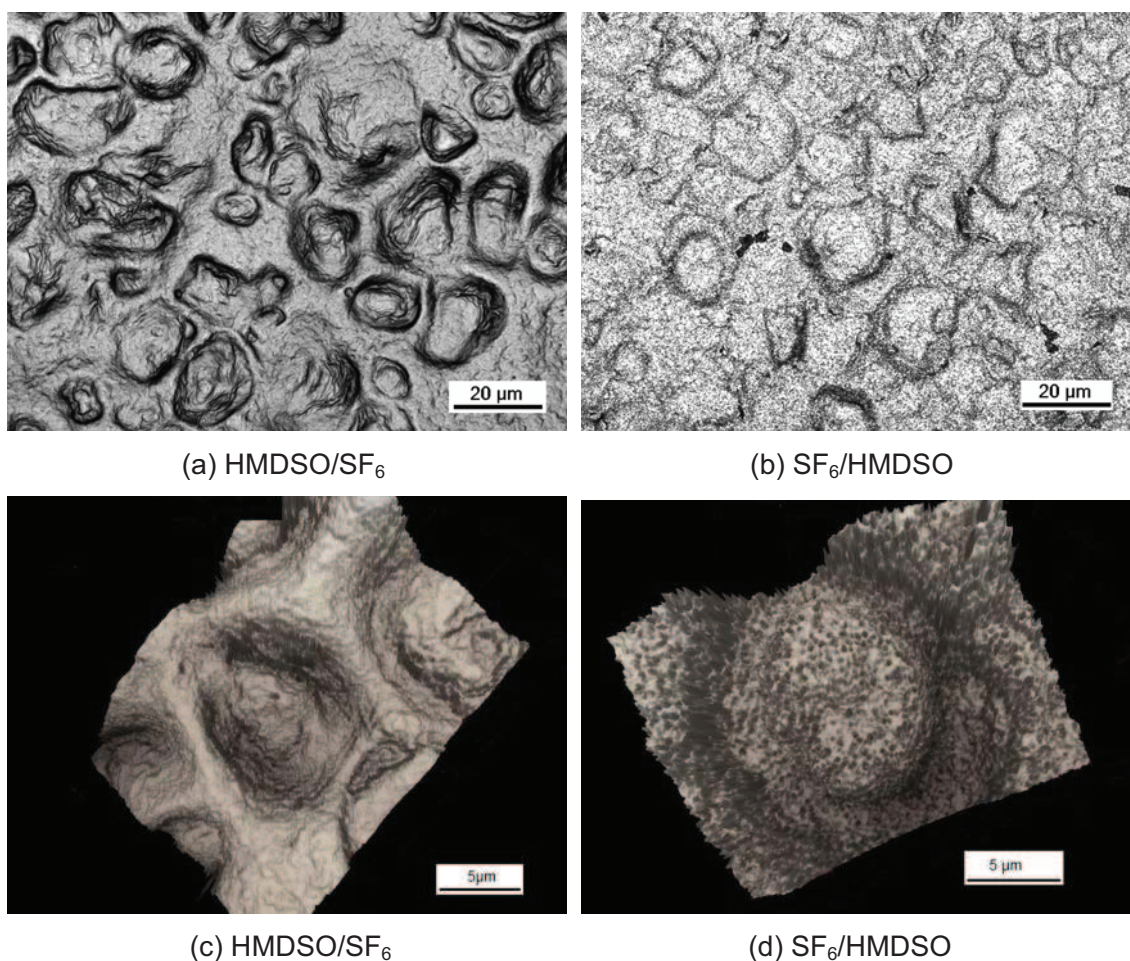


Figura 4.5 - Micrografias de filmes de amido de milho tratados por plasma de SF₆ a -100V por 8 minutos e HMDSO a -200 V e 10 minutos obtidos por microscopia confocal de varredura laser.

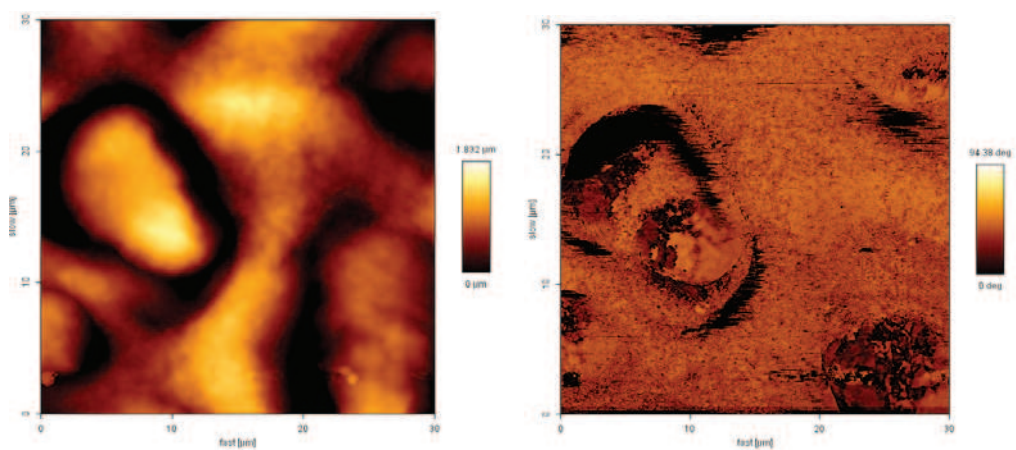
Nessa superfície, o recobrimento por plasma com HMDSO ocorreu primeiro do que o tratamento com SF₆. O tratamento com SF₆ da superfície do amido recoberta por HMDSO não modificou a topografia do filme como quando depositado isoladamente. Assim, não é observada a formação de revestimento com partículas submicrométrica sobre a superfície. A rugosidade dessa superfície aparentemente não se modificou, porém, esse tratamento resultou numa superfície com ângulo de contato inicial de 100°.

Nas Figuras 4.5 (b) e (d), onde o tratamento por plasma com SF₆ ocorreu primeiro do que o recobrimento com HMDSO pode-se observar uma mudança na topografia dos filmes originais. Seu ângulo de contato inicial foi de 115° conforme o gráfico da Figura 4.1. O tratamento com SF₆ ocorreu primeiro assim, a rugosidade no filme de amido causado pelo desbaste após tratamento com SF₆ permaneceu mesmo após o recobrimento por plasma com HMDSO. A região de interface entre o grânulo e a matriz vista anteriormente nas Figuras 4.4 (b) e (d) onde foi observado que o SF₆ reagiu diferentemente no grânulo e na matriz, aparecem nessas micrografias provavelmente recobertas por HMDSO.

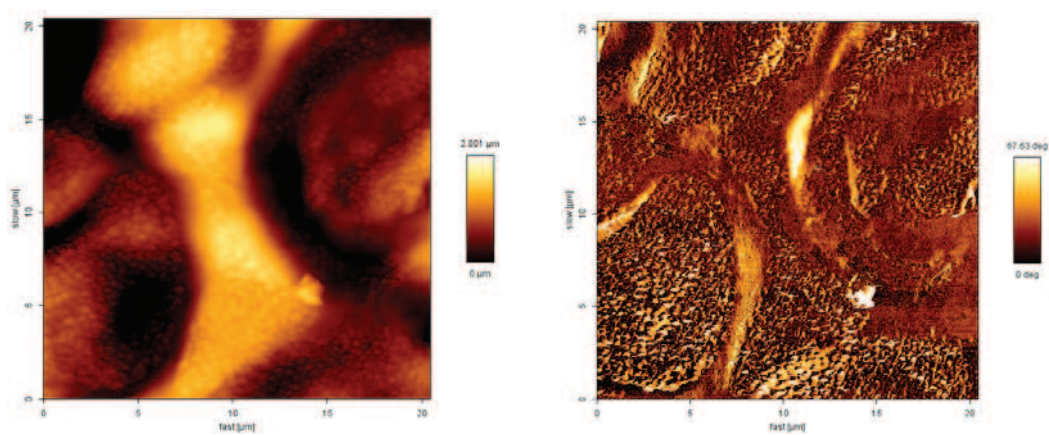
4.1.3 Caracterização microscópica por AFM

As mudanças na morfologia da superfície dos filmes antes e após o tratamento por plasma foram observadas por AFM e os resultados estão apresentados na Figura 4.6. A Figura 4.6 apresenta tanto imagens topográficas como imagens de contraste de fase obtidas na região entre o grânulo e a matriz para os diferentes tratamentos por plasma empregado, em modo contato intermitente. O tamanho da área analisada variou entre 10x10 até 20x20 μm^2 . A escala à direita das imagens topográficas corresponde a diferenças de altura da região analisada. A escala à direita das imagens de contraste de fase, indica a diferença de fase entre as oscilações da haste e o sinal padrão que movimenta a cerâmica piezelétrica durante o modo de contato intermitente.

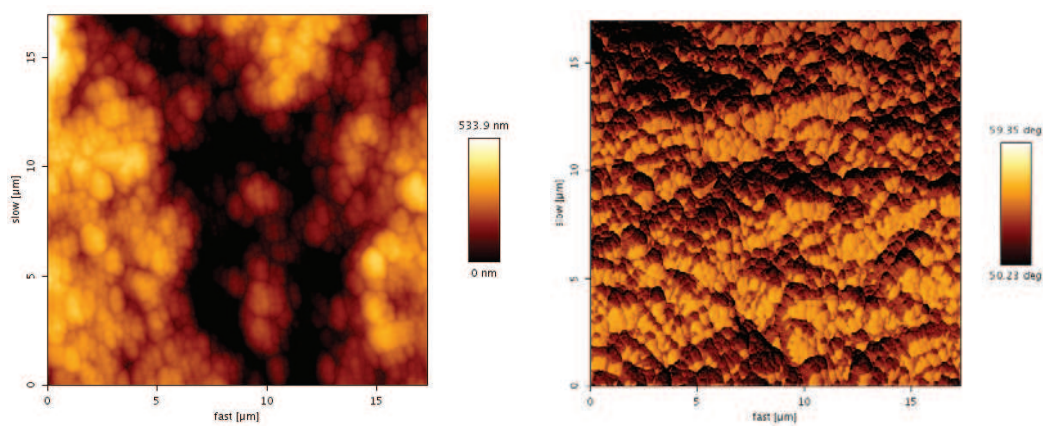
A Figura 4.6 (a) apresenta a imagem do filme de amido não-tratado. Observa-se um grânulo inchado do amido gelatinizado circundado por uma matriz composta essencialmente de amilose, uma vez que esta é mais solúvel em água do que amilopectina, devido sua estrutura linear (VAN SOEST, 1996, SOUZA e ANDRADE, 2000, THIRÉ, 2003). Na imagem de contraste de fase observa-se uma nítida distinção entre a morfologia da matriz e a região do grânulo bem como uma interface profunda entre eles.



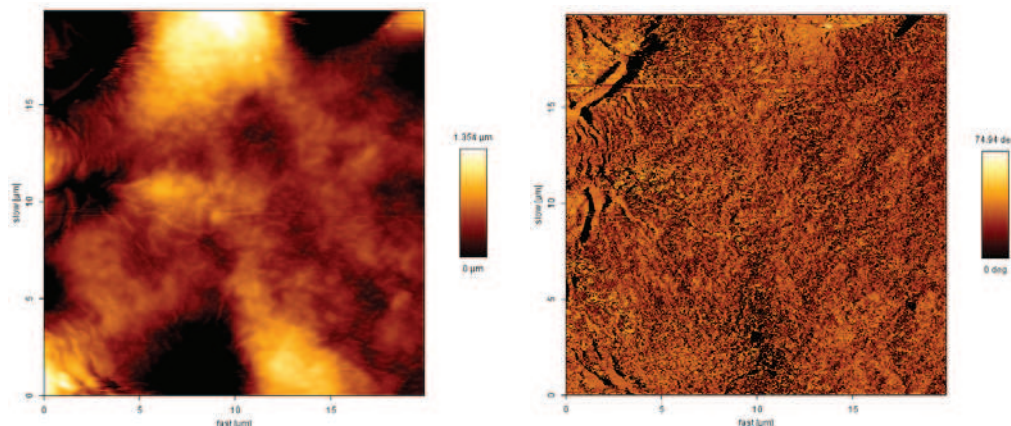
(a) filme de amido de milho



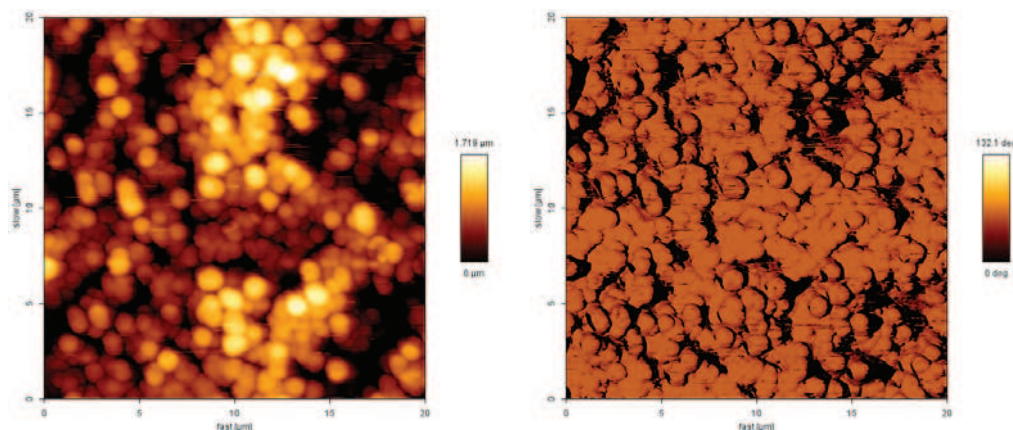
(b) filme de amido tratado por plasma de SF_6



(c) filme de amido tratado por plasma de HMDSO



(d) filme de amido tratado por plasma de HMDSO/SF₆



(e) filme de amido tratado por plasma de SF₆/HMDSO

Figura 4.6 – Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas por AFM dos filmes de amido tratados por plasma a -200 V por 10 minutos.

Na Figura 4.6 (b) após o tratamento por plasma de SF₆ a superfície dos filmes sofreu mudanças em sua topografia e contraste de fase. Observa-se que a região granular e a matriz apresentam uma textura submicrométrica conforme o que foi visto por microscopia confocal de varredura laser na Figura 4.4 (b) e (d). A modificação induzida nestas áreas pode estar relacionada às diferentes taxas de desbaste (*etching*) nas diferentes regiões da amostra. Esse filme também apresenta uma hidrofobicidade alta conforme Figura 4.1.

Em comparação com o filme de amido não-tratado, um aumento substancial da rugosidade foi observado para os filmes tratados por plasma de SF₆ (Figura 4.6 b) e para os filmes tratados por SF₆/HMDSO (Figura 4.6 e). Estes resultados mostraram que a

rugosidade no filme de amido após o tratamento por plasma de SF_6 ainda permaneceu na superfície do filme após o recobrimento com plasma de HMDSO. Após a reticulação e incorporação de flúor, a superfície foi recoberta com HMDSO recobrindo assim a região de interface e gerando uma morfologia mais homogênea. Embora a Figura 4.6 (e) assemelhe-se muito a uma imagem obtida por uma ponta cega, a mesma imagem foi observada utilizando-se quatro agulhas diferentes.

Após o recobrimento com HMDSO (Figura 4.6 c) ocorreu uma mudança na rugosidade e na distribuição do contraste de fases na matriz e na região granular. Conforme visto na imagem (b), a deposição por plasma com HMDSO recobriu a superfície da amostra de forma uniforme diminuindo a profundidade dos intervalos nos grânulos de amido gelatinizados. Na Figura 4.6 (d) a polimerização com HMDSO ocorreu anterior ao tratamento com plasma de SF_6 , não resultando numa mudança de rugosidade significativa.

4.1.4 Curva de força por distância

As curvas de força foram obtidas em diferentes locais de uma mesma amostra (matriz e região granular) para construir um mapa da interação agulha-superfície e dar uma compreensão plena da estatística da interação. O caminho mais direto para plotar os dados mostra o movimento do piezo durante a curva de força contra a deflexão da haste. A deflexão é medida pelo feixe óptico que envia um sinal elétrico (Volts) que é proporcional à deflexão da haste.

De acordo com a literatura estudada no item 2.5.1, a força adesiva entre a agulha de AFM e a amostra aumenta devido ao fato de o material ser exposto às condições ambientais, resultando na adsorção de vapor de água e outros contaminantes onde a força capilar da água é de grande influência. A medida da força adesiva pode ser utilizada como parâmetro de comparação da hidrofilicidade entre filmes de amido recobertos e de seus substratos. A análise por meio da curva de força por distância é pontual, o que permite diferenciar o grau de hidrofilicidade da matriz e da região granular do filme.

Na Tabela 4.1 são apresentados os valores médios de força adesiva, do módulo de elasticidade (S^*) na superfície do filme e a rugosidade média quadrática (RMS) da

superfície do filme para os filmes não-tratados e tratados com plasma de SF_6 , plasma de HMDSO e plasma de (HMDSO/SF_6) e seu processo inverso.

Observa-se que o módulo de elasticidade (S^*) na superfície para os filmes após tratamento com SF_6 foi maior, devido à reticulações provocadas na superfície do substrato, enrijecendo-o. O mesmo é observado para o filme de amido tratado primeiro com SF_6 e em seguida recoberto com HMDSO, pois este último acompanhou a superfície do revestimento anterior. A rugosidade deste recobrimento (SF_6/HMDSO) também foi alta conforme visto na Tabela 4.1 onde o filme tratado somente por SF_6 também apresenta rugosidade alta. Essa rugosidade pode ser observada nas Figuras 4.5 (b) e 4.6 (e) das análises de confocal e AFM respectivamente.

O módulo de elasticidade na superfície para os filmes recobertos com HMDSO apresentam-se muito baixos, pois esse tratamento não provocou o enrijecimento da superfície e, portanto, não promove a formação de ligações cruzadas. A rugosidade apresentada para os filmes HMDSO e (HMDSO/SF_6) são as menores desta série e, portanto, justifica as imagens de micrografia confocal onde vimos o recobrimento das regiões de interface entre o grão e a matriz. Também sua hidrofobicidade não se apresentar tão alta acredita-se que esse filme não deve formar um recobrimento contínuo na superfície permitindo a permeação de água.

Observou-se que a maior adesão está de fato nos filmes de amido sem recobrimento. Sabe-se que superfícies hidrofílicas, como no caso do filme de amido, são cobertas com uma fina camada de água em condições ambientes. Essa camada une a agulha e a amostra quando estão próximas resultando numa forte adesão. O menisco de água, conforme visto na Figura 2.8, pode ser formado por contaminantes do ar ambiente ou da fina camada de contaminação da superfície da amostra produzidos durante a sua preparação (ZANETE, 2006) ou pela umidade relativa. O filme de amido apresentou rugosidade alta provavelmente devido ao fato da imagem ser maior abrangendo maior área analisada e devido às regiões de interface (depressão entre o grão e a matriz).

Forças capilares altas também foram observadas nas amostras com deposição de HMDSO, SF_6 e (SF_6/HMDSO) com exceção do filme com revestimento de (HMDSO/SF_6) que apresentou uma adesão 50% menor conforme podemos ver também na Figura 4.7

(a). Provavelmente deve ter ocorrido uma fraca condensação capilar sobre o substrato mais hidrofóbico e com menor rugosidade onde a interação entre a agulha de AFM e a superfície tornou-se praticamente independente da umidade do ar, conforme vistos nos estudos de FUJIHARA *et al.*, (1996) e XIAO e QUIAN, (2000). Esses estudos sugeriram também que podemos distinguir os materiais hidrofóbicos e hidrofílicos por meio dessas forças adesivas.

Tabela 4.1 Valores médios obtidos por meio de curva de força por distância e imagens topográficas para filmes tratados por plasma de SF₆ a -100 V por minutos e -200 V por 10 minutos para HMDSO.

-200V 10min	Adesão (nN)	S* (N/m)	RMS (nm)
Amido	19,2±2,9	4,0±0,30	345,7±284,9
HMDSO	15,3±3,4	3,1±0,04	133,1±114,3
SF ₆	15,1±5,6	17,0±0,04	521,9±466,7
SF ₆ /HMDSO	14,3±3,6	17,0±0,04	554,7±432,5
HMDSO/SF ₆	7,1±2,6	4,4±0,04	139,7±114,8

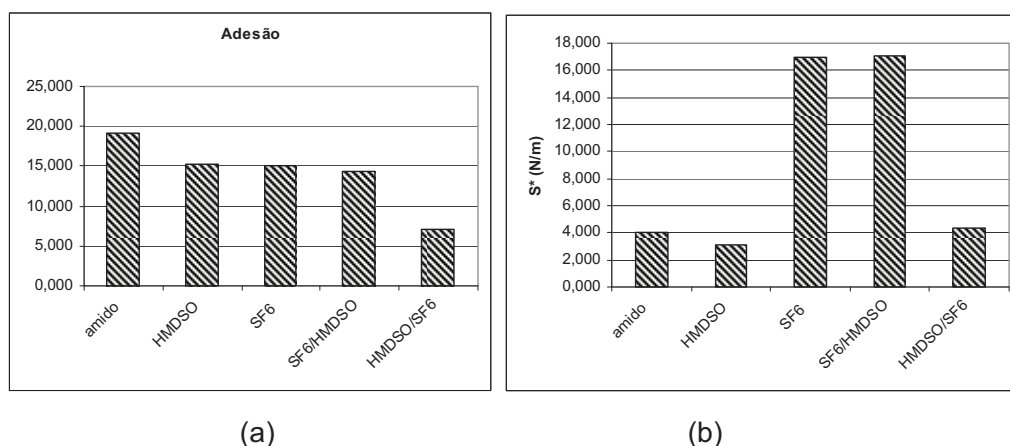


Figura 4.7 – (a) Adesão e (b) módulo de elasticidade S* na superfície dos filmes de amido não-tratados e tratados por plasma obtidos por meio da análise de curva de força por distância.

4.1.5 Análise de espectrometria de fotoelétrons de raios-X (XPS)

A análise química de XPS foi realizada em filmes de amido de milho tratados com SF₆, HMDSO e SF₆/HMDSO. Os resultados estão apresentados nas Tabela 4.2 (a), (b) e

(c). A análise detalhada dos espectros do pico de carbono no XPS está na Tabela 4.2 (a) e indica que a contribuição do C_{1s} permanece, independentemente do tratamento de base, composto basicamente de três picos principais a 285,4 eV, 287,1 eV e 289,6 eV.

Tabela 4.2 – Energias de ligação (eV) e a correspondente quantidade (%) na superfície de filmes de amido de milho modificados por plasma de: (a) tratamento por plasma de SF₆ (b) polimerização por plasma de HMDSO e (c) tratamento por plasma de SF₆/HMDSO.

Energia de ligação (eV)	Quantidade (%)
285.4 (C-C sp ² /sp ³)	17.9
287.1 (C-CF iônica)	41.1
288.15 (O=C-OR; O=C-OH)	25.1
289.6 (C-F covalente)	15.9

(a) SF₆

Energia de ligação (eV)	Quantidade (%)
oxigênio	33.0
carbono	44.0
silício	23.0

(b) HMDSO

Energia de ligação (eV)	Quantidade (%)
flúor	1.2
oxigênio	31.3
carbono	43.0
silício	24.5

(c) SF₆/HMDSO

O pico a 285,4 eV está relacionado com sp² e sp³ de carbono tal com apresentado em filmes de carbono amorfo (AYALA *et al.*, 2004). O pico a 287,1 eV (C - CF) pode estar relacionado a átomos de carbono ligados a outro carbono com flúor na quantidade de 41,1% do total de intensidade do pico de carbono para o filme tratado com -100V de autopolarização. A banda a 289,6 eV (C - F) corresponde a energia de ligação C1s de um átomo de carbono diretamente ligado a um átomo de flúor (BASTOS *et al.*, 2009). Isso equivale a 5,7% de pico para o filme tratado a -100V de autopolarização.

Na Tabela 4.2 (a) onde análise química foi feita em filmes tratados apenas por SF₆, os resultados apresentados indicam o efeito da fluoração pelo elevado número de grupos de flúor modificados, respondendo por 41,1% para o C-CF e 15,9% para o pico CF. O pico em 288,15 eV pode se atribuído a O = C-OR e O = C-OH nas unidades de glicose (THIRÉ *et al.*, 2003). Os filmes tratados por plasma de SF₆ mostram uma diminuição da abundância atômica em 285,4 eV e um aumento em 287,1 eV e 288,15 eV em comparação com o amido não-tratado (SAAD *et al.* 2011), o qual pode ser explicado pelo fato de que bandas de C = O e CF foram preferencialmente formados em relação as bandas C – C (285,4 eV).

As Tabelas 4.2 (b) e (c), apresentam análises químicas de XPS dos filmes tratados com HMDSO e SF₆/HMDSO. Os filmes tratados com HMDSO apresentam em sua estrutura uma elevada porcentagem de carbono, silício e oxigênio referentes ao recobrimento. Os filmes tratados com SF₆/HMDSO, apresentam além desses elementos, ligações do tipo C-F na superfície.

4.2 Filmes de amido modificados por plasma de SF₆ e C₂H₂

Dando seqüência a resultados anteriores do grupo de pesquisa de Superfícies e Interfaces, filmes de amido reforçados com fibra de bananeira foram submetidos ao tratamento por plasma. Como o tratamento por plasma de SF₆, apresentado por BASTOS (2010), não foi suficiente para tornar os compósitos amido/fibra de bananeira hidrofóbicos, neste trabalho foi testado um recobrimento com acetileno antes e após o tratamento com SF₆. O objetivo foi criar uma camada polimerizável na superfície dos compósitos e, a partir daí reticular esta superfície com SF₆. Antes desses tratamentos serem testados nos compósitos, testes preliminares foram realizados em filmes de amido sem adição de fibra. Para isto, utilizou-se uma tensão de autopolarização de -200 V, variando-se o tempo de tratamento. A partir desses resultados, o tratamento por plasma com SF₆ e acetileno (C₂H₂) foi testado nos filmes de amido reforçados com 10% de fibra de bananeira moída.

4.2.1 Ângulo de contato e cinética de molhabilidade

Primeiramente, foram realizadas deposições com acetileno variando-se o tempo de tratamento. Conforme se pode verificar na Figura 4.8, o melhor resultado de ângulo de

contato é dado ao filme de amido recoberto a -200 V por 40 minutos. Com base nesses resultados, utilizou-se o gás acetileno nas deposições por plasma em filmes de amido variando-se essas deposições com o gás SF_6 .

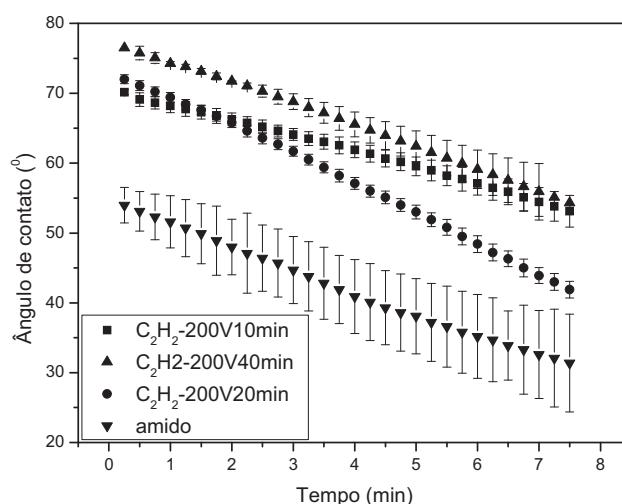
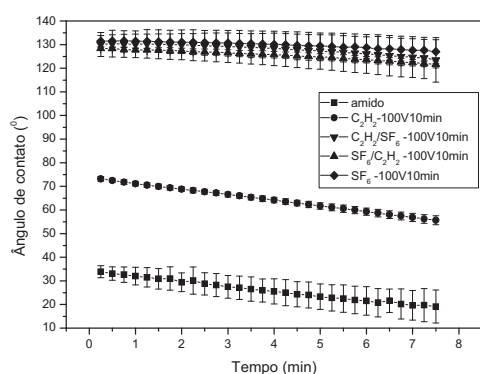
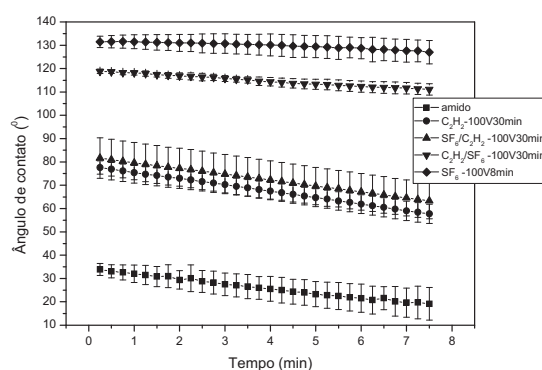


Figura 4.8 - Ângulo de contato dinâmico para filmes de amido não-tratados e tratados por plasma de acetileno em diferentes tempos e voltagens.

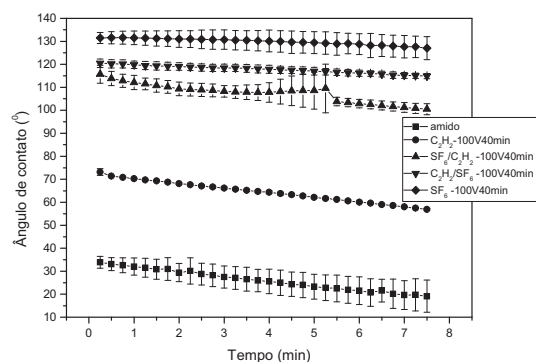
As séries de amostras apresentadas na Figura 4.9 correspondem aos resultados da análise de ângulo de contato para os filmes tratados por plasma de acetileno a -100V por 10 minutos, -100V por 30 minutos e -100V por 40 minutos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.9 - Ângulo de contato dinâmico para filmes de amido não-tratados e tratados por plasma de SF_6 a -100 V por 8 minutos e acetileno a -100V por 10 minutos (a), -100V por 30 minutos (b) e -100V por 40 minutos (c).

A Figura 4.10 mostra os valores do ângulo de contato medido em filmes de amido não-tratados e tratados por plasma de SF_6 (-100 V por 8 minutos), C_2H_2 , ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$) e a deposição em ordem inversa a -200 V por um período de tempo de 40 minutos. Conforme se pode observar, houve uma redução significativa na hidrofilicidade dos filmes de amido após os tratamentos por plasma. Observa-se que a deposição somente com acetileno acarretou em um ângulo de contato inicial de 80° , baixo em relação aos demais tratamentos.

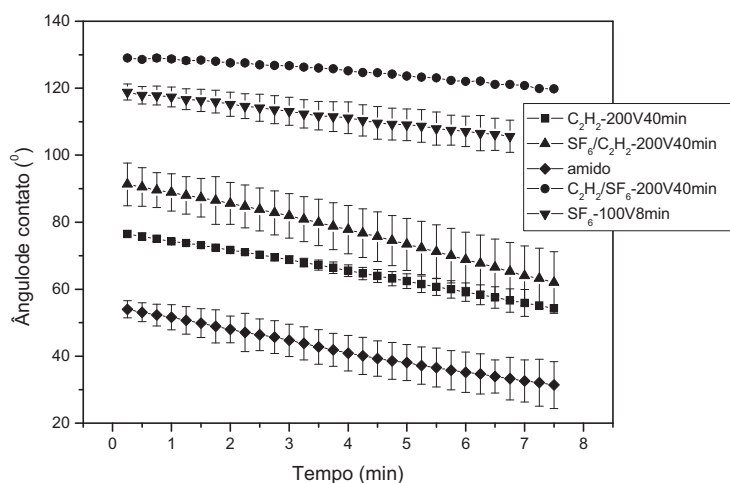


Figura 4.10 - Ângulo de contato dinâmico para filmes de amido não-tratados e tratados por plasma de acetileno (-200 V por 40 minutos) e SF_6 (-100 V por 8 minutos).

Conforme já visto anteriormente, pode-se observar na Figura 4.10, a hidrofobicidade dos filmes de amido somente com SF₆ é bastante alta chegando a um ângulo de contato inicial de 120°. Seu comportamento hidrofóbico se mantém no tratamento dado ao filme primeiramente com acetileno e posteriormente com SF₆, onde o filme apresenta um ângulo e contato inicial de 128°. O acetileno polimeriza a superfície do substrato formando um filme de carbono hidrogenado (C:H) conforme nomenclatura utilizada por Jacob (1998).

Sabe-se também que, durante o recobrimento, os íons de hidrogênio apresentam uma penetração profunda podendo inclusive difundir-se para camadas mais interiores do substrato (JACOB, 1998). Durante a deposição de C:H por plasma, a superfície do sólido é bombardeada por partículas energizadas que penetram no recobrimento e colidem com elétrons e núcleos de átomos da fase sólida. Em um substrato polimérico, a energia trocada durante a colisão pode resultar na formação de ligações insaturadas de carbono (C=C, C≡C), fragmentação de cadeias e reações de reticulação, etc. (VIDAURRE, 2001).

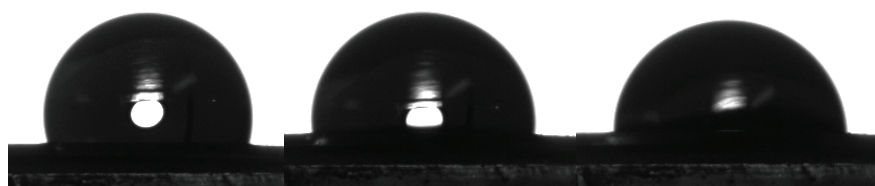
As tensões internas criadas no filme durante a deposição de C:H por plasma são liberadas no substrato macio de amido podendo danificá-lo, pois, o filme apresentou-se quebradiço após esse tratamento devido ao aparecimento de microtrincas na superfície.

A origem de microtrincas pode ser devido a tensões internas na camada de a-C:H. Estudos têm mostrado que tensões internas de a-C:H aumentam com o aumento da densidade das camadas. Assim, pode-se prever que a densidade de trincas aumenta com o aumento da densidade do filme, aumentando assim efetivamente a superfície polimérica exposta (VASQUEZ-BORUCKI, 2000).

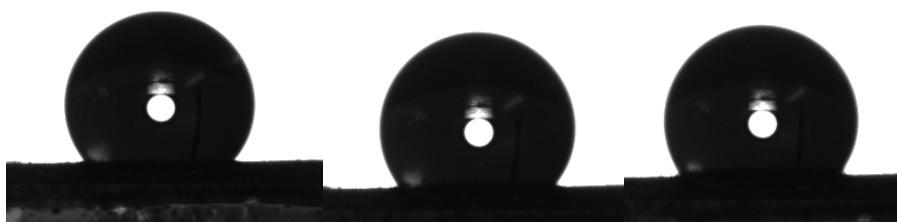
Na Figura 4.10, a cinética de molhabilidade está ilustrada nas fotos da gota de água sobre o filme de amido modificado inicialmente por plasma de SF₆ e recoberto por plasma de acetileno a -200 V por um período de tempo de 40 minutos.

A série de fotos na Figura 4.11 (a) ilustra que a gota de água começou a ser absorvida pelo filme de amido tratado com SF₆/C₂H₂, ou seja, sua hidrofobicidade diminuiu rapidamente e durante o término do ensaio o ângulo de contato final vai para 62°, já que a gota pode estar sendo absorvida através das microtrincas do recobrimento.

Apesar do tratamento com SF_6 aumentar a hidrofobicidade do filme, a polimerização por acetileno ocorre posteriormente e, com um tempo maior de deposição (40 minutos). Este tratamento aumenta a densidade da camada de C:H e, conseqüentemente, a quantidade de trincas no recobrimento, implicando na maior absorção de água nesta superfície (VASQUEZ-BORUCKI, 2000).



(a) $\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$



(b) $\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$

Figura 4.11 – Fotos da gota de água sobre o filme de amido recoberto por plasma de (a) $\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ e (b) $\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$ no tempo de 0,25, 3,75 e 7,5 minutos respectivamente.

No caso das fotos na Figura 4.11 (b), o tratamento começou primeiro com C_2H_2 e em seguida foi realizado o tratamento com SF_6 . Observa-se que o ângulo de contato inicial para esse filme foi de 128° , caracterizando-o como um dos mais hidrofóbicos dessa série de amostras, ficando equiparado apenas com o filme tratado somente com SF_6 que apresentou um ângulo de contato próximo a 120° . Nesse caso, o filme de C:H é depositado no substrato de amido e o SF_6 faz um tratamento de desbaste na superfície, diminuindo a quantidade de microtrincas que seriam formadas no recobrimento. Observa-se ao longo do experimento que a gota permaneceu aproximadamente constante, indicando que não houve espalhamento da gota nesta superfície.

4.2.2 Caracterização microscópica por AFM

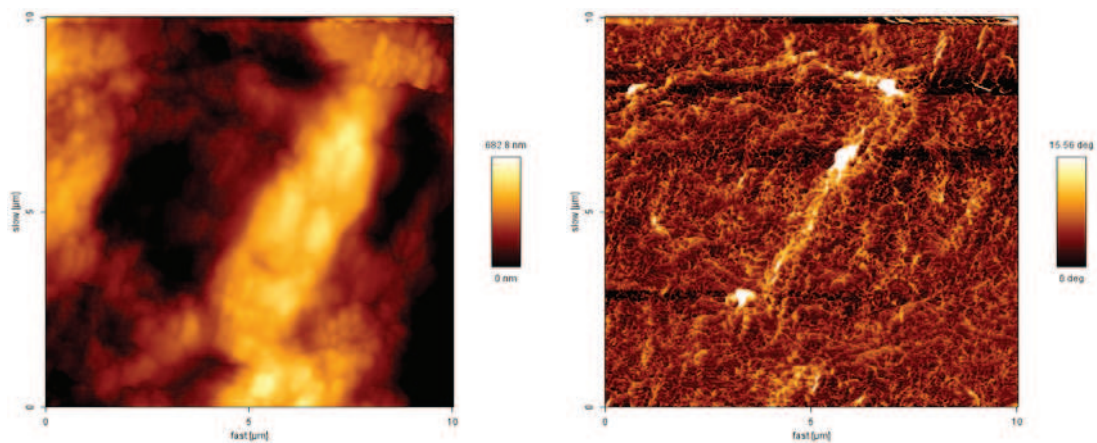
A Figura 4.12 apresenta imagens analisadas por AFM no modo contato intermitente de topografias e contraste de fase dos filmes de amido recobertos com SF₆ (-100 V por 8 minutos), e C₂H₂ tratados a -200 V por 40 minutos. O tamanho da área analisada variou entre 10x10 μm².

Comparando-se as imagens dos substratos de amido não-tratado e tratado, observa-se que houve uma alteração significativa na morfologia dos filmes, uma vez que não é mais possível identificar a região entre a matriz e o grânulo. Aparentemente, o tratamento recobriu todo o substrato, o que foi observado em todos os filmes tratados.

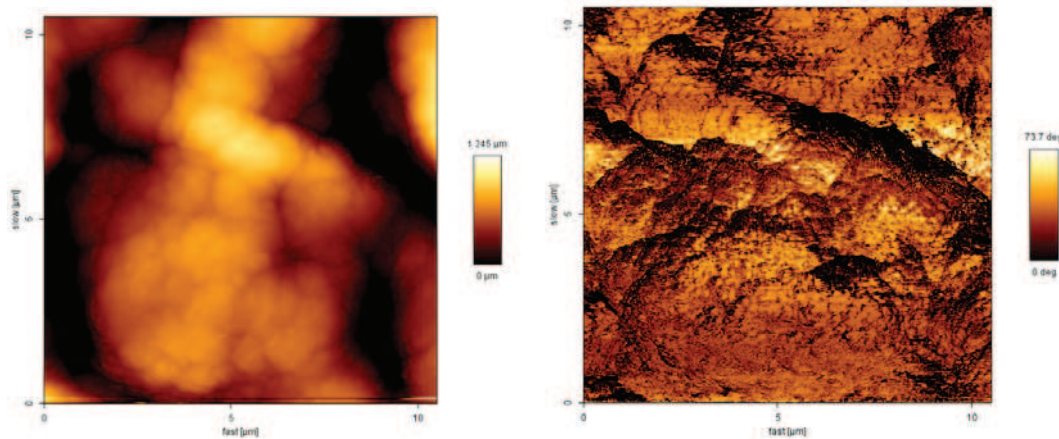
Na Figura 4.12 (a) observa-se pela topografia e de contraste de fase que o recobrimento do filme com acetileno apresentou certa homogeneidade. Parece que o acetileno preencheu vales da superfície do filme. O seu ângulo de contato inicial foi próximo a 80° constituindo assim, num filme com boa hidrofobização.

No caso dos recobrimentos das Figuras 4.12 em (b) e (c), pode-se observar que existe uma diferença muito grande na rugosidade da superfície desses filmes. A rugosidade pode aumentar em função da taxa de erosão causada pelo bombardeamento de íons. O filme (C₂H₂/SF₆) é o filme que apresenta a maior rugosidade.

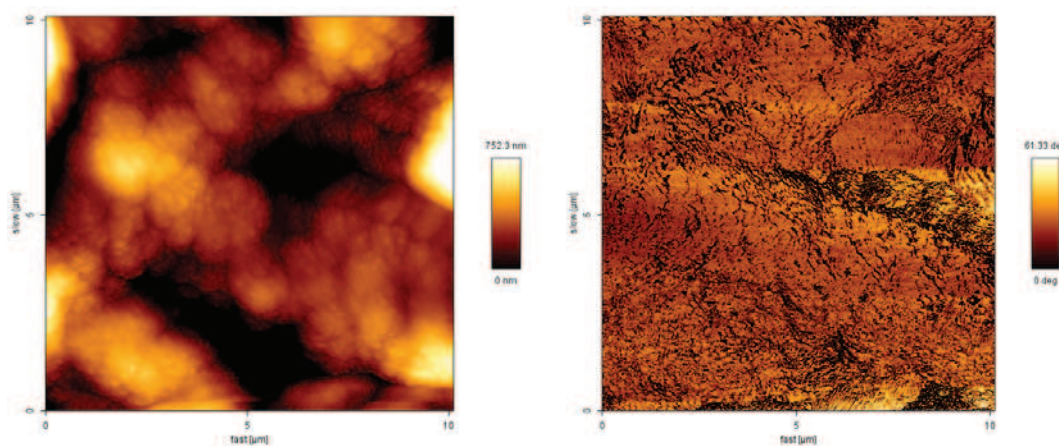
Os resultados apresentados na Figura 4.10 mostram que os filmes apresentaram diferenças de ângulo de contato inicial de 87° para o filme de SF₆/C₂H₂ e de 128° para o filme de C₂H₂/SF₆, ou seja, o filme com melhor desempenho hidrofóbico dessa série de amostras e com maior rugosidade. Isso ocorre devido ao tratamento com SF₆, já explicado anteriormente e que o SF₆ consegue reticular sobre o filme polimerizado por acetileno. O filme de SF₆/C₂H₂ também se apresenta hidrofóbico. As imagens de contraste de fase dos filmes de amido recobertos apresentam uma grande alteração na morfologia em comparação com o filme não-tratado.



(a) C_2H_2



(b) C_2H_2/SF_6



(c) SF_6/C_2H_2

Figura 4.12- Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas por AFM dos filmes de amido tratados por plasma de SF_6 (-100 V por 8 minutos) e acetileno a -200V por 40 minutos.

4.2.3 Curva de força por distância

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores médios de força adesiva, módulo de elasticidade na superfície (S^*) e rugosidade média quadrática (RMS) obtidos para os filmes não-tratados e tratados com plasma de SF_6 , plasma de C_2H_2 e tratamento de plasma com $(\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6)$ e seu processo inverso $(\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2)$. As análises foram feitas em ar utilizando-se agulhas NSC14/AIBS (*Micromasch*) com constante de mola 5N/m.

Observa-se que a adesão do filme de amido foi bastante alta devido às forças de capilaridade. Os filmes com C_2H_2 e $(\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2)$ apresentam adesão alta e, isso pode ser confirmado pelo resultado de ângulo de contato na Figura 4.10. Esses filmes apresentaram uma rugosidade mais baixa que o filme de amido não-tratado (que apresentam depressões nas regiões de interface) e mais baixa que o filme $\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$. Acredita-se que o acetileno polimeriza a superfície do filme de amido recobrando as regiões de interface e que quando polimerizado após o tratamento com SF_6 , essa polimerização recobre parcialmente a rugosidade provocada pelo desbaste.

A menor adesão apresentada pelo filme recoberto com $(\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6)$ se deve provavelmente ao tratamento com SF_6 que reticula a superfície promovendo a formação de ligações cruzadas enrijecendo o filme. A hidrofobização da superfície desse filme é a mais alta devido à rugosidade causada pelo SF_6 conforme visto no cálculo de rugosidade da Tabela 4.3. Esses resultados podem ser confrontados com os resultados de hidrofobicidade apresentados na Figura 4.10.

Tabela 4.3 - Valores médios obtidos por meio de curva de força por distância e imagens topográficas para filmes recobertos a -200 V por 40 minutos.

-200V 40min	Adesão (nN)	S^* (N/m)	RMS (nm)
Amido	19,2±2,9	4,0±0,3	345,7±284,9
$\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$	13,3±38,6	63,9±0,3	192,1±160,5
$\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$	8,2±15,8	36,8±0,3	253,7±212,2
C_2H_2	30,4±12,9	137,6±0,3	159,7±140,9

O módulo de elasticidade da superfície (S^*) dos filmes apresentado no gráfico da Figura 4.13 (b), apresentou um aumento significativo quando os filmes de amido de milho

foram tratados por plasma de C_2H_2 e (SF_6/C_2H_2) . O filme recoberto por acetileno é o mais enrijecido, tendo seu módulo de elasticidade 10 vezes maior que o do amido puro. O filme recoberto por (SF_6/C_2H_2) , apresentou o maior módulo de elasticidade, provavelmente devido ao enrijecimento da superfície do filme após a deposição de C:H.

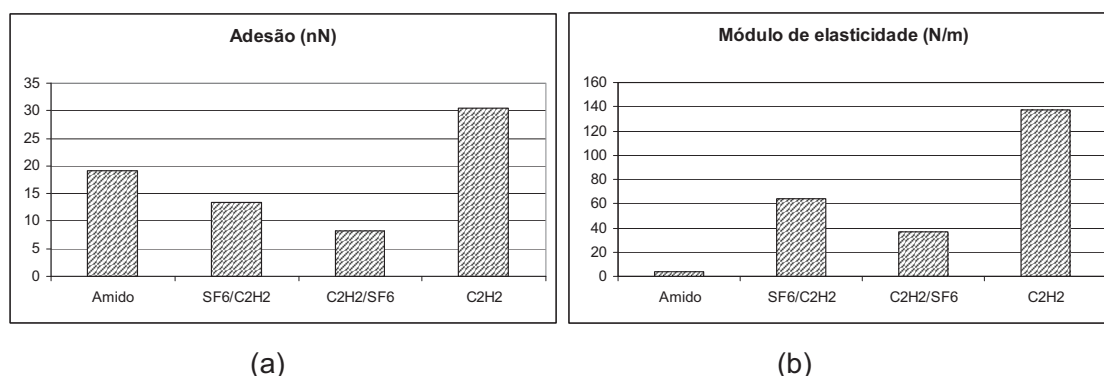


Figura 4.13 - Adesão e módulo de elasticidade (S^*) dos filmes de amido não-tratados e tratados por plasma obtidos por meio da análise de curva de força por distância.

4.3 Tratamento por plasma em filmes de amido com 10% de fibra de bananeira utilizando SF_6 e C_2H_2

Nesta seção, foram obtidos filmes de amido de milho produzidos por evaporação de solvente, plastificados com água e glicerol e reforçados com 10% de fibra de bananeira moída. Os filmes foram tratados por plasma utilizando o gás acetileno e também se fez um tratamento na superfície do filme utilizando-se o SF_6 a -100 V por 8 minutos. O objetivo principal foi a obtenção de filmes de amido termoplástico reforçados com fibra de bananeira com hidrofobicidade reduzida. A escolha dos gases e as condições de deposição foram baseadas na seção anterior.

4.3.1 Ângulo de contato e cinética de molhabilidade

As séries de amostras apresentadas na Figura 4.14 correspondem aos resultados da análise de ângulo de contato para os filmes reforçados com 10% de fibra de bananeira moída tratados por plasma de SF_6 a -100V por 8 minutos e acetileno a -100V por 10 minutos, -100V por 30 minutos e -200V por 40 minutos. Estas séries estão aqui mostradas

para complementar e ajudar a compreender os resultados obtidos para as outras séries de filmes que estão discutidas.

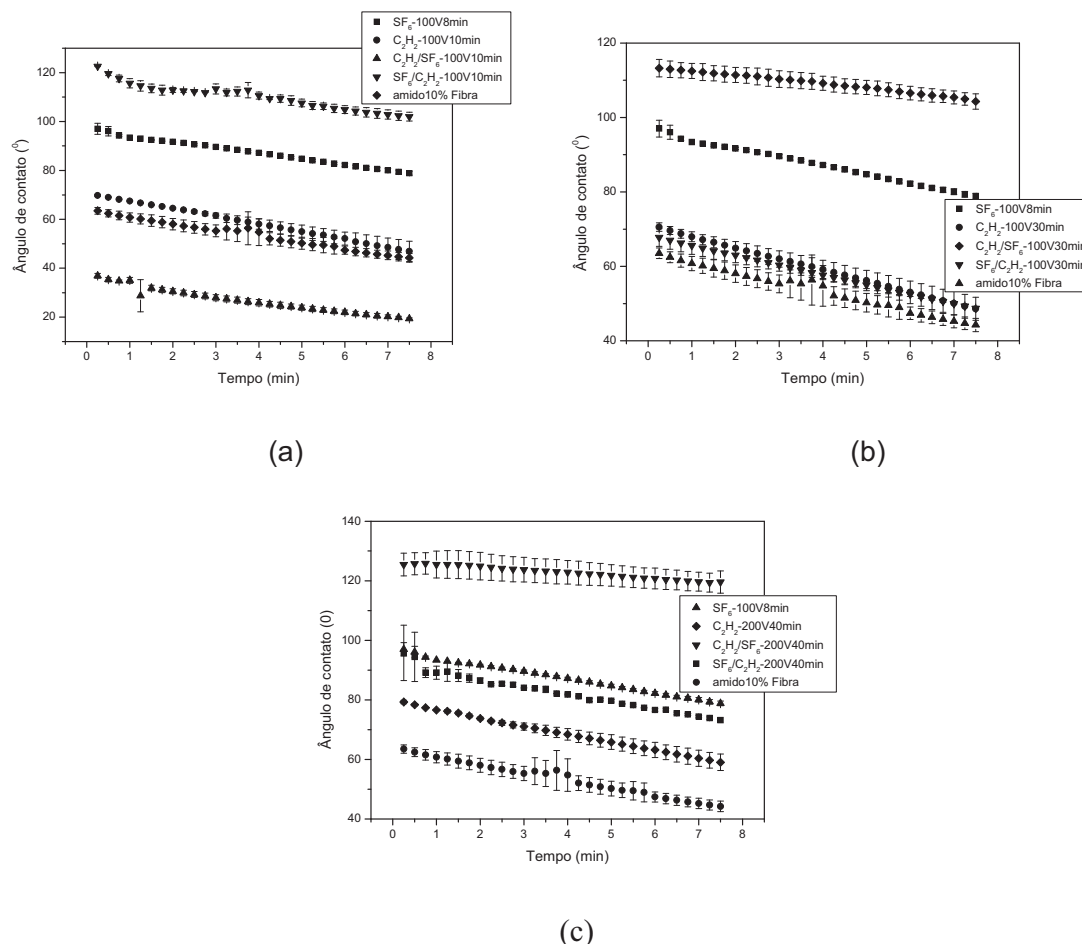


Figura 4.14 - Ângulo de contato dinâmico para filmes de amido reforçados com 10% de fibra de bananeira não-tratados e tratados por plasma de SF_6 a -100 V por 8 minutos e acetileno a -100V por 10 minutos (a), -100V por 30 minutos (b) e -200V por 40 minutos (c).

A Figura 4.15 mostra os valores do ângulo de contato medido em filmes de amido não-tratados e tratados por plasma de SF_6 (-100 V por 8 minutos), C_2H_2 , ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$) e o tratamento em ordem inversa a -100 V por um período de tempo de 40 minutos. O ensaio foi realizado conforme as séries das amostras anteriores.

Segundo Averous *et al.* (2001), 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 hidrófila que o amido. 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 e 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. 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 (BASTOS, 2010).

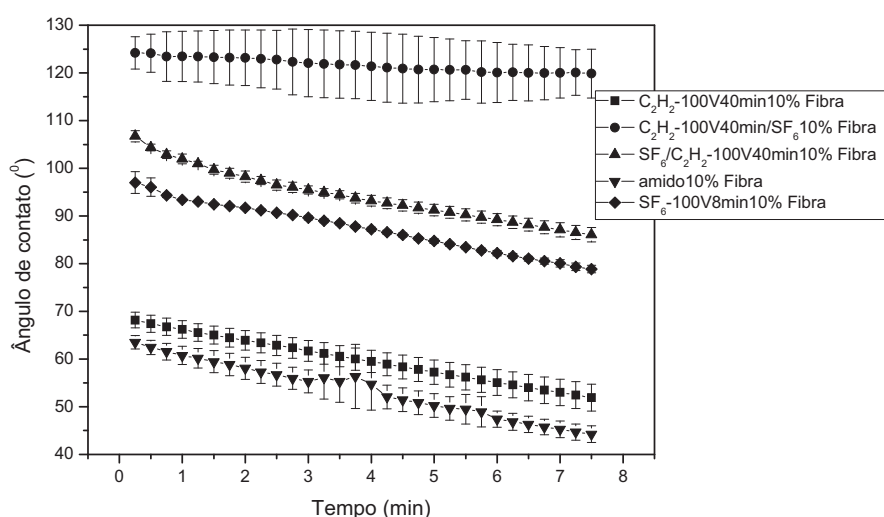


Figura 4.15 - Ângulo de contato dinâmico para filmes de amido reforçados com 10% de fibra de bananeira não-tratados e tratados por plasma de SF_6 (-100 V por 8 minutos) e acetileno a -100 V por 40 minutos.

Em comparação com filmes de amido com 10% de fibra não-tratado, houve uma redução na hidrofobicidade dos filmes de amido reforçados com 10% de fibra de bananeira após os tratamentos por plasma. Observa-se que a deposição somente com acetileno apresenta um ângulo de contato mais baixo em relação aos demais. Conforme visto no parágrafo anterior, pode-se observar na Figura 4.15, que os filmes de amido reforçados com 10% de fibra e tratados primeiramente com SF_6 apresentam ângulo de contato inicial por volta de 100° e não mantêm a hidrofobicidade constante durante todo o ensaio. Os filmes tratados primeiramente com C_2H_2 e posteriormente com SF_6 (C_2H_2/SF_6)

apresentam comportamento hidrofóbico e se mantêm assim durante todo o ensaio. Sabe-se que o C_2H_2 polimeriza a superfície do filme e que o SF_6 consegue reticular a superfície do amido polimerizado por C_2H_2 através da formação de ligações cruzadas, fazendo assim, com que o filme apresente uma hidrofobicidade alta.

Na Figura 4.16, a cinética de molhabilidade está ilustrada nas fotos da gota de água sobre o filme de amido recoberto por plasma de SF_6 a -100 V por 8 minutos e acetileno a -100V por 40 minutos. A série de fotos das gotas foi tirada durante o experimento no início, meio e fim do ensaio. Os filmes que apresentam hidrofobicidade alta mantiveram a gota parcialmente absorvida pelo filme por um tempo bem superior ao do ensaio.

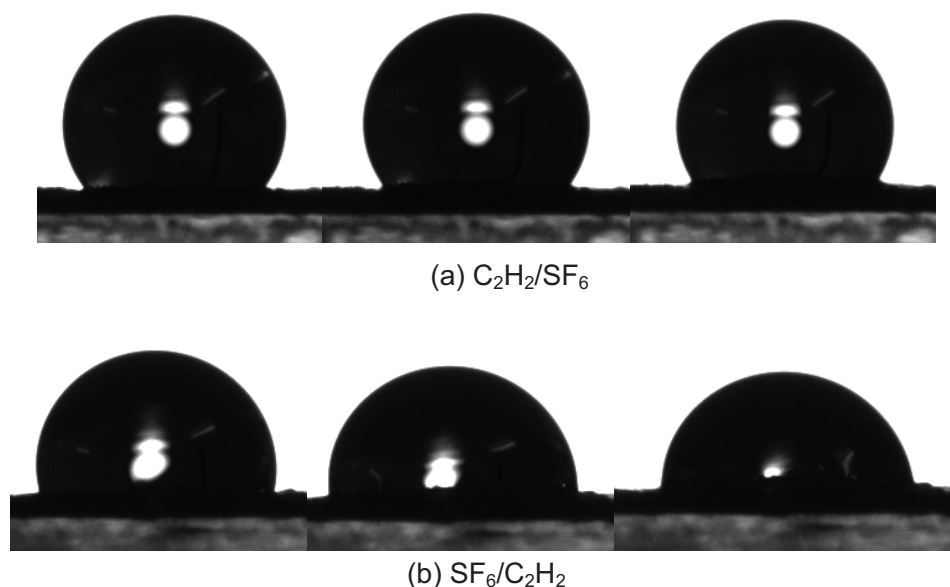


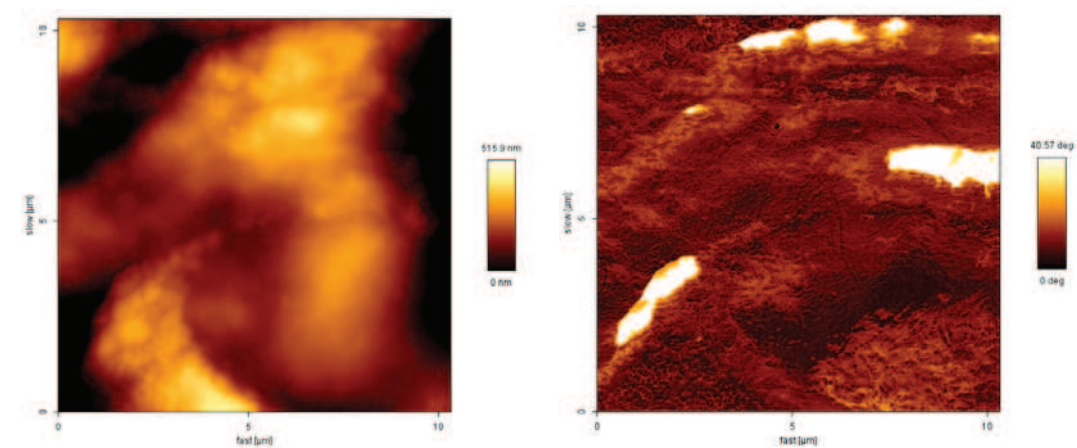
Figura 4.16 – Fotos da gota de água sobre o filme de amido reforçado com 10% de fibra de bananeira e tratado por plasma de: (a) C_2H_2/SF_6 e (b) SF_6/C_2H_2 no tempo de 0,25, 3,75 e 7,5 minutos respectivamente.

A sequência de fotos em (a) ilustra que a gota de água se manteve hidrofóbica pelo filme de amido recoberto com C_2H_2/SF_6 , sendo que sua hidrofobicidade não diminuiu rapidamente durante o término do ensaio. O ângulo de contato inicial para esse filme foi de aproximadamente 125° , caracterizando-o como um filme bastante hidrofóbico. No caso das fotos em (b), o tratamento começou primeiro com SF_6 e em seguida foi feita a deposição com C_2H_2 . Observa-se que o ângulo de contato inicial para esse filme foi de

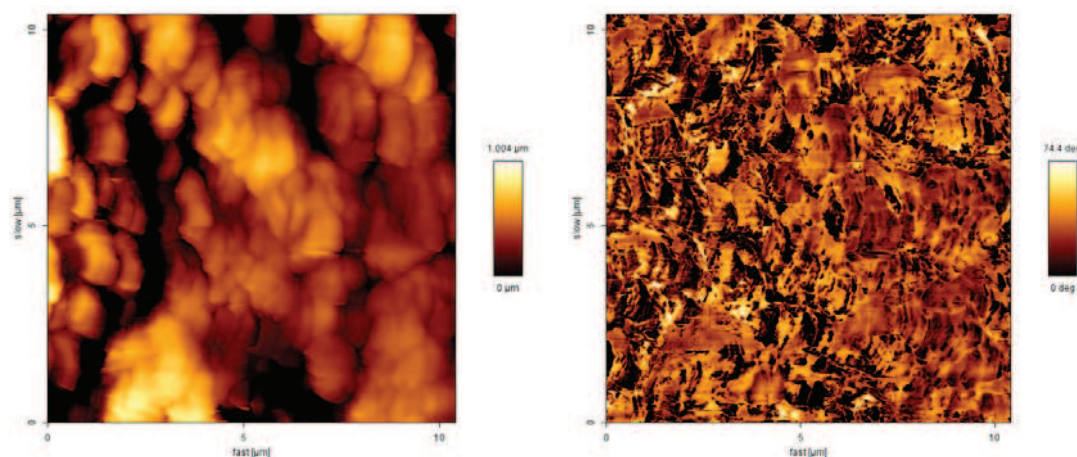
aproximadamente 109° , caracterizando-o também como um filme hidrofóbico. Porém, a gota não manteve a mesma estabilidade durante o experimento, resultando numa absorção parcial pelo filme. Observa-se ao longo do experimento que houve espalhamento da gota pela superfície, conforme ocorreu com o filme não tratado.

4.3.2 Caracterização microscópica por AFM

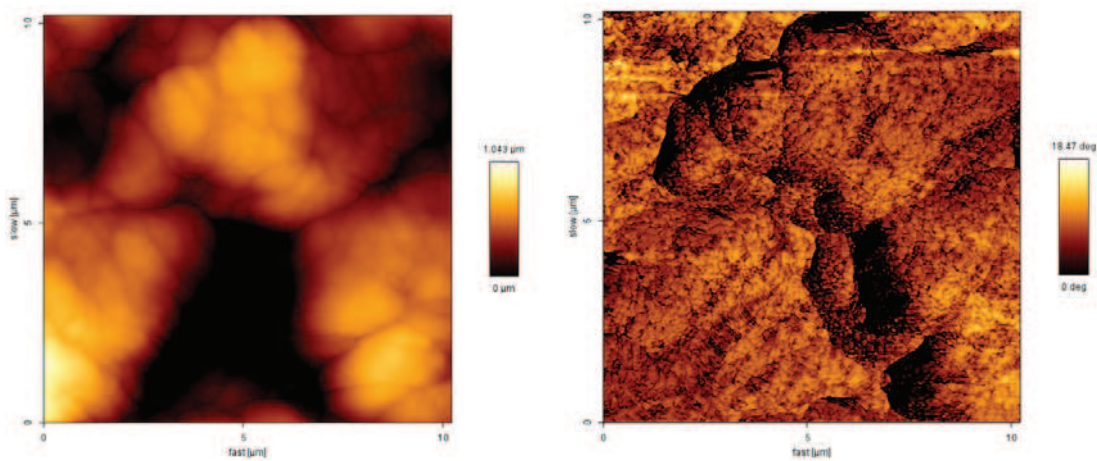
A Figura 4.17 apresenta imagens topográficas e de contraste de fase obtidas por AFM no modo contato intermitente dos filmes de amido reforçados com 10% de fibra de bananeira e tratados com C_2H_2 e SF_6 , tratados a -100 V por 40 minutos. O tamanho da área analisada foi de aproximadamente $10 \times 10 \mu m^2$. Os filmes de amido reforçados com 10% de fibra e recobertos por plasma de acetileno não apresentam trincas em sua superfície conforme os filmes da seção 4.2.



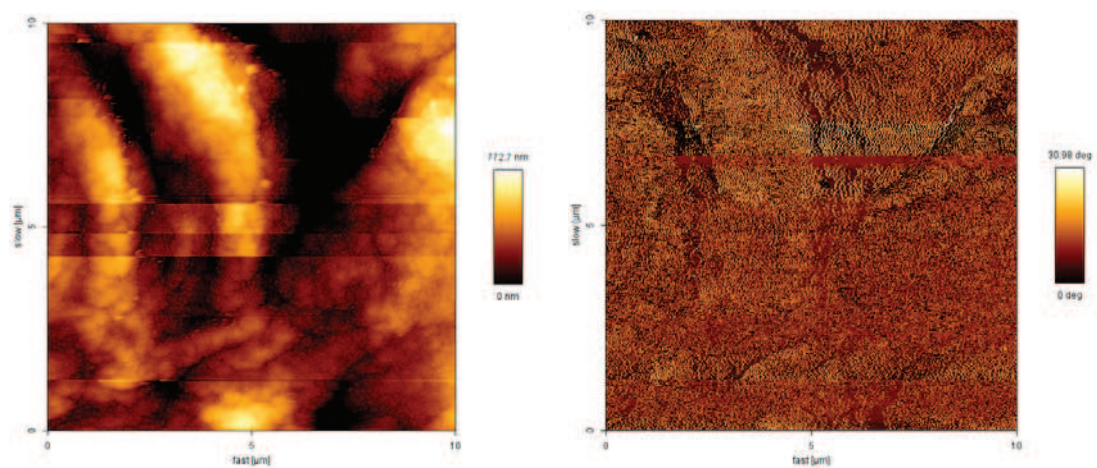
(a) filme de amido reforçado com 10% de fibra



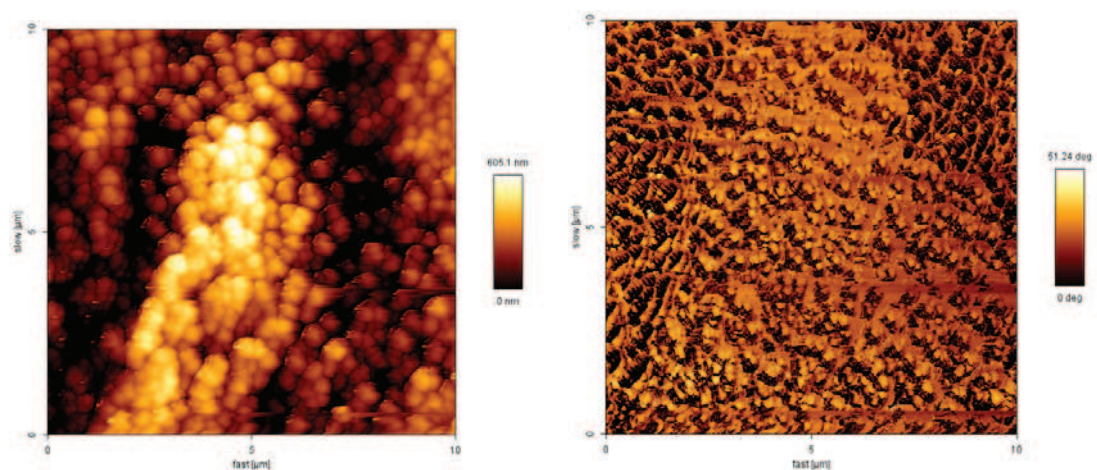
(b) filme de amido tratado por plasma de SF_6



(c) C_2H_2



(d) C_2H_2/SF_6



(e) SF_6/C_2H_2

Figura 4.17- Imagens topográficas e de contraste de fase obtidas por AFM dos filmes de amido reforçados com 10% de fibra de bananeira tratados por plasma de SF_6 a -100 V por 8 minutos e acetileno a -100 V por 40 minutos.

Comparando-se as imagens dos substratos de amido não-tratados e tratados, observa-se que houve uma alteração significativa na morfologia dos filmes, uma vez que não é mais possível identificar a região de interface entre a matriz e o grânulo. Aparentemente a micrografia do filme de amido com fibra não-tratado por plasma apresenta a dispersão das fibras na matriz do filme. A Figura 4.17 (a) também mostra uma continuidade entre as regiões que contém fibras e a matriz.

Na Figura 4.17 (b) no filme tratado somente com SF_6 acredita-se que o tratamento tenha causado um desbaste (*etching*) em sua superfície, porém, não conseguindo reticular. Na Figura 4.17 (c) observa-se pela topografia que o recobrimento do filme com acetileno apresentou certa homogeneidade. Parece que o acetileno polimerizou a superfície do filme acompanhando seu relevo. O ângulo de contato foi próximo a 70° . Neste caso, pode-se supor que não houve interação suficiente entre a superfície do filme com fibra e o recobrimento, para que houvesse um aumento significativo de sua hidrofobicidade.

No caso dos tratamentos combinados, Figuras 4.17 em (d) e (e), houve mudança na morfologia da superfície dos filmes. Os resultados apresentados na Figura 4.15 mostram que os filmes apresentaram diferenças de ângulo de contato inicial de 106° para o filme de $\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ e de 124° para o filme de $\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$, ou seja, o filme com melhor desempenho hidrofóbico dessa série de amostras.

4.3.3 Curva de força por distância

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores médios de força adesiva, módulo de elasticidade na superfície (S^*) e rugosidade média quadrática (RMS) obtidos para os filmes de amido reforçados com 10% de fibra de bananeira, não-tratados e tratados com plasma de SF_6 , plasma de C_2H_2 e tratamento combinando-se $\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$ e seu processo inverso $\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$. As análises foram feitas em ar utilizando agulhas NSC14/AIBS (*Micromasch*) com constante de mola 5 N/m.

Observa-se que adesão do filme de amido não-recoberto é alta devido às forças de capilaridade entre a agulha e a amostra. A medida da força adesiva pode ser utilizada como parâmetro de comparação da hidrofiliicidade entre filmes de amido recobertos e de

seus substratos. Como o filme não sofreu nenhum tratamento na sua superfície, ou seja, não sofreu nenhum enrijecimento, seu módulo de elasticidade é baixo. Sua rugosidade é alta em virtude das regiões de interface e das fibras incorporadas no filme conforme se observa na Figura 4.17 (a). O filme tratado com acetileno apresentou um ângulo de contato baixo e como consequência uma alta adesão. Seu módulo de elasticidade em relação aos valores dos demais filmes é o valor mais alto. Acredita-se que esse filme tenha sofrido um enrijecimento devido à deposição de carbono hidrogenado. Sua rugosidade apresenta-se alta em virtude das fibras na superfície do filme que fica mais exposta após o tratamento aplicado.

A adesão do filme de SF_6 é bastante alta, acredita-se que com o tratamento, a superfície do filme tenha sofrido um desbaste (*etching*) resultando assim, numa superfície irregular com fibras mais expostas a superfície. Acredita-se também que o tratamento com SF_6 não tenha sido eficiente para formar ligações cruzadas com a superfície do filme devido à presença das fibras vegetais conforme já explicado anteriormente. Conforme se observa no gráfico de ângulo de contato, a hidrofobicidade não se mantém. A rugosidade média desse filme é alta devido ao desbaste causado pelo tratamento com SF_6 .

A menor adesão apresentada pelo filme recoberto com $(\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6)$ se deve provavelmente ao fato de o acetileno conseguir polimerizar a superfície do filme com fibra sem causar tensões no substrato. Por conseguinte, o tratamento com SF_6 conseguiu interagir com a camada polimerizada por acetileno não causando tensões internas no substrato formando ligações cruzadas e aumentando assim sua rugosidade, provocando sua hidrofobitização. Esses resultados podem ser vistos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Valores médios de curva de força por distância para filmes reforçados com 10% de fibra de bananeira e recobertos a -100 V por 40 minutos.

-100V 40min	Adesão (nN)	S^* (N/m)	RMS (nm)
Amido	17,2 $\pm$ 3,4	3,9 $\pm$ 0,3	105 $\pm$ 84,3
$\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$	55,9 $\pm$ 32,8	1,4 $\pm$ 0,4	138,2 $\pm$ 113
$\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$	5,8 $\pm$ 3,7	1,1 $\pm$ 0,3	182,9 $\pm$ 152,3
C_2H_2	52,8 $\pm$ 38,0	31,1 $\pm$ 0,2	250,8 $\pm$ 222,7
SF_6	28,5 $\pm$ 18,1	2,1 $\pm$ 0,2	213,4 $\pm$ 166,8

Os resultados apresentados para o filme com ($\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$) apresentam alta adesão provavelmente devido ao fato desse filme não conseguir se manter hidrofóbico por muito tempo devido o tratamento com SF_6 não conseguir introduzir átomos de flúor na superfície, isso pode ser confirmado pelo resultado de ângulo de contato na Figura 4.15.

O módulo de elasticidade da superfície (S^*) dos filmes apresentados no gráfico da Figura 4.18 (b), apresentou um aumento significativo quando o filme de amido de milho foi tratado por plasma de acetileno. Conforme visto na Figura 4.15, esse filme apresenta ângulo de contato baixo e assim, uma alta adesão. Porém, sabe-se que o acetileno forma um filme de C:H que é um filme duro. O filme recoberto por ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$) além de ter apresentado o maior ângulo de contato (Figura 4.15), apresentou um módulo de elasticidade baixo provavelmente devido ao enrijecimento causado pela deposição do SF_6 .

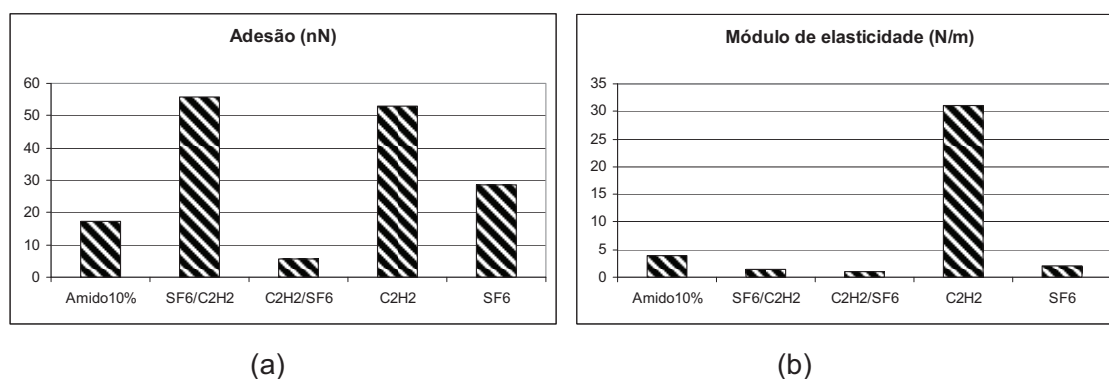


Figura 4.18 - Adesão e módulo de elasticidade (S^*) dos filmes de amido não-tratados e tratados por plasma obtidos por meio da análise de curva de força por distância.

Capítulo 5. Conclusões e Sugestões

5.1 CONCLUSÕES

Tratamento por plasma a -200 V por 10 minutos utilizando SF₆ e HMDSO

Pode-se concluir que:

- A microestrutura criada na superfície dos filmes por meio do tratamento por plasma de SF₆ e HMDSO a -200 V por um período de tempo de 10 minutos juntamente com a mudança química superficial resultou em filmes hidrofóbicos comparados aos filmes de amido não-tratados.
- No caso dos filmes que sofreram tratamento somente com SF₆ e com SF₆/HMDSO, estes apresentaram os maiores ângulos de contato inicial que foi 112° e 115°, respectivamente, provavelmente devido à reticulação da superfície e a incorporação de átomos de flúor (ZANINI *et al.*, 2008; BASTOS *et al.*, 2009). As microscopias confocal mostra que foi criada um revestimento submicrométrico sobre a superfície do filme e também se observa uma rugosidade aparente e homogênea entre a matriz e o grânulo.
- O HMDSO recobriu a superfície do filme não resultando em filmes super-hidrofóbicos. A região de interface entre o grânulo e a matriz apresentou uma diminuição na depressão vista por meio de micrografias obtidas e microscopia confocal.
- Filmes tratados por plasma de SF₆ e SF₆/HMDSO apresentaram os maiores módulos de elasticidade devido ao enrijecimento na superfície causado pela formação de ligações cruzadas.

Tratamento por plasma a -200 V por 40 minutos utilizando SF₆ e C₂H₂

- Em comparação com filmes de amido não-tratado, os filmes tratados por plasma de SF₆ e C₂H₂ -200 V por um período de tempo de 40 minutos juntamente com a mudança química superficial resultou em filmes hidrofóbicos.

- Os filmes tratados por plasma somente com SF_6 e com $\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$, apresentaram os maiores ângulos de contato inicial que foi de 120° e 128° respectivamente. Acredita-se que o acetileno polimerizou a superfície do substrato formando um filme de carbono hidrogenado (C:H) e o tratamento posteriormente com SF_6 , resultou num aumento da rugosidade provavelmente devido à reticulação na superfície.
- Os filmes de amido não-tratados apresentaram os menores ângulos de contato e a medida da força adesiva para esses filmes foi alta devido às forças de capilaridade entre a agulha e a amostra.
- Embora o tratamento somente com SF_6 apresente um ângulo de contato alto (120°), quando depositado com acetileno na sequência ($\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$), este filme apresenta uma hidrofobicidade baixa diminuindo durante o ensaio indo para 62° . A gota pode estar sendo absorvida através das microtrincas do recobrimento, já que as tensões internas criadas no filme e liberados no substrato macio de amido podem ser capazes de danificar o substrato, que se apresenta quebradiço após esse tratamento.
- A diferença na rugosidade da superfície dos filmes de ($\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$) e ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$) pode aumentar em função da taxa de erosão causada pelo bombardeamento de íons. O filme ($\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$) apresenta ângulo de contato inicial de 87° e de 128° para o filme de ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$), ou seja, o filme com melhor desempenho hidrofóbico dessa série de amostras e com maior rugosidade.

Tratamento por plasma a -100 V por 40 minutos utilizando SF_6 e C_2H_2 em filmes reforçados com 10% de fibra de bananeira

- Os filmes que foram tratados com SF_6 e ($\text{SF}_6/\text{C}_2\text{H}_2$) apresentaram ângulos de contato inferiores ao do filme ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$), como consequência a adesão para esses filmes também foi alta.
- Acredita-se que as interações das fibras de celulose-amido mobilizam sítios que antes eram usados pelas moléculas de água. Forma-se uma rede tridimensional entre os diferentes carboidratos através de ligações de hidrogênio. Essa rede torna o compósito menos susceptível à água. 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 não serem superhidrofóbicos.

- O filme ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$) apresenta o maior ângulo de contato, acredita-se que o C_2H_2 consegue polimerizar a superfície do filme de amido e que o SF_6 consegue fazer ligações cruzadas na camada polimerizada por C_2H_2

Considerações Finais:

Filmes de amido termoplástico foram submetidos a diferentes tratamentos por plasma. Foram realizados tratamentos utilizando apenas um gás e também tratamentos utilizando-se uma combinação com dois gases diferentes. Os gases utilizados foram SF_6 , C_2H_2 e HMDSO. Diante da análise dos resultados, pode-se concluir que para uma aplicação industrial, o tratamento mais viável a ser utilizado, seria o tratamento combinando-se primeiramente o SF_6 seguido pelo revestimento com HMDSO, que resultou num ângulo de contato inicial de 115° e que se manteve estável mesmo após o término do ensaio de 7,5 minutos de contato da gota de água com a superfície.

Um filme de amido reforçado com 10% de fibra de bananeira e com bom desempenho hidrofóbico também foi obtido através do tratamento por plasma. Neste caso, para uma aplicação industrial (embalagens, palitos de dente, filmes para embalagens de frutas), o melhor resultado foi encontrado utilizando-se primeiramente o C_2H_2 e em seguida o SF_6 . A ordem desse tratamento ($\text{C}_2\text{H}_2/\text{SF}_6$) também foi o melhor resultado apresentado para os filmes sem reforço de fibra de bananeira.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros:

- Caracterização da fibra.
- Estudo da degradabilidade do filme com o tempo.
- Realizar testes mecânicos nos filmes de amido obtidos por evaporação de solvente e nos filmes reforçados com fibra de bananeira moída.

- Estudo para verificar as melhores condições de deposição por plasma de SF₆ e acetileno (tensão de autopolarização e tempo de aplicação) para tratar os filmes de amido de milho reforçados com fibra de bananeira moída em diferentes proporções para obter um filme super-hidrofóbico.
- Utilização de outros tipos de fibras celulósicas tais como: côco verde, sisal, algodão, juta e outros em filmes de amido de milho obtidos por evaporação de solvente ou por meio de extrusão.
- Fazer testes de permeabilidade a água, ao gás (O₂ e CO₂) e ao vapor.
- Avaliar mudanças topográficas dos filmes de amido com e sem reforço de fibra por meio de técnicas como RAMAN, FTIR e XPS em silício.
- Obter compósitos de amido de milho por extrusão reforçada por diferentes proporções de fibras celulósicas e realizar ensaios mecânicos.

Capítulo 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABURTO, J., THIEBAUD, S., ALRIC, I., BORREDON, E., *et al.*, 1997, "Properties of octanoated starch and its blends with polyethylene", *Carbohydrate Polymers*, v. 34, pp. 101-112.
- ANDRADE, C. T., SIMÃO, R. A., THIRÉ, R. M. S. M., ACHETE, C. A., 2005, "Surface modification of maize starch films by low-pressure glow 1-butene plasma", *Carbohydrate Polymers*, v. 61, pp. 407-413.
- ANGELLIER, H., MOLINA-BOISSEAU, S., DOLE, P., DUFRESNE, A., 2006, "Thermoplastic Starch-Waxy Maize Starch Nanocrystals Nanocomposites", *Biomacromolecules*, v. 7, pp. 531-539.
- ARVANITOYANNIS, I., PSOMIADOU, E., NAKAYAMA, A., 1996, "Edible films made from sodium caseinate, starches, sugars or glycerol", *Carbohydrate Polymers*, v. 31, pp. 179-192.
- AVEROUS, L., FRIGANT, C., MORO, L., 2001, "Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites", *Polymer*, v. 42, pp.6565-6572.
- AVEROUS, L., BOQUILLON, N., 2004, "Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviors", *Carbohydrate Polymer*, v.56 (2), pp. 111-122.
- AYALA, P., COSTA, M. E. H. M., PRIOLI, R., FREIRE Jr, F. L., 2004, "Nano- and micro-scale wear of fluorinated carbon films", *Surface and Coatings Technology*, v. 182, pp.335-341.
- BAKER, A., MILES, M. J., HELBERT, W., 2001, "Internal Structure of Starch Granule Revealed by AFM", *Carbohydrate Research*, v. 330, pp. 249-256.

- BARNI, R., RICCARDI, C., SELLI, E., MASSAFRA, M. R., *et al.*, 2005, "Wettability and Dyeability Modulation of Poly(ethylene Terephthalate) Fibers through Cold SF₆ Plasma Treatment", *Plasma Process. Polymer*, v.2, pp. 64-72.
- BASTIOLI, C., 1998, "Biodegradable Materials – Present Situation and Future Perspectives", *Macromolecular Symposium*, v. 135, pp. 193-204.
- BASTOS, D. C., 2010, *Estudo da redução da hidrofobicidade de filmes biodegradáveis de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF₆*. Tese de D. Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BASTOS, D. C., SANTOS, A. E. F., da SILVA, M. L. V. J., *et al.*, 2009, "Hydrophobic Corn Starch thermoplastic films produced by plasma treatment", *Ultramicroscopy*, v. 109, pp. 1089-1093.
- BEHNISCH, J., TYCZKOWSKI, J., GAZICKI, M., PELA, I., *et al.*, 1998, "Formation of Hydrophobic layers on Biologically Degradable Polymeric Foils by Plasma Polymerization", *Surface and Coatings Technology*, v. 98, pp. 872-874.
- BELLEL, A., SAHLI, S., ZIARI, Z., RAYNAUD, P., *et al.*, D. 2006, "Wettability of polypropylene films coated with SiO_x plasma deposited layers", *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p.129-135.
- BENEDIKT, J., 2010, "Plasma-chemical reactions: low pressure acetylene plasmas", *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 43, pp. 1-21.
- BHUSHAN, B., JUNG, Y. C., 2006, "Micro and Nanoescale Characterization of Hydrophobic and Hydrophilic Leaf Surface", *Institute of Physics Publishing, Nanotechnology*, v. 17, pp. 2758-2772.
- BHUSHAN, B., JUNG, Y. C., 2008, "Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces", *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 20, pp. 1-24.

- BIEDERMAN, H., SLAVÍNSKÁ, D., 2000, "Plasma polymer films and their future prospects", *Surface & Coatings Technology*, v. 125, pp. 371-376.
- BIEDERMAN, H., 2004, *Plasma Polymer Films*, 1 ed. Londres, Imperial College Press.
- BINNIG, G., QUATE, C. F., GERBER, C. H., 1986, "Atomic Force Microscopy", *Physical Review Letters*, v. 56, n. 9, pp. 930-933.
- BULÉON, A., COLONNA, P., PLANCHOT, V., BALL, S., 1998, "Starch granules: structure and biosynthesis", *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 23, pp. 85-112.
- CARVALHO, A. J. F., ZAMBON, M. D., CURVELO, A. A. S., GANDINI, A., 2003, "Size exclusion chromatography characterization of thermoplastic starch composites 1. Influence of plasticizer and fibre content", *Polymer Degradation and Stability*, v. 79, pp. 133-138.
- CHAN, C.-M., KO, T.-M., HIRAOKA, H., 1996, "Polymer Surface Modification by Plasma and Photons", *Surface Science Reports*, v. 24, pp. 1-54.
- CHAIVAN, P., PASAJA, N., BOONYAWAN, D., et al., 2005, "Low-temperature plasma treatment for hydrophobicity improvement of silk", *Surface & Coatings Technology*, v. 193, pp. 356-360.
- CORDENUSI, B. R., SIMÃO, R. A., 2007, "Structural Characterization of Natural Polymers by Microscopy Techniques", In: *Biopolymers Technology*, 1 ed. São Paulo, Cultura Acadêmica, pp.45-58.
- CRUZ-BARBA, L. E., MANOLACHE, S., DENES, F., 2002, "Novel Plasma Approach for the Synthesis of Highly Fluorinated Thin Surface Layers", *Langmuir*, v. 18, pp. 9393-9400.

- CURVELO, A. A. S., CARVALHO, A. J. F., AGNELLI, J. A. M., 2001, "Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results", *Carbohydrate Polymer*, v. 45, pp.183-188.
- DEBIAGE, F., MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F., 2010, "Efeito de fibras vegetais nas propriedades de compósitos biodegradáveis de amido de mandioca produzidos via extrusão", *Ciência e Agrotecnologia*, v. 34, pp.1522-1529.
- DECKER, E. L., FRANK, B., SUO, Y., *et al.*, 1999, "Physics of contact angle measurement", *Colloids and Surfaces*, v. 156, pp. 177-189.
- DI FRANCO, C. R., CYRAS, V. P., BUSALMEN, J. P., *et al.*, 2004, "Degradation of polycaprolactone/starch blends and composites with sisal fibre", *Polymer degradation and Stability*, v. 86, pp. 95-103.
- DORRER, C., RÜHE, J., 2006, "Advancing and Receding Motion of Droplets on Ultrahydrophobic Posts Surfaces", *Langmuir*, v.22, pp.7652-7657.
- FANNON, J. E., BEMILLER, J. N., 1992, "Structure of Corn Starch Paste and Granule Remnants Revealed by Low-temperature Scanning Electron Microscopy after Cryopreparation", *Cereal Chemistry*, v. 69, pp. 456-460.
- FORSSELL, P. M., HULLEMAN, S. H. D., MYLLÄRINEN, P. J., *et al.*, 1999, "Ageing of Rubbery Thermoplastic Barley and Oat Starches", *Carbohydrate Polymers*, v. 39, pp. 43-51.
- FORSSELL, P., LAHTINEN, R., LAHELIN, M., MYLLÄRINEN, P., 2002 "Oxygen permeability of amylose and amylopectin films", *Carbohydrate Polymers*, v. 47, pp. 125-129.
- FUJIHIRA, M., AOKI, D., OKABE, Y., *et al.*, 1996, "Effect of capillary force on friction force microscopy: A scanning hydrophilicity microscope", *Chemistry Letters*, v. 7, pp. 499-500.

- GARBASSI, F., MORRA, M., OCCHIELO, E., 1996, *Polymer Surfaces – from Physics to Technology*, England, John Wiley & Sons Ltda.
- GAUDIN, S., LOURDIN, D., LE BOTLAN, D., *et al.*, 1999, “Plasticisation and Mobility in Starch-Sorbitol Films”, *Journal of Cereal Science*, v. 29, pp. 273-284.
- GLARING, M. A., KOCH, C. B., BLENNOW, A., 2006, “Genotype-Specific Spatial Distribution of Starch Molecules in the Starch Granule: A Combined CLSM and SEM Approach”, *Biomacromolecules*, v. 7, pp. 2310-2320.
- GOGOLIDES, E., BOUKOURAS, C., KOKKORIS, G., BRANI, O., *et al.*, 2004, “Si etching in high-density SF₆ plasma for microfabrication: surface roughness formation”, *Microeletronic Engineering*, v. 73-74, pp. 312-318.
- GORDILLO-VÁSQUEZ, F. J., 2007, “Special Issue on Low-Pressure Plasma-Enhanced CVD”, *Chemical Vapor Deposition*, v. 13, pp. 265-266.
- 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., *et al.*, 2006, “Preparo de compósitos biodegradáveis a partir de fibras de bananeira plastificadas com amido e glicerina bruta derivada da alcóolise de óleos vegetais”, *Biodiesel*.
- HAN, X. -Z., HAMAKER, B. R., 2002, “Location of Starch Granule-associated Proteins Revealed by Confocal Laser Scanning Microscopy”, *Journal of Cereal Science*, v. 35, pp. 109-116.
- HEGEMANN, D., BRUNNER, H., OEHR, C., 2001, “Plasma Treatment of Polymers to Generate Stable, Hydrophobic Surfaces”, *Plasmas and Polymers*, v. 6, pp. 221-235.
- HERMANSSON, A. -M., SVEGMARK, K., 1996, “Developments in the Understanding of Starch Functionality”, *Trends in Food Science & Technology*, v. 7, pp. 345-353.

- HERRMANN, P. S. P., COLNAGO, L. A., MATTOSO, L. H. C., *et al.*, 1999, *A potencialidade da microscopia de varredura por sonda na pesquisa agropecuária*, no. 10/99, ISSN 1517-4778.
- HODAK, S. K., SUPARAI, T., PAOSAWTYANYONG, B., *et al.*, 2008, "Enhancement of Hydrophobicity of Silk Fabrics by SF₆ Plasma", *Applied Surface Science*, v. 254, n. 15, pp. 4744-4749.
- HUBER, K., C., BEMILLER, J., N., 2000, "Channels of maize and sorghum starch granules", *Carbohydrate Polymers*, v. 41, pp. 269-276.
- HULLEMAN, S. H. D., KALISVAART, M. G., JANSSEN, F. H. P., *et al.*, 1999, Origins of B-type Crystallinity in glycerol- plasticised, compression-moulded potato starches, *Carbohydrate Polymers*, v. 39, pp. 351-360.
- JACOB, W., 1998, "Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films", *Thin Solids Films*, v. 326, pp. 1-42.
- JENKINS, P., J., DONALD, A., M., 1998, "Gelatinisation of Starch: a Combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study", *Carbohydrate Research*, v.308, pp. 133-147.
- JOHANSSON, K., 1997, Improved Barrier Properties of Biodegradable Polymer by means of Plasma Deposition of Glass-like SiO_x Coatings, YKI – Institute of Surface Chemistry Final Report Project n° P2029.
- JÚNIOR, H. S., 2000, *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.
- KALIA, S., KAITH, B. S., KAUR, I., 2009, "Pretreatments of Natural Fibers and their Application as Reinforcing Material in Polymer Composites – A Review", *Polymer Engineering and Science*, v. 49, pp. 1253-1271.

- KAMINSKA, A., KACZMAREK, H., KOAWLONEK, J., 2002, "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.
- KAMLANGKLA, K., PAOSAWATYANYONG, B., PAVARAJARN, V., *et al.*, 2010, "Mechanical strength and hydrophobicity of cotton fabric after SF₆ plasma treatment", *Applied Surface Science*, v. 256, pp. 5888-5897.
- KARBOWIAK, T., DEBEAUFORT, F., CHAMPION, D., VOILLEY, A., 2006, "Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 294, pp. 400-410.
- KIM, M. T., 1997, "Deposition behavior of hexamethydisiloxane films based on the FTIR analysis of Si-O-Si and Si-CH₃ bonds", *Thin Solid Films*, v. 311, pp. 157-163.
- KOGAMA, M., TURBAN, G., 1986, "Mechanism of etching and of surface modification of polyimide in RF and LF SF₆-O₂ discharges", *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 6, pp. 349-380.
- KUMAR, A. P., SINGH, R. P., 2008, "Biocomposites of Cellulose Reinforced Starch: Improvement of Properties by Photo-induced Crosslinking", *Bioresource Technology*, v. 99, pp. 8803-8809.
- KURAKAKE, M., AKIYAMA, Y., HAGIWARA, H., KOMAKI, T., 2009, "Effects of cross-linking and low molecular amylose on pasting characteristics of waxy corn starch", *Food Chemistry*, v. 116, pp. 66-70.
- LIEBERMAN, M. A., LICHTENBERG, A. J., 1994, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley, New York.
- LU, Y., LIHUI, W., CAO, X., 2006, "Morphological, Thermal and Mechanical Properties of Ramie Crystallites – Reinforced Plasticized Starch Biocomposites", *Carbohydrate Polymers*, v. 63, pp. 198-204.

- MA, X., YU, J., KENNEDY, J. F., 2005, "Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites", *Carbohydrate Polymers*, v. 62, pp. 19-24.
- MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., *et al.*, 2004, "Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films", *Carbohydrate Polymer*, v. 56, pp.129-135.
- MALI, S., SAKANAKA, L. S., YAMASHITA, F., *et al.*, 2005, "Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect", *Carbohydrate Polymer*, v. 60, pp. 283-289.
- MALI, S., DEBIAGE, F., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F., 2010, "Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach", *Industrial Crops and Products*, v. 32, pp. 353-359.
- MARTINS, A. M., MOTHÉ, C. G., LEITE, S., 1997, "Economia Estimula Pesquisas de Biodegradação do Plástico", *Pástico Moderno*, Dez-Jan, pp. 20-23.
- MONDRAGÓN, M., ARROYO, K., ROMERO-GARCÍA, J., 2008, "Biocomposites of thermoplastic starch with surfactant", *Carbohydrate Polymers*, v. 74, pp. 201-208.
- MORRIS, V. J., 1990, "Starch gelation and retrogradation", *Trends in Food Science & Technology*, v. 1, pp. 2-6.
- MORRIS V., MACKIE A., WILDE P., *et al.*, 2001, "Atomic Force Microscopy as a Tool for Interpreting the Rheology of Food Biopolymers at the Molecular Level", *Lebensm.-Wiss. u.-Technology*, v. 34, pp. 3-10.
- MOSSÉ, A. L., GORBUNOV, A. V., GALINOVISKII, A. A., *et al.*, 2008, "Production of Commercial Hydrogen and Acetylene from Propane-Butane and Liquid Hydrocarbons in an Electric-Arc Plasma Reactor", *Journal of Engineering Physics Thermophysics*, v. 81, n. 4, pp. 652-658.

- NEINHUIS, C., BARTHLOTT, W., 1997, "Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-Cleaning Plant Surfaces", *Annals of Botany*, v.79, pp.667-77.
- NEVES B., VILELA J., ANDRADE M., 1998, "Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica: Uma Introdução", *Cerâmica*, v. 44, pp. 290.
- NISHINO, T., MEGURO, M., NAKAMAE, K., *et al.*, Y., 1999, "The Lowest Surface Free Energy Based on $-CF_3$ Alignment", *Langmuir*, v.15, pp. 4321-4323.
- NOSONOVSKY, M., BHUSHAN, B., 2008a, "Capillary effects and instabilities in nanocontacts", *Ultramicroscopy*, v. 108, pp. 1181-1185.
- NOSONOVSKY, M., BHUSHAN, B., 2008b, "Do hierarchical mechanisms of superhydrophobicity lead to self-organized criticality?", *Scripta Materialia*, v. 59, pp. 941-944.
- OKADA, M., 2002, "Chemical syntheses of biodegradable polymers", *Progress in Polymer Science*, v. 27, pp. 87-133.
- PASQUINI, D., TEIXEIRA, E. M., CURVELO, A. A. S., *et al.*, 2010, "Extraction of cellulose whiskers from cassava bagasse and their applications as reinforcing agent in natural rubber", *Industrial Crops and Products*, v. 32, pp. 486-490.
- PIHAN, S. A., TSUKRUK, T., FÖRCH, R., 2009, "Plasma polymerized hexamethyl disiloxane in adhesion applications", *Surface & Coatings Technology*, v. 203, pp. 1856-1862.
- PUTAUX, J. L., BÚLEON, A., CHANZY, H., 2000, "Network Formation in Dilute Amylose and Amylopectin Studied TEM", *Macromolecules*, v. 33, pp.6416-6422.
- RINDLAV, Å., HULLEMAN, S. H. D., GATENHOLM, P., 1997, "Formation of Starch Films with Varying Crystallinity", *Carbohydrate Polymers*, v. 34. pp. 25-30.

- RINDLAV-WESTLING, Å., STADING, M., HERMANSSON, A. –M., *et al.*, 1998, "Structure, Mechanical and Barrier Properties of Amylose and Amylopectin Films", *Carbohydrate Polymers*, v. 36, pp. 217-224.
- RINDLAV-WESTLING, Å., STADING, M., GATENHOLM, P., 2002, "Crystallinity and Morphology in Films of Starch, Amylose and Amylopectin Blends", *Biomacromolecules*, v. 3, pp. 84-91.
- RINDLAV-WESTLING, Å., GATENHOLM, P., 2003, "Surface Composition and Morphology of Starch, Amylose and Amylopectin Films", *Biomacromolecules*, v. 4, pp. 166-172.
- SAAD, M., GAIANI, C., MULLET, M., SCHER, J., CUQ, B., 2011, "X-ray Photoelectron Spectroscopy for Wheat Powders: Measurements of Surface Chemical Composition". *J. Agric. Food Chem.*, v. 59, pp.1527-1540.
- SAHEB, D. N. E JOG, J. P., 1999, "Natural Fiber Polymer Composites: A Review", *Advances in Polymer Technology*, v.18, n. 4, pp. 351-363.
- SARMADI, A. M., YING, T. H., DENES, F., 1995, "HMDSO-plasma Modification of Polypropylene Fabrics", *European Polymer Journal*, v. 31, n. 9, pp. 847-857.
- SCOTT, G., 2000, "Green Polymer", *Polymer Degradation and Stability*, v. 68, pp. 1-7.
- SELLI, E., MAZZONE, G., OLIVA, C., *et al.*, 2001a, "Characterisation of poly(ethylene terephthalate) and cotton fibres after cold SF₆ plasma treatment", *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, pp. 1985-1991.
- SELLI, E., RICCARDI, C., MASSAFRA, M. R., MARCANDALLI, B., 2001b, "Surface Modifications of Silk by Cold SF₆ Plasma", *Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 202, pp. 1672-1678.

- SHIBATA, M., TAKACHIYO, K., OZAWA, K., *et al.*, 2002, "Biodegradable Polyester Composites Reinforced with Short Abaca Fiber". *Journal of Applied Polymer Science*, v.85, pp.129-138.
- SHI, F. F., 1996, "Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications", *Surface and Coatings Technology*, v. 82, pp. 1-15.
- SHOGREN, R. L., 1992, "Effect of Moisture on the Melting and Subsequent Physical Aging of Cornstarch", *Carbohydrate Polymers*, v. 19, pp. 83-90.
- SHOGREN, R., 2007, "Effect of Orientation on the Physical Properties of Potato Amylose and High-Amylose Corn Starch Films", *Biomacromolecules*, v. 8, pp. 3641-3645.
- SHOGREN, R. L., JASBERG, B. K., 1994, "Aging Properties of Extruded High-Amylose Starch", *Journal of Environmental Polymer Degradation*, v. 2, n. 2.
- SILEDLECKI, C. A., MARCHANT, R. E., 1998, "Atomic Force Microscopy for Characterization of the Biomaterial Interface", *Biomaterials*, v. 19, pp. 441-454.
- SIMÃO, R. A., da SILVA, M. L. V. J., MARTINS, M., *et al.*, 2006, "Sulfur Hexafluoride Plasma Treatment to Enhance the Hydrophobicity of CVD Carbon Coatings Produced on Cornstarch Plasticized Films", *Macromolecular Symposia*, v. 245-246, pp. 519-524.
- 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.sbrt.ibict.br> acessada em 20 de março de 2009.
- SOUZA, R. C. R., 1999, *Amidos Termoplásticos: Investigação do processamento e das Propriedade Físicas Resultantes da Incorporação de Alginato de Sódio*. Tese de M.Sc., IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- SOUZA, R. C. R., ANDRADE, C. T., 2000, "Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 10, n. 1, PP. 24-30.
- STARK M., MÖLLER C., MÜLLER D., GUCKENBERGER R., 2001, "From Images to Interactions: High-Resolution Phase Imaging in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy", *Biophysical Journal*, v. 80, pp. 3009–3018.
- SUANPOOT P., KUESENG K., ORTMANN S., KAUFMANN R., *et al.*, 2008, "Surface Analysis of Hydrophobicity of Thai Silk Treated by SF₆ Plasma", *Surface and Coatings Technology*, v. 202, pp. 5543-5549.
- THIRÉ, R. M. S. M., 2003, "Obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis a base amido de milho com reduzida sensibilidade a água", Tese de D. Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- THIRÉ, R. M. S. M., SIMÃO, R. A., ANDRADE, C. T., 2003, "High resolution imaging of the microstructure of maize starch films", *Carbohydrate Polymer*, v. 54, pp. 149-158.
- THIRÉ, R. M. S. M., SIMÃO, R. A., ARAÚJO, P. J. G., *et al.*, 2004, "Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido por meio de Polimerização por Plasma", *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, pp. 57-62.
- TIWARI, M., NOORDERMEER, J. W. M., VAN OOIJ, W. J., DIERKES, W. K., 2008, "Plasma polymerization of acetylene onto silica: an approach to control the distribution of silica in single elastomers and immiscible blends", *Polymers for Advanced Technologies*, v. 19, pp. 1672-1683.
- TSAI, Y. M., BOERIO, F. J., 1998, "Molecular Structures of Interfaces between Plasma-Polymerized Acetylene Films and Steel Substrates", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, pp. 1283-1298.

- 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 OOIJ, W. J., LUO, S., DATTA, S., 1999, "Surface Modification of Textile Fibers and Cords by Plasma Polymerization", *Plasmas and Polymers*, v. 4, no. 1, pp. 33-55.
- VAN SOEST, J. J. G., 1996, *Starch Plastics: Structure-property Relationships*. Ph.D. dissertation, P. and L. Press, Faculteit Scheikunde, Utrecht University, Wageningen, The Netherlands.
- VAN SOEST, J. J. G., HULLEMAN, S. H. D., De WIT, D., *et al.*, 1996a, "Changes in Mechanical Properties of Thermoplastic Potato Starch in Relation with Changes in B-type Crystallinity", *Carbohydrate Polymer*, v. 29 pp. 225-232.
- VAN SOEST, J. J. G., BENES, K., De WIT, D., *et al.*, 1996b, "The Influence of Starch Molecular Mass on the Properties of Thermoplastic Starch", *Polymer*, v. 37, n. 16, pp. 3543-3552.
- VAN SOEST, J. J. G., VLIEGENTHART, J. F. G., 1997, "Crystallinity in Starch Plastics: Consequences for Materials Properties", *Trends in Biotechnology*, v. 15, n. 6, pp. 208-213.
- VAN DE VELDE, F., VAN RIEL, J., TROMP, R., H., 2002, "Visualisation of starch granule morphologies using confocal", *Journal Science Food Agrícola*, v. 82, pp. 1528-1536.
- VALLEJOS, M. E., CURVELO, A. A. S., TEIXEIRA, E. M., *et al.*, 2011, "Composite materials of thermoplastic starch and fibers from the ethanol-water fractionation of bagasse", *Industrial Crops and Products*, v. 33, pp. 739-746.
- VASQUEZ-BORUCKI, S., JACOB, W., ACHETE, C. A., 2000, "Amorphous Hydrogenated Carbon Films as Barrier for Gás Permeation through Polymer Films", *Diamond and Related Materials*, v. 9, pp. 1971-1978.

- VIDAURRE, E. F. C., 2001, "Membranas Poliméricas Compostas para Pervaporação Preparadas por Tecnologia de Plasma. Tese de D. Sc., PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- WALKER, M., BAUMGÄRTNER, K. –M., FEICHTINGER, J., *et al.*, 2000, "Silicon oxide films from the Plasmodul®", *Vacuum*, v. 57, pp. 387-397.
- WERTHEIMER, M. R., MARTINU, L., LISTON, E. M., 1996, "Plasma Sources for Polymer Surface Treatment", *In: Handbook of Thin Film Process Technology*, pp. E3.0:1-E3.0:21, USA, IOP Publishing Ltd.
- XIAO, X. D., QUIAN, L. M., 2000, "Investigation of Humidity-dependent Capillary Force", *Langmuir*, v. 16, n. 21, pp. 8153-8158.
- YASUDA, H., 1981, "Glow Discharge Polymerization", *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, v. 16, pp. 199-293.
- ZANETTE S., 2006, Apostila: "**Funcionamento de um Microscópio de Força Atômica**" *site do CBPF* 1997. Disponível em: <www.cbpf.br/~nanos/Apostila/index.html> .
Acesso em: 04 set 2008.
- ZANINI, S., RICCARDI, C., ORLANDI, M., *et al.*, 2005, "Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate", *Surface & Coatings Technology*, v. 200, pp. 953-957.
- ZANINI, S., MASSINI, P., MIETTA, M., *et al.*, 2008, "Plasma treatments of PET meshes for fuel-water separation applications", *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 322, pp. 566-571.
- ZAJÍČKOVÁ, L., RUDAKOWSKI, S., BECKER, H. –W., *et al.*, 2003, "Study of plasma polymerization from acetylene and pulsed r.f. discharges", *Thin Solid Films*, v. 425, pp. 72-84.