



ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FILMES DE AMIDO DE
MILHO POR PLASMA DE He E HMDSO

Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque

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.

Orientadores: Renata Antoun Simão

Daniele Cruz Bastos

Rio de Janeiro

Março de 2014

ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FILMES DE AMIDO DE
MILHO POR PLASMA DE He E HMDSO

Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque

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. Daniele Cruz Bastos, D.Sc.

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

Prof^a. Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

Prof^a. Patricia Soares da Costa Pereira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2014

Albuquerque, Marta Duarte da Fonseca de

Estudo da Modificação da Superfície de Filmes de Amido de Milho por Plasma de He e HMDSO/ Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XVI, 100 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Renata Antoun Simão

Daniele Cruz Bastos

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2014.

Referencias Bibliográficas: p. 90-100.

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

DEDICATÓRIA

Ao meu marido, Carlos Roberto
Aos meus pais, Henrique e Ana Fonseca
Ao meu irmão, Henrique Duarte

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por estar ao meu lado dando-me saúde e força ao longo de todos estes anos.

A minha família, que sempre me apoiou e compreendeu os momentos difíceis.

À minha orientadora, Professora Renata Antoun Simão, que me acolheu e me ajudou a chegar até aqui, pelos conhecimentos ensinados, pelas críticas e estímulos, pelas conversas produtivas e divertidas, pela confiança e por guiar o desenvolvimento desta Tese.

À minha coorientadora, Professora Daniele Cruz Bastos, pela amizade, força e conhecimentos ensinados, colocando-se sempre a disposição para tirar qualquer dúvida existente em relação a esta Tese e aos trabalhos relacionados à mesma.

À Professora Rossana Mara da Silva M. Thiré, pelo esclarecimento de algumas dúvidas.

Aos técnicos do laboratório, Heleno e Jackson, por toda ajuda e dedicação.

Agradeço aos muitos amigos que fiz na COPPE / PEMM dentro destes quatro anos: Edilberto, George, Renata Nunes, Monique Nonato, Monique Osório, Juliana Lunz, Felipe, Tânia, Mônica, Érico, Claudio, Márcia Sader, Anastácia, Emilena, Bárbara,..., enfim a todos que convivi durante este período.

Aos órgãos CNPq, CAPES, Faperj e a estrutura do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM/COPPE/UFRJ, pelos recursos financeiros para a realização desta Tese de Doutorado.

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

ESTUDO DA MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FILMES DE AMIDO DE MILHO POR PLASMA DE He E HMDSO

Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque

Março/2014

Orientadores: Renata Antoun Simão

Daniele Cruz Bastos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O presente trabalho consistiu no estudo da modificação da superfície de filmes de amido de milho por plasma de hélio (He) e hexametildissiloxano (HMDSO). Deste modo, foi realizada a produção dos filmes tanto pela técnica de evaporação de solvente quanto por meio da extrusão. As técnicas usadas na caracterização dos filmes foram: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), medidas de ângulo de contato, teste de permeação ao vapor de água e ensaios de absorção de água. Os diferentes tratamentos realizados por plasma de HMDSO e He seguido por HMDSO tornaram a superfície dos filmes de amido hidrofóbica apresentando ângulos de contato maiores que 100° . O tratamento combinado de He seguido por HMDSO resultou em um filme mais homogêneo e com grânulos ainda menores, comparando-se ao caso em que não foi utilizado He. Os filmes de amido extrusado tratados com plasma de HMDSO e He/HMDSO tiveram uma redução significativa do teor de água absorvido sem redução da permeabilidade ao vapor de água.

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 SURFACE MODIFICATION OF STARCH FILMS BY PLASMA OF He AND HMDSO

Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque

March/2014

Advisors: Renata Antoun Simão

Daniele Cruz Bastos

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work consisted of the study of surface modification of starch films by plasma of helium (He) and hexamethyldisiloxane (HMDSO). Thus, production of films was performed both by the solvent evaporation technique as by extrusion. The techniques used in the characterization of the films were: optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Fourier transformation infrared spectroscopy (FTIR), contact angle measurements, water vapor permeance test and water absorption tests. The different treatments performed by plasma HMDSO He followed by HMDSO made surface of the starch films hydrophobic presenting contact angles higher than 100° . The combined treatment of He followed by HMDSO resulted in a more homogeneous film and even smaller granules compared to the films without the use of He. Extruded starch films treated with HMDSO and He/HMDSO presented a significant reduction of the water absorption with no reduction of water vapor permeance.

ÍNDICE

1 – Introdução.....	1
1.1 – Objetivo Geral.....	3
1.2 – Objetivos Específicos.....	3
2 – Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 - Amido.....	4
2.1.1 – Propriedades.....	6
2.1.2 – Filmes a Base de Amido.....	8
2.2 – Plasma.....	9
2.2.1 – Plasmas Térmicos.....	10
2.2.2 – Plasmas Frios.....	11
2.3 – Tratamento Superficial por Plasma Frio.....	12
2.3.1 – Ativação da Superfície e Funcionalização dos Polímeros.....	12
2.3.2 – Remoção de Material da Superfície.....	14
2.3.3 – Polimerização por Plasma.....	15
2.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM).....	16
2.4.1 – Modos de Operação do AFM.....	18
2.4.2 – Curva de Força por Distância.....	21
3 – Procedimento Experimental.....	24
1ª Parte	
3.1 – Preparação dos Filmes de Amido de Milho Termoplástico por Evaporação de Solvente.....	24
3.2 – Tratamento da Superfície dos Filmes por Plasma.....	25
3.3 – Técnicas de Caracterização.....	28
3.3.1 – Microscopia Óptica.....	28
3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
3.3.3 – Medidas de Ângulo de Contato.....	28
3.3.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM).....	29
3.3.5 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	32

2ª Parte

3.4 – Preparação dos Filmes de Amido de Milho Termoplástico por Extrusão.....	34
3.5 – Tratamento da Superfície dos Filmes por Plasma.....	35
3.6 – Técnicas de Caracterização.....	35
3.6.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
3.6.2 – Microscopia de Força Atômica (AFM).....	35
3.6.3 – Medidas de Ângulo de Contato.....	35
3.6.4 – Teste de Permeação ao Vapor de Água (PVA).....	36
3.6.5 – Ensaio de Absorção de Água.....	39
4 – Resultados e Discussão.....	41

1ª Parte

4.1 – Obtenção dos Filmes de Amido de Milho Termoplástico por Evaporação de Solvente e Tratamento por Plasma.....	41
4.1.1 – Caracterização dos Filmes.....	41
4.1.1.1 – Microscopia Óptica.....	41
4.1.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.1.1.3 – Microscopia de Força Atômica (AFM).....	51
4.1.1.4 – Medidas de Ângulo de Contato.....	63
4.1.1.5 – Curva de Força por Distância.....	66
4.1.1.6 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	70

2ª Parte

4.2 – Obtenção dos Filmes de Amido de Milho Termoplástico por Extrusão.....	76
4.2.1 – Caracterização dos Filmes.....	77
4.2.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	77
4.2.1.2 – Microscopia de Força Atômica (AFM).....	79
4.2.1.3 – Medidas de Ângulo de Contato.....	81
4.2.1.4 – Teste de Permeação ao Vapor de Água (PVA).....	82
4.2.1.5 – Ensaio de Absorção de Água.....	85
5 – Conclusões.....	87
6 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	89
7 – Referências Bibliográficas.....	90

Lista de Figuras

Figura 1 – (a) Estrutura da amilose. (b) Estrutura da amilopectina. Os carbonos na glicose estão numerados (CEREDA, 2001).....	5
Figura 2 – Produção de amido no mundo (Europa, Ásia, América do Sul e América do Norte) (Adaptado de BERTOLINI, 2010).....	6
Figura 3 – (a) Ativação da superfície. (b) Enxerto na camada do polímero (BOGAERTS <i>et al.</i> , 2002).....	13
Figura 4 – Esquema de funcionamento de um AFM com cerâmica piezoelétrica (FONSECA F ^o , 2008).....	17
Figura 5 – Curva de Força versus Distância (WILSON e BULLEN, 2011).....	19
Figura 6 – Curva de força por distância idealizada (CLEMENTE e GLOYSTEIN, 2008).....	22
Figura 7 – Esquema correspondente as várias interações que ocorrem entre a ponta e a amostra.....	23
Figura 8 – Esquema correspondente ao reator utilizado para a aplicação do plasma.....	27
Figura 9 – Esquema representativo do ângulo de contato θ para uma gota sobre uma superfície sólida. Os subscritos S, L, V referem-se às fases sólida, líquida e vapor, respectivamente (LUZ <i>et al.</i> , 2008).....	29
Figura 10 – Mapa obtido a partir de medidas de curva de força por distância de regiões de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ da matriz de 8×8 pontos.....	31
Figura 11 – Esquema óptico de um acessório ATR (CANEVAROLO, 2007).....	33
Figura 12 – Extrusora utilizada na preparação dos filmes.....	34
Figura 13 - Esquema do método utilizado para realização do teste de permeação ao vapor de água.....	37
Figura 14 - Gráfico de mudança de massa (g) versus tempo (s) para o filme de amido extrusado tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min).....	38
Figura 15 - Suporte de acrílico utilizado para ensaios de absorção de água.....	39
Figura 16 – Filme de amido de milho obtido pela técnica de evaporação de solvente ($1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$).....	41

Figura 17 – Microscopia óptica do filme de amido: (a) com aumento de 200x e (b) com aumento de 500x.....	42
Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme de amido não tratado.....	43
Figura 19 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (-100 V por 10 min).....	43
Figura 20 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-60 V por 10 min).....	44
Figura 21 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-60 V por 20 min).....	44
Figura 22 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-60 V por 30 min).....	44
Figura 23 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-100 V por 10 min).....	45
Figura 24 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-100 V por 20 min).....	45
Figura 25 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-100 V por 30 min).....	45
Figura 26 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-150 V por 10 min).....	46
Figura 27 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-150 V por 20 min).....	46
Figura 28 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-150 V por 30 min).....	46
Figura 29 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-200 V por 10 min).....	47
Figura 30 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-200 V por 20 min).....	47
Figura 31 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 10 min).....	47
Figura 32 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min).....	48
Figura 33 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 30 min).....	48

Figura 34 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (–100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (–100 V por 10 min).....	49
Figura 35 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (–100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (–100 V por 20 min).....	49
Figura 36 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (–100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (–150 V por 10 min).....	50
Figura 37 - AFM do filme de amido não tratado: (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	51
Figura 38 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (–100 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	52
Figura 39 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–60 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	52
Figura 40 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–60 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	53
Figura 41 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–60 V 30 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	53
Figura 42 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–100 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	54
Figura 43 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–100 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	54
Figura 44 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–100 V por 30 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	55
Figura 45 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–150 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	55
Figura 46 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–150 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	56
Figura 47 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–150 V por 30 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	56
Figura 48 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–200 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	57
Figura 49 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–200 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	57

Figura 50 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	58
Figura 51 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	58
Figura 52 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 30 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	59
Figura 53 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-100 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	59
Figura 54 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-100 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	60
Figura 55 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-150 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	60
Figura 56 – Rugosidade da superfície dos filmes de amido antes e após tratamento por plasma He, HMDSO e He/HMDSO.....	63
Figura 57 – Perfil do ângulo de contato do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-60 V) e somente HMDSO (-60 V).....	64
Figura 58 – Perfil do ângulo de contato do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-100 V) e somente HMDSO (-100 V).....	64
Figura 59 – Perfil do ângulo de contato do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-150 V) e somente HMDSO (-150 V).....	65
Figura 60 – Perfil do ângulo de contato do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-200 V) e somente HMDSO (-200 V).....	65

Figura 61 – Adesão da superfície dos filmes de amido antes e após tratamento por plasma He, HMDSO e He/HMDSO.....	69
Figura 62 – Módulo de elasticidade (S^*) da superfície dos filmes de amido antes e após tratamento por plasma He, HMDSO e He/HMDSO.....	70
Figura 63 – Espectro de FTIR do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-60 V) e somente HMDSO (-60 V).....	71
Figura 64 – Espectro de FTIR do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-100 V) e somente HMDSO (-100 V).....	72
Figura 65 – Espectro de FTIR do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-150 V) e somente HMDSO (-150 V).....	73
Figura 66 – Espectro de FTIR do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-200 V) e somente HMDSO (-200 V).....	74
Figura 67- Filme de amido de milho extrusado.....	76
Figura 68 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (-60 V por 20 min).....	77
Figura 69 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (-100 V por 10min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min).....	78
Figura 70 - AFM do filme de amido não tratado: (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	79
Figura 71 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	80
Figura 72 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.....	80
Figura 73 – Perfil do ângulo de contato do filme de amido tratado por plasma HMDSO (-60 V por 20 min) e He (-100 V por min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min).....	81

Figura 74 – Gráfico de mudança de massa (g) versus tempo (s) para o filme de amido de milho extrusado não tratado (triplicata).....	84
Figura 75 – Gráfico de mudança de massa (g) versus tempo (s) para o filme de amido de milho extrusado tratado por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min) (triplicata).....	84
Figura 76 – Gráfico de mudança de massa (g) versus tempo (s) para o filme de amido de milho extrusado tratado por plasma de He (-100 V por min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min) (triplicata).....	85

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Tratamento por plasma para as séries de amostras variando-se o tempo de exposição ao plasma e a tensão de autopolarização.....	25
Tabela 2 – Análise da rugosidade da superfície dos filmes.....	62
Tabela 3 – Valores médios obtidos por meio de curvas de força por distância para filme de amido não tratado e para filmes de amido tratados por plasma.....	67
Tabela 4 – Permeação ao vapor de água para filme de amido não tratado e para filmes de amido tratados por plasma.....	82
Tabela 5 – Valores de taxa de absorção de água e redução do teor de água absorvido para filme de amido de milho extrusado não tratado e para filmes tratados por plasma.....	85

1 – Introdução

A quantidade excessiva de resíduos não-degradáveis descartados todos os dias causa uma grande preocupação, devido ao impacto que os mesmos podem provocar ao meio ambiente (GALDEANO *et al.*, 2009).

Os problemas desses resíduos, associados com os plásticos sintéticos a partir do petróleo, estão proporcionando o desenvolvimento de materiais ambientalmente compatíveis derivados de fontes renováveis que podem substituir, em algumas aplicações, os polímeros baseados em petróleo (MALI *et al.*, 2010).

A incorporação de amido à matrizes poliméricas sintéticas, inicialmente realizada em meados dos anos 70, tem sido uma escolha viável para adquirir plásticos mais facilmente biodegradáveis (SOUZA e ANDRADE, 2000).

Nos últimos anos tem havido um grande interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos principalmente de amido (SOUZA e ANDRADE, 2000, SHIMAZU *et al.*, 2007, MARENGO *et al.*, 2013), já que este polímero possui baixo custo de produção, excelente biodegradabilidade e está disponível a partir de diversas fontes renováveis, sendo assim produzido em abundância (BASTOS *et al.*, 2013). Os plásticos à base de amido podem ser usados, por exemplo, para cápsulas, revestimentos, sacos de lixo, vasos para plantas, cobertura temporária de mudas, embalagens e outros itens descartáveis (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997).

O amido é formado por duas macromoléculas principais: a amilose, que é uma molécula linear e a amilopectina, que é uma molécula ramificada. Este produto agrícola pode se tornar um material termoplástico por meio de um processo termo-mecânico na presença de plastificantes tais como água e polióis de baixo peso molecular (JENKINS e DONALD, 1998, SOUZA e ANDRADE, 2000).

Todavia, os plásticos de amido são muito susceptíveis à água, devido a sua hidrofilicidade, limitando suas aplicações tecnológicas. Essa absorção de água pelo material pode resultar na perda de suas propriedades mecânicas e de barreira (HULLEMAN *et al.*, 1999, THIRÉ *et al.*, 2004, YAN *et al.*, 2012, DEBIAGI *et al.*, 2014).

Uma alternativa para mudar a hidrofiliçidade dos filmes de amido seria o tratamento por plasma utilizando diferentes gases, com o intuito de evitar o contato entre a umidade do ar e o material (THIRÉ *et al.*, 2004). A tecnologia de plasma frio tem sido muito utilizada para modificar a superfície de materiais poliméricos, sendo um método limpo e que não altera as propriedades de volume do material (BOGAERTS *et al.*, 2002, REN *et al.*, 2008, ZANINI *et al.*, 2008).

Os plasmas de gases reativos são aqueles produzidos a partir de gases como O₂, N₂, SF₆, HMDSO, entre outros. Neste caso, ocorrem reações químicas entre espécies do plasma e a superfície do substrato. Entretanto, os plasmas de gases não reativos são aqueles gerados a partir de elementos que possuem baixa ou nenhuma reatividade, como os gases nobres (por exemplo: He e Ar). Desta maneira, tais plasmas podem produzir quebra de ligações químicas, mas não reagem quimicamente com o substrato (MORAES, 2008).

O hexametildissiloxano (HMDSO), que possui a fórmula química C₆H₁₈OSi₂, é um monômero que não pode ser polimerizado segundo os métodos convencionais de polimerização na fase líquida, por não ter ligações duplas ou cíclicas na sua estrutura. No entanto, o HMDSO pode ser polimerizado durante tratamentos de plasma devido à reorganização dos radicais produzidos pela dissociação induzida no impacto dos elétrons. Para gerar superfícies hidrofóbicas através do processo de plasma com HMDSO, uma alta concentração de grupos metil deve ser mantida durante a deposição (HEGEMANN *et al.*, 2001, BASTOS *et al.*, 2013). Os filmes de HMDSO podem ser usados como camada hidrofóbica, sensores de umidade, materiais biocompatíveis, camadas de proteção contra corrosão, filmes de barreira para embalagens de alimentos e farmacêutica, dentre outras aplicações (GARCIA-LUIS *et al.*, 2007, MORENT *et al.*, 2009, CHOUDHURY *et al.*, 2011).

Tanto o hélio quanto o argônio são gases nobres (inertes) e ambientalmente corretos. Plasmas de gases inertes são, geralmente, utilizados para fazer um pré-tratamento de substratos para fins de limpeza antes da aplicação de gases reativos (CHAN *et al.*, 1996).

Dentro deste contexto, a tese de doutorado proposta teve por finalidade investigar a modificação da superfície de filmes biodegradáveis de amido de milho tratados por plasma utilizando-se um gás reativo (HMDSO) e, também, um gás não reativo (He), como precursores.

1.1 – Objetivo Geral

Produzir por plasma recobrimentos em filmes de amido de milho termoplástico que viabilizem seu uso no setor de embalagens alimentícias.

1.2 – Objetivos Específicos

- Preparação de filmes de amido de milho termoplástico utilizando as técnicas de evaporação de solvente e extrusão;
- Avaliar a hidrofobicidade dos tratamentos por plasma de HMDSO e He/HMDSO produzidos nos filmes de amido de milho;
- Avaliar o efeito de um pré-tratamento da superfície do filme de amido de milho com plasma de He nas propriedades do recobrimento por plasma de HMDSO;
- Avaliar a permeação ao vapor de água e a absorção de água nos filmes de amido extrusado.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 – Amido

O amido é um polissacarídeo de reserva dos vegetais e está armazenado na forma de grânulos, apresentando um certo grau de organização molecular. Isto proporciona um caráter parcialmente cristalino, com graus de cristalinidade que podem variar de 20 a 45%. O diâmetro desses grânulos, geralmente, varia de 1-100 μm , e as formas podem ser regular (esférica, oval, ou angular) ou bem irregular.

Estruturalmente, o amido é composto basicamente por dois tipos de polímeros de glicose: a amilose e a amilopectina, que possuem estruturas e funcionalidades distintas. A amilose é um polímero linear formado por unidades de D-glicose ligadas por ligações α -(1 \rightarrow 4), que, dependendo da fonte do amido, pode possuir grau de polimerização de 200 a 3000. A amilopectina é composta por unidades de D-glicose ligadas por meio de ligações α -(1 \rightarrow 4) e possui ramificações em α -(1 \rightarrow 6), sendo um polímero altamente ramificado (ELLIS *et al.*, 1998, MALI *et al.*, 2010). As Figuras 1(a) e (b) mostram as estruturas da amilose e da amilopectina, respectivamente.

Variações nas proporções de amilose e de amilopectina e, também, em suas estruturas podem gerar grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais diferentes (MALI *et al.*, 2010).

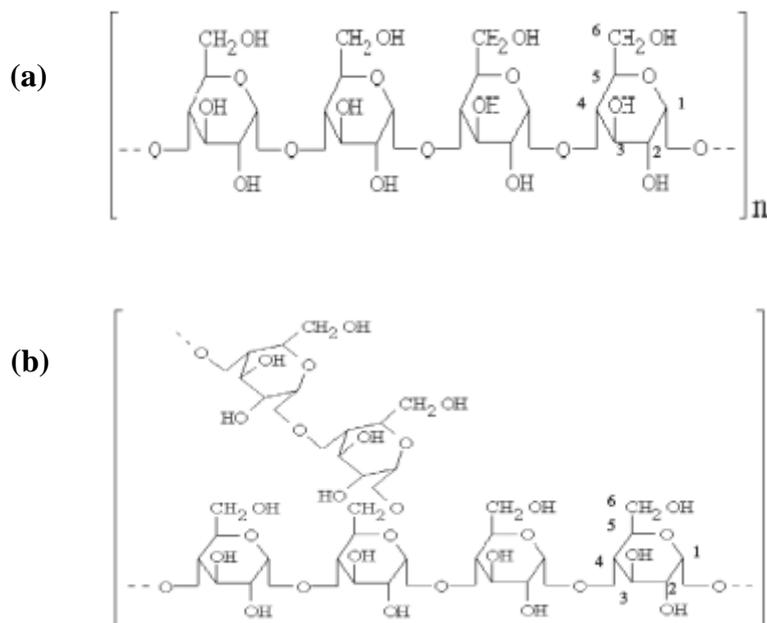


Figura 1 – (a) Estrutura da amilose. (b) Estrutura da amilopectina. Os carbonos na glicose estão numerados (CEREDA, 2001).

Ao serem observados em um microscópio óptico sob luz polarizada, os grânulos de amido exibem o fenômeno de birrefringência (cruz de Malta), em virtude de seu caráter semicristalino. A parte linear das moléculas de amilopectina forma estruturas helicoidais duplas, estabilizadas por ligações de hidrogênio entre grupamentos hidroxila, o que origina as regiões cristalinas dos grânulos. A região amorfa é constituída pelas cadeias de amilose e pelas ramificações de amilopectina (VAN SOEST, 1996, SOUZA e ANDRADE, 2000).

O amido está distribuído em diversas espécies vegetais, onde o mesmo encontra-se em grande quantidade em grãos de cereais (40 a 90% do peso seco), leguminosas (30 a 50% do peso seco), tubérculos (65 a 85% do peso seco) e frutas imaturas ou verdes (40 a 70% do peso seco) (LAJOLO e MENEZES, 2006, DENARDIN e SILVA, 2009).

Dentre os amidos mais empregados comercialmente estão os de milho, batata, mandioca, aveia, ervilha, arroz etc.

Segundo BERTOLINI (2010), o milho continua sendo a principal fonte de amido no mundo, seguido pela mandioca, trigo e batata, como pode ser observado na Figura 2.

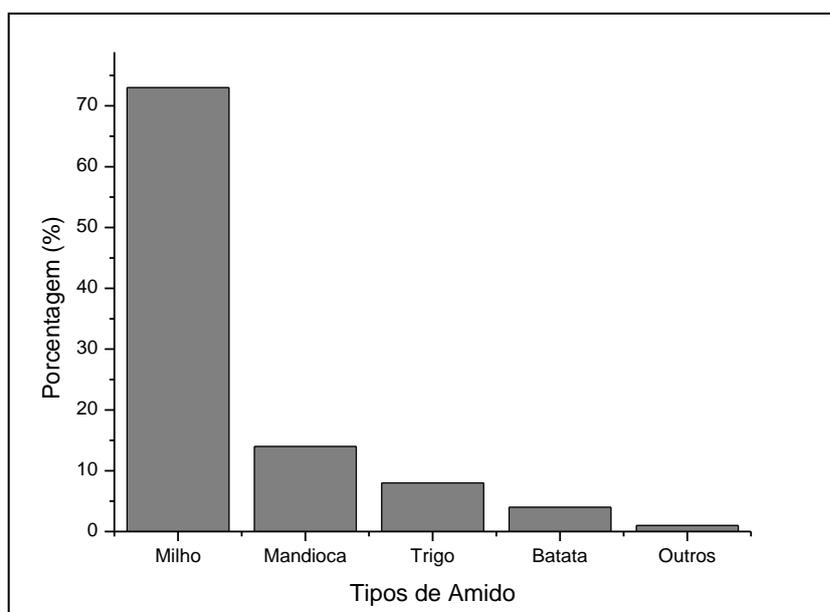


Figura 2 – Produção de amido no mundo (Europa, Ásia, América do Sul e América do Norte) (Adaptado de BERTOLINI, 2010).

2.1.1 – Propriedades

O amido possui propriedades relevantes, que estão relacionadas com o seu processamento, tais como: gelatinização, fusão, gelificação e retrogradação.

A gelatinização é o processo de transformação do amido granular em uma pasta viscoelástica. Este fenômeno acontece quando os grânulos de amido são aquecidos em água causando, inicialmente, o inchamento até temperaturas onde ocorre o rompimento desses grânulos. Isto leva à destruição da ordem molecular com mudanças irreversíveis nas suas propriedades, assim como fusão cristalina, perda de birrefringência, modificação do padrão de raios-x, desenvolvimento de viscosidade e solubilização do amido (JAROWENKO, 1971, SOUZA e ANDRADE, 2000). Este tipo de transformação ocorre em uma temperatura conhecida como temperatura de gelatinização, $T(G)$, que depende do tipo e da concentração de amido, do teor de umidade e da taxa de cisalhamento durante o aquecimento (VAN SOEST, 1996, SOUZA e ANDRADE, 2000).

Por sua vez, a fusão ocorre quando o amido é aquecido na presença de pequenas quantidades de água. Nesse processo ocorre o inchamento dos grãos em virtude da absorção das moléculas de água, seguida pela fusão dos domínios cristalinos e das

estruturas helicoidais, à medida que se observa a perda da ordenação de curto alcance (SOUZA, 1999). Esse fenômeno exige temperaturas bem maiores para acontecer que a gelatinização (MALI *et al.*, 2010).

A gelificação acontece quando a pasta viscoelástica amorfa, resultante da gelatinização do amido, é submetida ao resfriamento e armazenamento. Nesse processo ocorre a formação de uma rede tridimensional intermolecular composta, principalmente, por moléculas de amilose. Esta estrutura é reforçada por grânulos inchados gelatinizados (fantasmas) contendo amilopectina (LII *et al.*, 1996). Além disso, verifica-se também o aumento da turbidez, viscosidade e rigidez, formando, assim, um gel opaco.

A retrogradação (ou recristalização) é um processo que ocorre quando as moléculas de amido gelatinizadas começam a se reassociar favorecendo uma estrutura mais ordenada (CEREDA, 2001). Essa reassociação inclui a formação de hélices simples e duplas, o que resulta na formação de zonas de junção entre as moléculas produzindo áreas cristalinas.

A retrogradação da amilose e da amilopectina são cineticamente diferentes. A amilose apresenta endoterma de fusão de 140°C a 180°C e retrograda mais rapidamente formando estruturas cristalinas de duplas hélices. Por outro lado, a amilopectina retrograda numa taxa muito menor e a sua endoterma de fusão está entre 45-60°C (DENARDIN e SILVA, 2009). Todavia, existem algumas etapas da retrogradação, assim como interações das cadeias, formação de duplas hélices, cristalização e formação de redes interconectadas, que são comuns tanto à amilose quanto à amilopectina (PUTAUX *et al.*, 2000).

De acordo com DENARDIN e SILVA (2009), o fenômeno da retrogradação é complexo e varia de acordo com diversos fatores, tais como: temperatura e tempo de armazenamento, fonte de amido, pH, presença de outros componentes (lipídios, eletrólitos e açúcares) e condições de processamento.

2.1.2 – Filmes a Base de Amido

Os filmes de amido podem ser produzidos a partir das técnicas de extrusão, evaporação de solvente (*casting*), moldagem por injeção, entre outras. Em escala industrial, o processo de extrusão tem sido muito utilizado, pois é um sistema contínuo e versátil, com baixo custo de produção (GALDEANO *et al.*, 2009). Esta técnica converte um material sólido em um fluido por meio da aplicação de calor e trabalho mecânico através de uma matriz ocasionando a termoplastificação do material (FREITAS e LEONEL, 2008). Neste processo, ocorre o inchaço e a ruptura do grão de amido, completamente ou parcialmente, reduzindo a viscosidade e liberando a amilose e a amilopectina (CAMIRE *et al.*, 1990, STEEL *et al.*, 2012).

No entanto, para produzir filmes a base de amido, em escala laboratorial, a técnica mais utilizada é a evaporação de solvente. Nesta técnica, depois da gelatinização térmica dos grânulos de amido em excesso de água, a amilose e a amilopectina se dispersam na solução aquosa e, durante a secagem se reorganizam formando uma matriz contínua, que origina os filmes (MALI *et al.*, 2010, LÓPES *et al.*, 2013).

Um parâmetro importante durante a secagem dos filmes é a umidade relativa do ar, pois quando os filmes são secos em umidades relativas maiores, os mesmos apresentam estruturas com maior grau de cristalinidade e um teor de umidade residual maior, tornando os filmes mais susceptíveis a alterações durante o seu armazenamento e utilização (MALI *et al.*, 2010).

Os filmes produzidos a partir de amido são quebradiços e pouco flexíveis apresentando baixa maquinabilidade, isto é, se ajustam com dificuldade aos processamentos convencionais para a produção de embalagens. Assim, aditivos e plastificantes são adicionados às matrizes poliméricas (GONTARD *et al.*, 1993, SHIMAZU *et al.*, 2007).

A adição de plastificantes diminui as forças intermoleculares e aumenta a mobilidade das cadeias dos polímeros, reduzindo zonas quebradiças e originando materiais com temperaturas de transição vítrea (T_g) menores. A temperatura de transição vítrea é caracterizada pela faixa de temperatura em que o polímero passa do estado vítreo, com uma menor mobilidade molecular entre as cadeias e uma maior

rigidez, para o estado borrachoso, que possui maior mobilidade molecular e maior flexibilidade (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997, MALI *et al.*, 2010).

A água, além de ser um agente desestruturante do grânulo nativo, com rompimento das ligações hidrogenadas entre as cadeias, também age como plastificante em filmes de amido. No entanto, filmes de amido contendo somente água possuem propriedades mecânicas inferiores aos plásticos convencionais, devido à fragilidade gerada por uma rápida retrogradação (ATWELL *et al.*, 1988, LIU *et al.*, 2009).

Os plastificantes mais utilizados para os filmes a base de amido são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, que propiciam uma melhora nas propriedades mecânicas desses materiais. O glicerol aumenta a tenacidade dos filmes por causa das ligações de hidrogênio com o amido (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997).

Dependo da concentração utilizada, os plastificantes podem causar um efeito conhecido como antiplastificante, ou seja, ao invés de aumentar a hidrofiliabilidade e flexibilidade do filme, podem causar um efeito contrário. Isto pode ocorrer quando são utilizadas pequenas quantidades de plastificante (abaixo de 20 g/100 g de amido). Neste caso, o plastificante interage com a matriz polimérica, porém essa interação não ocorre em quantidade suficiente para aumentar a mobilidade molecular (SHIMAZU *et al.*, 2007).

2.2 – Plasma

O plasma é um gás constituído de espécies ionizadas e neutras, que inclui uma mistura de elétrons, íons positivos e negativos, moléculas e átomos. Neste sentido, o plasma é considerado o quarto estado da matéria, sendo os outros três primeiros os estados sólido, líquido e gasoso (ROSSNAGEL *et al.*, 1990).

O estado de plasma é alcançado quando um gás recebe calor ou outra fonte de energia fazendo com que um grande número de átomos libere alguns ou todos os seus elétrons. Estes átomos ficam ionizados, ou seja, possuem uma carga positiva resultante e os elétrons, que foram separados de seus átomos, ficam livres movendo-se pelo gás e interagindo com outros átomos e elétrons. O nível de ionização pode variar de 100%

(gás totalmente ionizado) até valores muito baixos (por exemplo: 10^{-4} - 10^{-6} ; gás parcialmente ionizado) (BOGAERTS *et al.*, 2002, GALVÃO, 2006).

Normalmente, a energia elétrica é utilizada como fonte de energia para a ionização de átomos e moléculas devido à facilidade de manipulação. As frequências tipicamente usadas são: 100 kHz (baixa frequência), 13,56 MHz (radiofrequência, rf) e 2,45 GHz (microonda) (ROSSNAGEL *et al.*, 1990) .

Assim, para a geração do plasma é necessário (INAGAKI, 1996):

- Uma fonte de energia para ionização do gás;
- Um sistema de vácuo para manter o estado de plasma;
- Uma câmara de reação.

Alguns fatores podem influenciar no tipo de modificação que um plasma provoca na superfície de um substrato, como: parâmetros do processo (pressão, potência, tensão de autopolarização, tempo de reação, fluxo de gás, etc) e também as condições do reator (tipo, geometria, temperatura das paredes e do substrato, posição geométrica do substrato em relação aos eletrodos, etc) (BIEDERMAN, 2004). A tensão de autopolarização (V_b) é um parâmetro importante, que determina a energia com que os íons chegam à superfície durante o crescimento do filme.

Fundamentalmente dois tipos de plasma podem ser gerados, que são: o plasma em altas temperaturas, conhecido como plasma térmico (quando as espécies estão em equilíbrio térmico) e o plasma em baixas temperaturas ou plasma frio (quando as espécies não estão em equilíbrio térmico) (CARVALHO *et al.*, 2002).

2.2.1 – Plasmas Térmicos

Os plasmas térmicos são caracterizados por níveis elevados de ionização (100%) e altas temperaturas dos elétrons e partículas pesadas (átomos e moléculas).

Neste tipo de plasma, a pressão gasosa é alta ocorrendo ionização por meio de colisões em altas velocidades, pois o livre caminho médio das espécies é pequeno. Desta maneira, a troca de energia que existe entre as espécies do plasma é eficaz mantendo, assim, a temperatura das espécies iguais (BOGAERTS *et al.*, 2002).

A produção e as propriedades do plasma térmico são apropriadas, por exemplo, na área de metalurgia extrativa, onde pode ser realizada a redução ou fusão de minérios (GRILL, 1994).

2.2.2 – Plasmas Frios

Os plasmas frios possuem um baixo nível de ionização, uma vez que a temperatura dos elétrons é bastante elevada e as demais espécies (atômicas e moleculares) estão numa temperatura próxima à ambiente. A pressão do gás, neste caso, é baixa resultando em poucas colisões entre as espécies contidas no plasma, visto que o livre caminho médio entre elas aumenta (BOGAERTS *et al.*, 2002).

O plasma frio ou descarga luminescente é uma técnica conveniente para modificar as propriedades da superfície de diversos materiais sem alterar o seu volume. Essa técnica pode ser utilizada para gerar camadas protetoras (resistência à abrasão, dureza da superfície, resistência ao calor e etc.) nas superfícies poliméricas criando também novas propriedades superficiais como inércia química, biocompatibilidade, entre outras (SARMADI *et al.*, 1995). O plasma frio é obtido no interior uma câmara de vácuo, onde o gás que será ionizado é inserido de maneira controlada até alcançar pressões entre 0,1 a 2 torr (CARVALHO *et al.*, 2002).

A modificação de superfícies por plasma frio possui diversas vantagens, tais como (SARMADI *et al.*, 1995):

- Quase todas as substâncias químicas voláteis podem ser usadas como monômeros;
- O processo de recobrimento ocorre somente em uma etapa da reação;
- São necessárias pequenas quantidades do monômero para dar início ao processo;
- O método não é energeticamente intenso, podendo ser aplicado em superfícies que degradam termicamente.

Este processo possui algumas desvantagens, tais como:

- Se houver um excessivo bombardeamento energético, podem ocorrer mudanças na estrutura e propriedades durante o crescimento do filme, pois o aumento

dessa energia forma um filme mais duro e com ligações cruzadas desordenadas (BIEDERMAN e SLAVÍNSKÁ, 2000);

- É necessário um sistema de vácuo, o que acarreta um aumento no custo da operação e exige maiores cuidados quando a amostra possui, em sua estrutura, quantidades significativas de componentes voláteis ou água, que podem evaporar desestruturando o substrato (OS, 2000).

2.3 – Tratamento Superficial por Plasma Frio

O tratamento por plasma tem-se mostrado como uma técnica eficiente na modificação de superfícies, uma vez que não utiliza produtos tóxicos e não afeta as propriedades do volume do material, sendo eficiente e rápido. Diversos processos diferentes de modificação causados por plasma têm sido utilizados, entre eles: ativação da superfície e funcionalização dos polímeros, remoção de material da superfície e polimerização por plasma.

2.3.1 – Ativação da Superfície e Funcionalização dos Polímeros

A ativação da superfície de polímeros pelo tratamento de plasma se refere a modificação das propriedades da superfície por meio da exposição a gases não polimerizáveis (que não resultam na deposição de filmes) como oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), amina (NH_3), hexafluoreto de enxofre (SF_6) e gases nobres como hélio (He) e argônio (Ar). 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 (GRILL, 1994).

Em adição, a superfície do polímero pode ser funcionalizada por meio do enxerto (*grafting*) de grupos funcionais criados pelo plasma. Neste caso, um plasma excitado num gás inerte, como He ou Ar, ativa a superfície através da criação de

radicais livres na superfície da amostra como pode ser observado na Figura 3(a), por exemplo. Após essa ativação do plasma, a superfície do polímero é exposta a monômeros insaturados, causando o enxerto na camada do polímero da superfície ativada (Figura 3(b)) (BOGAERTS *et al.*, 2002).

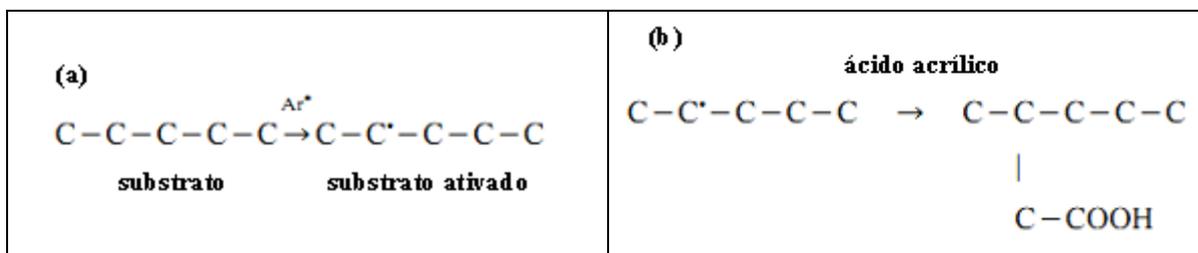


Figura 3 – (a) Ativação da superfície. (b) Enxerto na camada do polímero (BOGAERTS *et al.*, 2002).

GONZALEZ II *et al.* (2008) investigaram o efeito da ativação do plasma atmosférico nas superfícies de poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (naftalato de etileno) (PEN). As amostras foram tratadas com plasma de hélio (30 L/min) seguido de plasma de oxigênio (0,8 L/min) sob pressão atmosférica utilizando uma potência de 150 W. O ângulo de contato inicial no PET foi de $85,2 \pm 5,2^\circ$. Este caiu para $35 \pm 4,1^\circ$ após cerca de 0,25 s de tratamento por plasma. O mesmo tratamento, quando feito sobre a superfície do PEN, causou uma maior queda no ângulo de contato em relação ao PET: o ângulo de contato inicial foi de $85,2 \pm 4,6^\circ$ e o valor mínimo foi de $20,5 \pm 4,2^\circ$ após 0,7s de exposição (mais hidrofílico).

No estudo realizado por HSU e CHEN (2000), membranas de poliuretano foram submetidas a plasma de Ar, observando-se a formação de peróxido pela recombinação de radicais livres com espécies atmosféricas para enxerto de L-lactídio.

KIM *et al.* (2000) utilizaram diversos tipos de gases (O_2 , N_2 , H_2 , He e Ar) para tratar a superfície de filmes de SiO_2 por plasma e observaram que o tratamento realizado com plasma de H_2 tornou a superfície hidrofóbica. Através dos tratamentos por plasma com O_2 , N_2 , He e Ar ocorreram reações de condensação entre os grupos $-\text{OR}$ e $-\text{OH}$ que induziram a redução da espessura do filme. Após os tratamentos, ligações relacionadas ao grupo $-\text{OH}$ foram formadas devido a absorção de umidade.

BASTOS *et al.* (2009) estudaram a possibilidade de reduzir a sensibilidade à água de filmes de amido de milho por tratamento a plasma de hexafluoreto de enxofre

(SF₆). Observou-se que o comportamento dinâmico do ângulo de contato superficial é muito dependente do tempo de tratamento. Condições otimizadas de tratamento (tensão de autopolarização de -100 V e tempo de 900 s) resultaram em ângulos de contato maiores que 130°. Além disso, mesmo após o filme estar em contato com água por 10 min, a superfície permaneceu hidrofóbica com ângulos de contato acima de 100°.

DESMET *et al.* (2010) apresentaram uma abordagem alternativa para a funcionalização da superfície de biomateriais. Um filme fino de poli-ε-caprolactama (PCL) foi submetido a plasma de Ar seguido de enxerto de 2-aminoetil metacrilato (AEMA), sob radiação UV. Medições de ângulo de contato estático (SCA) indicaram um aumento permanente na hidrofobicidade da superfície.

2.3.2 – Remoção de Material da Superfície

O plasma *etching* (desbaste químico) pode ser utilizado para a remoção de material da superfície. Esta remoção acontece por meio de reações químicas entre espécies reativas que foram geradas no plasma e espécies da superfície do material formando produtos voláteis.

O processo conhecido como *sputtering* ocorre quando a remoção de átomos da superfície é resultado da transferência de energia pelo impacto de espécies do plasma. Neste caso, os elementos químicos não reativos colaboram mais em virtude da maior transferência de momento e, também, por não se incorporarem ao material depositado (CHAPMAN, 1980).

YOUNGBLOOD e McCARTHY (1999) prepararam superfícies ultra-hidrofóbicas de polipropileno (PP) e poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) simultaneamente por *etching* e *etching/sputtering* usando plasma de Ar. A rugosidade foi controlada pelo tempo de plasma *etching*. Neste estudo, a maioria das superfícies hidrofóbicas apresentaram ângulos de avanço e de retrocesso (θ_A/θ_R) iguais a 172°/169°.

SUN *et al.* (2011) estudaram como o tratamento com plasma de He/O₂ à pressão atmosférica influencia na molhabilidade e na propriedade de dimensionamento de fios de algodão. Observou-se que o tempo de absorção da água diminui com o aumento do tempo de tratamento e do fluxo de oxigênio, pois uma maior taxa do fluxo de oxigênio

leva a mais íons O^+ , que participam do *etching* e da oxidação da camada da superfície do fio. Estes autores obtiveram um tempo de absorção de água ótimo de 0,8 s utilizando um fluxo de oxigênio de 0,2 L/min, onde mesmo após 24 h o tratamento continua efetivo.

2.3.3 – Polimerização por Plasma

A polimerização por plasma utiliza gases ou vapores que possam fracionar-se e sofrer polimerização sob influência de um campo de radiofrequência (rf) (GARCIA e BITTENCOURT, 2010).

A polimerização por plasma pode acontecer por meio de dois tipos de processos: polimerização induzida por plasma e polimerização em estado de plasma. Na polimerização induzida por plasma o monômero é polimerizado diretamente no filme em crescimento. Este caso acontece se o monômero original contém grupos funcionais polimerizáveis, tais como ligações duplas, triplas ou estruturas cíclicas (GRILL, 1994). Já na polimerização em estado de plasma, um lado do substrato é exposto a um plasma gerado a partir de um gás ou de um vapor orgânico durante um certo tempo recobrando o material com uma camada fina e densa de polímero. Neste tipo de polimerização, o plasma contém espécies com energia suficiente para quebrar qualquer ligação química. Logo, qualquer composto orgânico, até os que não possuem estruturas polimerizáveis, podem ser utilizados (THIRÉ, 2003).

No estudo realizado por THIRÉ *et al.* (2004) filmes termoplásticos de amido de milho foram recobertos com uma fina camada protetora polimérica gerada pela tecnologia de plasma frio. Os monômeros utilizados para esta polimerização foram 1-buteno e 1,3-butadieno. Os filmes apresentaram uma redução de 80% na absorção de água e aumento do ângulo de contato em relação à água.

ZANINI *et al.* (2008) investigaram a modificação superficial de PET a partir da polimerização por plasma de hexametildissiloxano (HMDSO) seguido de tratamento por plasma de hexafluoreto de enxofre (SF_6). Nesse estudo, observou-se que o ângulo de contato medido com água pura foi de 143° , resultando numa superfície hidrofóbica.

MORENT *et al.* (2009) depositaram filmes de HMDSO sobre o PET usando Ar e misturas diferentes de Ar/ar como gases precursores. Estes autores observaram que o ângulo de contato sobre o filme polimerizado por plasma de HMDSO juntamente com Ar puro foi de 102,2°, enquanto que este ângulo decrescia gradualmente com o aumento do fluxo de ar para aproximadamente 28°. Assim, eles concluíram que mudando a composição do gás de trabalho durante a polimerização por plasma os filmes podem variar de altamente hidrofóbicos para altamente hidrofílicos, mostrando uma versatilidade no processo de polimerização por plasma.

BASTOS *et al.* (2013) modificaram a superfície de filmes de amido de milho obtidos por meio da técnica de evaporação de solvente utilizando diferentes gases precursores, como o HMDSO e SF₆. Além disso, também foi feito um tratamento combinado usando HMDSO seguido por SF₆ (HMDSO/SF₆) e um outro tratamento usando SF₆ seguido por HMDSO (SF₆/HMDSO). Nesses tratamentos a tensão de autopolarização utilizada foi de – 200 V por 10 min. Esses autores observaram que todos os filmes tornaram-se hidrofóbicos. O maior valor de ângulo de contato foi obtido para o tratamento feito somente com plasma de SF₆ (115°).

2.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM) foi inventado em 1986 por Binnig, Quate e Gerber, com base nas técnicas desenvolvidas e utilizadas na microscopia de tunelamento de elétrons (STM), que pode produzir imagens somente de superfícies de materiais que conduzem elétrons. Já o AFM pode produzir imagens de superfícies condutoras e não condutoras e a sua invenção foi o resultado de uma colaboração entre a IBM e a Universidade de Stanford (FERREIRA e YAMANAKA, 2006).

Esta ferramenta permite obter imagens topográficas, fazer o mapeamento das propriedades adesivas e elásticas de uma superfície e, além disso, permite medir a força de interação entre pares individuais de moléculas (DURÁN, 2006).

Na microscopia de força atômica, uma sonda muito fina, geralmente de silício, é montada sobre a extremidade livre de uma haste que mede cerca de 100 a 200 µm de

comprimento. Esta sonda fina é uma ponteira fixa à extremidade de uma haste flexível (*cantilever*) utilizada para varrer a superfície da amostra em estudo por meio de um sistema de cerâmicas piezoelétricas (ou bobinas eletromagnéticas) (NEVES *et al.*, 1998). A topografia tridimensional da amostra é obtida com a varredura do conjunto ponta-haste sobre a superfície em uma sequência de linhas paralelas. A imagem tridimensional da topografia de uma superfície é adquirida registrando-se o movimento da sonda nas três dimensões (DURÁN, 2006). Um esquema do funcionamento do AFM é mostrado na Figura 4.

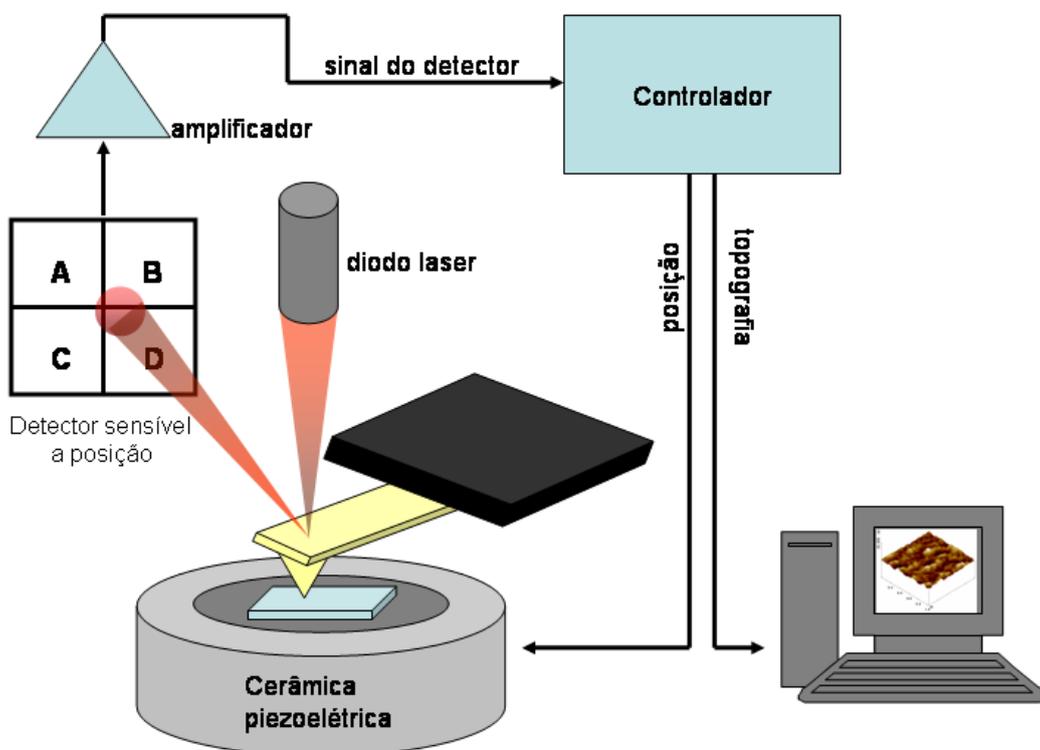


Figura 4 – Esquema de funcionamento de um AFM com cerâmica piezoelétrica (FONSECA F^o, 2008).

Na Figura 4 pode-se observar que, um feixe de laser incide no vértice da haste e, em seguida, alcança um fotodetector de quatro seções: A, B, C e D. A intensidade do feixe do laser que atinge o fotodetector pode ser monitorada na parte superior (A+B), inferior (C+D), direita (B+D) e esquerda (A+C). A diferença (A+B)-(C+D) na intensidade de luz é proporcional à deflexão normal no *cantilever*, enquanto a diferença (A+C)-(B+D) é proporcional à torção no *cantilever*.

O fotodetector mede as deflexões da haste causadas pelas rugosidades da amostra quando ela é varrida pela sonda. Os resultados dessas medidas são transferidos para um computador que, utilizando um *software* transforma a informação em uma imagem da superfície.

Diversos tipos de forças contribuem para a deflexão de uma haste durante a obtenção de uma imagem de AFM. Tais forças dependem do material da amostra e da ponta, da distância entre elas, da geometria da ponta e de presença de contaminação da superfície.

A força entre a amostra e a ponta é dada pela deflexão da haste, que obedece a lei de Hooke:

$$F = -k.x \quad (I)$$

onde x é o deslocamento da haste e k é a constante de mola da haste.

2.4.1 – Modos de Operação do AFM

Quando aproximamos a ponta da amostra, os átomos que estão na ponta e na superfície da amostra começam a interagir. Ao aproximarmos a ponta da amostra ela é atraída, devido principalmente à força de van der Waals (interação entre o núcleo do átomo da superfície e a eletrosfera de átomo da ponteira e vice-versa). Quando a aproximação é tal que a eletrosfera dos átomos da amostra se sobrepõe no espaço com a eletrosfera dos átomos da ponta, há repulsão. Dependendo da distância entre ponta e superfície a interação resultante pode ser atrativa ou repulsiva como pode ser observado na Figura 5.

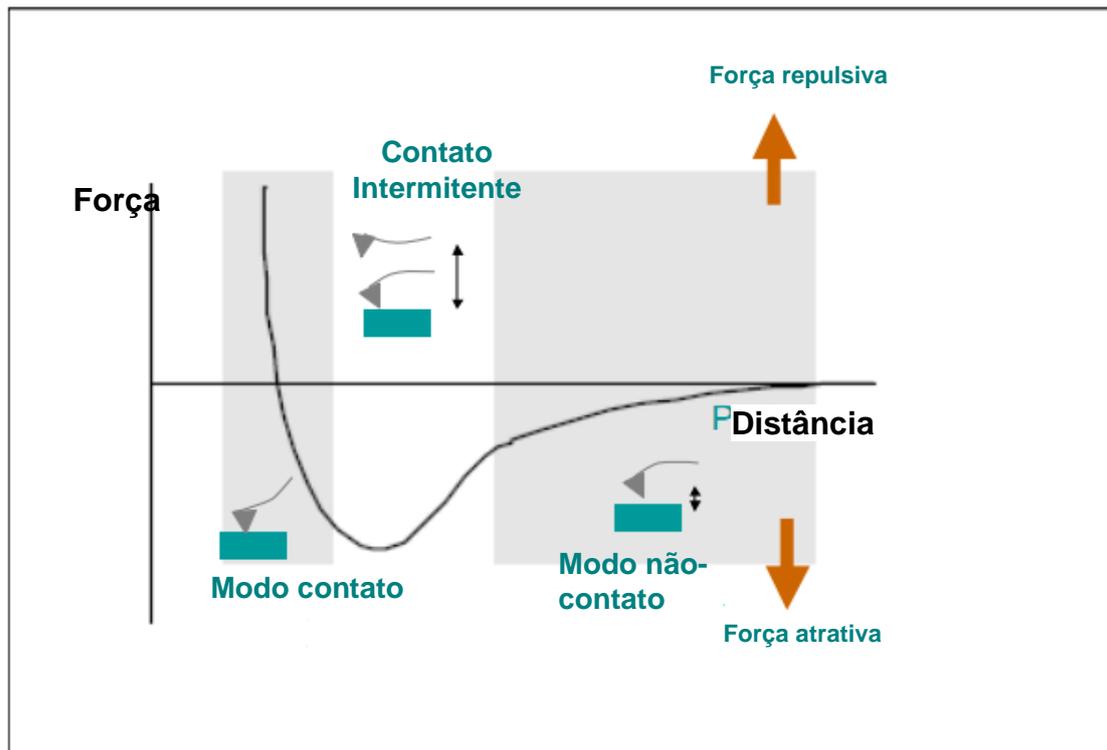


Figura 5 – Curva de Força versus Distância (WILSON e BULLEN, 2011).

De acordo com a Figura 5, pode-se operar o AFM em três modos distintos de acordo com a força de interação resultante entre a ponta e a superfície da amostra: modo contato (região de forças repulsivas), modo não-contato (região de forças atrativas) e modo contato intermitente (região de forças atrativas e repulsivas).

Modo Contato

Neste modo, o *cantilever* é mantido a poucos ângstroms da superfície da amostra e a força interatômica entre a ponta e a amostra é repulsiva (da ordem de 10^{-6} à 10^{-9} N). Este modo permite obter imagens com alta resolução, a nível atômico, contudo o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida (NEVES *et al.*, 1998). Logo, esta maneira de obter imagens é mais indicada para amostras rígidas onde a varredura da ponta do *cantilever* não danifica a amostra (RUBENS F^o e MATTOSO, 2003).

No modo contato pode-se varrer em duas diferentes condições: força constante ou altura constante. Na primeira, a força aplicada é mantida constante, permitindo variações de altura. A força constante é utilizada quando existem mudanças

significativas na altura da amostra sobre a área varrida. No modo de altura constante a distância entre a ponta e a superfície é mantida constante e variações na força sentida pela ponta-haste são convertidas em imagem.

Modo Não-Contato

Neste modo de operação, o *cantilever* é mantido de dezenas a centenas de ângstrons da superfície da amostra e a força interatômica que atua entre a ponta e a amostra é atrativa. A força total que existe entre a ponta e a amostra está ao redor de 10^{-12} N, sendo menor que no modo contato, minimizando o contato físico ponta-amostra e, conseqüentemente, a deformação da amostra. Neste regime, o *cantilever* é colocado a vibrar próximo de sua frequência de ressonância pelo uso de um elemento piezoelétrico. O valor da frequência de ressonância pode mudar devido ao resultado da força de interação entre ponta-superfície (DURÁN, 2006). A frequência de ressonância ou a amplitude de vibração da haste são mantidas constantes por meio de um sistema de realimentação que move o transdutor piezoelétrico para cima e para baixo. A movimentação do transdutor é utilizada para gerar dados para o circuito de realimentação.

O modo não-contato pode ser utilizado para fazer imagens de amostras macias, pois as forças que atuam sobre a amostra são muito menores que no modo contato. No caso de amostras rígidas, as imagens obtidas por meio do modo contato e não-contato são as mesmas, porém se houver uma camada de contaminação as imagens podem ser bem diferentes. Um AFM operando no modo contato atravessa a camada de contaminação, enquanto que no modo não-contato a imagem que está sendo obtida pode ser da camada e não da amostra.

Modo Contato Intermitente

Este modo de operação do AFM é similar ao modo não-contato (diferindo na distância ponta-amostra), visto que a haste vibra por meio de um sistema piezoelétrico próximo à sua frequência de ressonância. O conjunto ponta-haste é colocado bem próximo da amostra, até que o deslocamento contínuo e controlado da base piezoelétrica que sustenta a haste faça com que a ponta toque levemente a amostra. A ponta oscila com uma amplitude de vibração da haste entre 20 e 100 nm tocando periodicamente a

superfície. Desta maneira, a força de interação é ora atrativa ora repulsiva (DURÁN, 2006).

O modo de contato intermitente possui vantagens dos dois modos anteriores, uma vez que existe contato físico entre a ponta e a amostra, consegue-se altas resoluções (~ 1 nm). Além disso, como a movimentação é feita com a ponta no ar, as forças de atrito entre a sonda e a amostra são bem reduzidas, eliminando, assim, os problemas de deformação da amostra presentes no modo contato (NEVES *et al.*, 1998).

2.4.2 – Curva de Força por Distância

A curva de força por distância é usada para medir a força vertical que a ponta faz na superfície da amostra. Esta técnica também pode ser utilizada para analisar a viscosidade dos contaminantes da superfície, espessura da lubrificação e variações locais nas propriedades elásticas da superfície (HOWLAND e BENATAR, 2000).

A curva de força por distância é obtida movendo-se o conjunto ponta-haste em relação à amostra no eixo z, para um determinado ponto da superfície. As variações da força causam mudanças na deflexão da armação da sonda, que variam o sinal do laser refletido e o sinal da leitura do fotodetector. Se o valor da constante de mola da sonda for conhecido pode-se calcular a força de interação utilizando o sinal de saída do fotodetector. Uma curva de força por distância está apresentada na Figura 6.

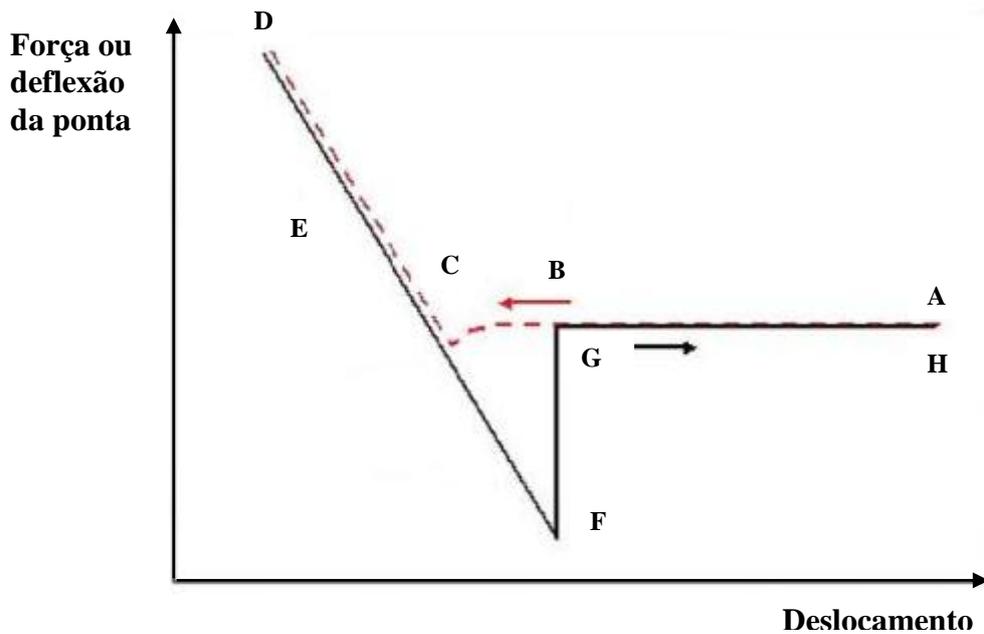


Figura 6 – Curva de força por distância idealizada (CLEMENTE e GLOYSTEIN, 2008).

De acordo com a Figura 6, no início a ponta e a amostra não estão em contato. A deflexão do *cantilever* é zero, pois não há interação amostra-ponta como pode ser observado por meio do segmento AB, mas a ponta está se aproximando da amostra (CAPPELLA e DIETLER, 1999).

No segmento BC a ponta pula para o contato com a amostra, que é resultante do puxão atrativo sentido pelo *cantilever*. Ao se operar o AFM em ar, as forças capilares, oriundas da camada de contaminação, são importantes nesta atração fazendo com que a ponta e a amostra entrem em contato. Além disso, as forças de van der Waals estão sempre presentes nesta região e algumas contribuições são provenientes de cargas elétricas.

O segmento CD está relacionado ao módulo elástico do sistema. Se a haste é mais dura do que a superfície da amostra, a inclinação da curva pode proporcionar informações sobre as propriedades elásticas da superfície. Todavia, quando a haste é mais macia do que a superfície da amostra, a informação obtida é sobre a constante de mola da haste.

Ao inverter o movimento, o segmento DE corresponde ao segmento CD. Se o segmento DE ficar à esquerda do segmento CD, a diferença pode fornecer informação sobre a deformação elástica ou plástica. Se o segmento DE ficar à direita do segmento

CD pode haver histerese ou inclinação (*bowing*) induzida pelo atrito do *cantilever* quando este sai da superfície.

No segmento EF, o *cantilever* é defletido para baixo, devido às forças de adesão, até que a força de restauração da mola se iguale a de adesão.

O segmento FG representa o pulo do *cantilever* para fora da amostra, pois a sua força excede as forças adesivas e, neste momento, o contato é quebrado. Se a interação de adesão é viscosa, o *cantilever* não consegue deixar a superfície da amostra repentinamente fazendo com que a resposta seja mais gradual e arredondada. Por fim, no segmento GH não existe mais contato entre a ponta e a amostra. A Figura 7 mostra um esquema correspondente as várias interações que ocorrem entre a ponta e a amostra.

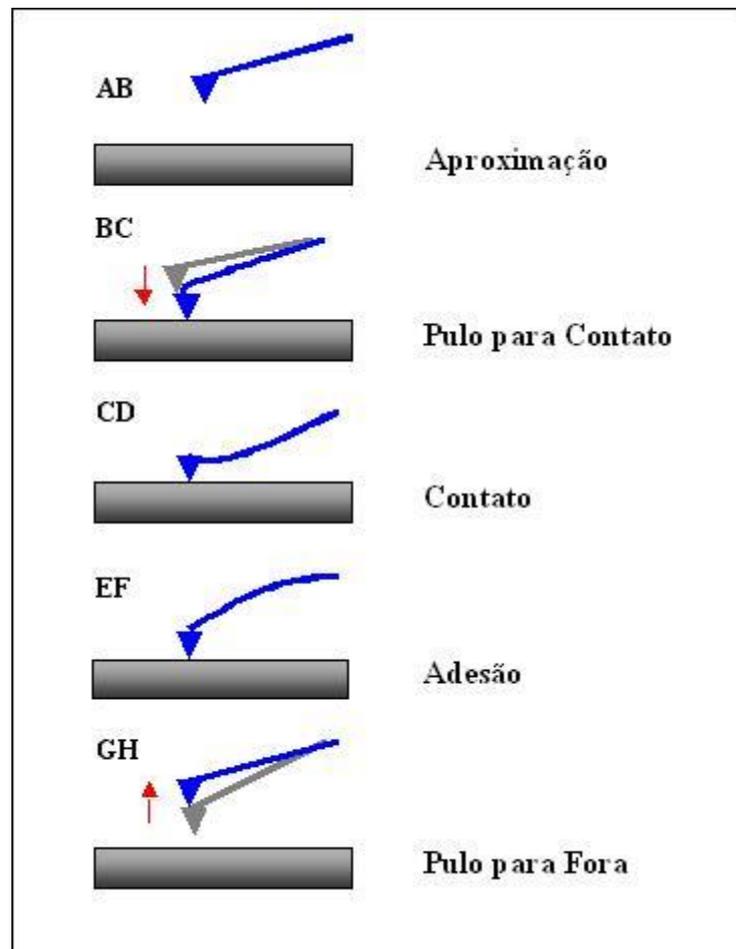


Figura 7 – Esquema correspondente as várias interações que ocorrem entre a ponta e a amostra (Adaptado de WILSON e BULLEN, 2011).

3 – Procedimento Experimental

Os filmes de amido de milho foram produzidos a partir de duas técnicas diferentes: evaporação de solvente (mais utilizada em laboratório) e extrusão (mais utilizada na indústria). A 1ª parte explica todo o procedimento que foi usado para obter e caracterizar os filmes de amido preparados por evaporação de solvente, assim como a 2ª parte descreve tudo o que foi realizado para os filmes de amido milho extrusado.

1ª PARTE

3.1 – Preparação dos Filmes de Amido de Milho Termoplástico por Evaporação de Solvente

Para produzir os filmes de amido de milho termoplástico por meio da técnica de evaporação de solvente utilizou-se o amido de milho regular (com aproximadamente 28% de amilose e 72% de amilopectina) Amidex 3001 fornecido pela indústria alimentícia Corn Products Brasil Ltda. (São Paulo, Brasil). Os plastificantes utilizados foram água destilada à temperatura ambiente e glicerol da Vetec Química Fina Ltda (15 % p/p).

Para produzir estes filmes foram misturados 10 g de amido de milho (5 % p/v), 200 mL de água destilada e 1,5 g de glicerol (15 % p/p) em um reator sob agitação mecânica de 20 minutos a 95°C e velocidade de 500 rpm. Logo após, 20 mL desta suspensão quente foi vertida em placas de petri de polietileno e, em seguida, foram colocadas em uma estufa a 50°C até a evaporação completa da água (cerca de 12 horas). Após a retirada dos filmes da estufa, os mesmos foram mantidos em um dessecador com umidade do ar controlada em (50 ± 5) % por 15 dias, para que os filmes entrem em equilíbrio com a umidade relativa do ar. Estes filmes apresentaram uma espessura entre 70 – 100 μm .

3.2 – Tratamento da Superfície dos Filmes por Plasma

Os filmes produzidos pela técnica de evaporação de solvente foram submetidos a um tratamento por plasma de He, HMDSO, e também um tratamento combinado entre o He e o HMDSO. Para isto, foram produzidas algumas séries de amostras variando-se o tempo de exposição ao plasma e a tensão de autopolarização (Tabela 1).

Tabela 1 – Tratamento por plasma para as séries de amostras variando-se o tempo de exposição ao plasma e a tensão de autopolarização.

Gás Precursor	Tempo (min)	Tensão de Autopolarização (V)
He	10	-100
HMDSO	10	-60, -100, -150, -200
	20	
	30	
He/HMDSO	10	-60, -100, -150, -200
	20	
	30	

O tratamento realizado por plasma de He foi baseado conforme estudo feito por MELLO (2012), onde utilizou-se uma tensão de autopolarização de – 100 V por um tempo de 10 minutos.

No caso dos filmes tratados por plasma de HMDSO as tensões de autopolarização utilizadas foram de -60 V, -100 V, -150 V e -200 V e os tempos de exposição ao plasma foram de 10, 20 e 30 minutos.

O tratamento combinado entre o plasma de He (-100 V por 10 min) seguido pela deposição de HMDSO foi realizado utilizando-se todas as tensões de autopolarização e os tempos citados anteriormente. A combinação destes dois tratamentos objetivou a produção de uma rugosidade e ativação superficial no filme de amido utilizando o plasma de hélio para posterior recobrimento com HMDSO.

Os tratamentos realizados por plasma de HMDSO (-200 V por 30 min), plasma de He/HMDSO (-100 V por 30 min), plasma de He/HMDSO (-150 V por 20 e 30 min) e plasma de He/HMDSO (-200 V por 10, 20 e 30 min) não aderiram ao filme de amido de milho, assim, não foi possível realizar as devidas caracterizações nestas amostras.

Os tratamentos por plasma foram realizados no reator do Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE, que consiste de uma câmara de vácuo do tipo campânula, possuindo em seu interior dois eletrodos circulares de aço inoxidável (planos e paralelos) com aproximadamente 370 cm² de área, espaçados de 3,5 cm. O eletrodo inferior (catodo) é alimentado por uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz, sendo que a conexão da fonte ao eletrodo é realizada por meio de um circuito casador de impedâncias. Neste eletrodo, a tensão de autopolarização pode variar de 0 a - 400 V dependendo da potência de radiofrequência aplicada e da pressão de operação. A energia com que os íons vão bombardear a superfície do substrato durante a deposição é estabelecida pela tensão de autopolarização junto com a pressão de operação. O eletrodo superior (anodo) é aterrado. O sistema de vácuo deste equipamento é composto por uma bomba mecânica de alto vácuo. Um esquema deste reator está ilustrado na Figura 8.

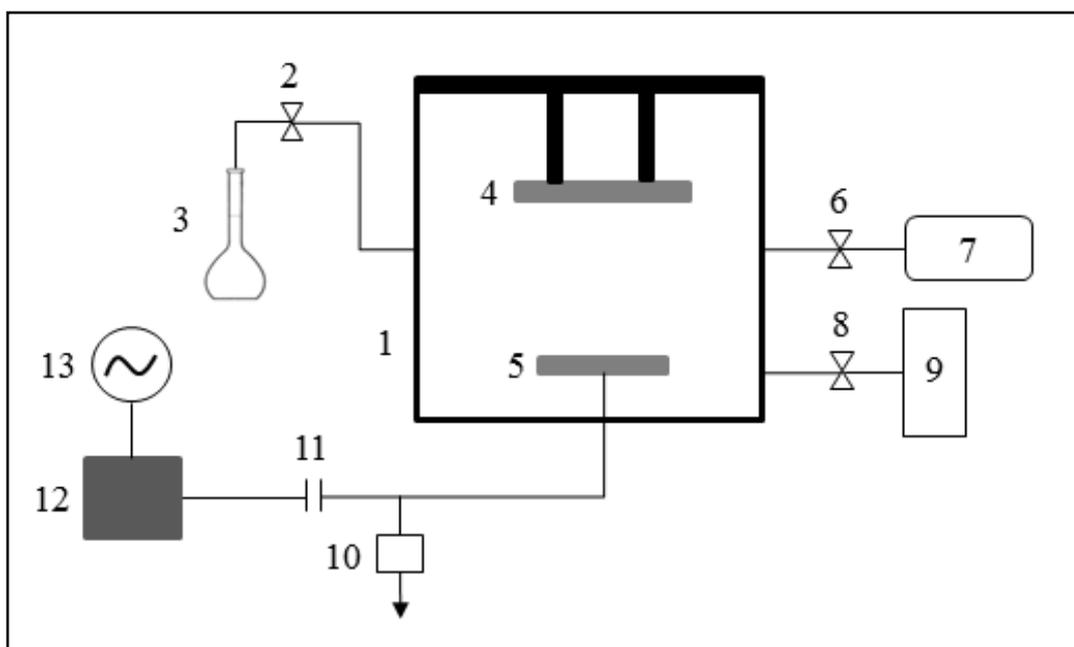


Figura 8 – Esquema correspondente ao reator utilizado para a aplicação do plasma. (1. reator, 2. válvula agulha, 3. monômero de HMDSO, 4. anodo, 5. catodo, 6. válvula agulha, 7. gás precursor (He), 8. válvula, 9. sistema de vácuo, 10. voltímetro DC, 11. capacitor de acoplamento, 12. casador de impedâncias, 13. fonte de r. f.)

A pressão de base utilizada para os tratamentos foi de 8 Pa. A válvula agulha, que permite a entrada do gás no reator, foi aberta até atingir uma pressão de operação de 15 Pa durante 15 minutos para a estabilização da pressão dentro do reator. Após essa estabilização, os diferentes tratamentos foram realizados com a abertura do plasma por meio da fonte de radiofrequência. Ao final dos tratamentos, a fonte de radiofrequência foi desligada e a entrada de gás foi mantida por mais 15 minutos antes da abertura do reator. (BASTOS, 2010, MELLO, 2012).

3.3 – Técnicas de Caracterização

3.3.1 – Microscopia Óptica (MO)

A microscopia óptica foi utilizada para uma caracterização preliminar da morfologia dos filmes de amido de milho antes e após o tratamento feito por plasma. Para realizar as análises foi utilizado o microscópio óptico Leica (luz refletida), modelo DMRM equipado com câmera CCD acoplada a um computador.

3.3.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura permite obter imagens de superfícies tanto rugosas quanto polidas com grande profundidade de campo e alta resolução (MANNHEIMER, 2002).

A análise morfológica dos filmes foi realizada por meio desta técnica, operando com modo de visualização por elétrons secundários. As amostras foram previamente recobertas por uma fina camada de ouro por evaporação. Isto é necessário para que a superfície da amostra se torne condutora e a imagem fique com boa qualidade. Nesta análise foram utilizados os microscópios das marcas JEOL 6460 LV e Inspect S 50.

3.3.3 - Medidas de Ângulo de Contato

A molhabilidade é uma interação que ocorre entre dois fluidos (por exemplo, líquido e vapor) e o substrato sólido. Quando líquido e vapor estão em contato entre si, junto com uma superfície sólida, pode-se observar a existência de uma linha comum para essas três fases, que é conhecida como linha de contato. Nesse sentido, essa configuração origina a definição do ângulo de contato θ , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor e a linha paralela à superfície do sólido, como ilustra a Figura 9 (WOLF *et al.*, 2006).

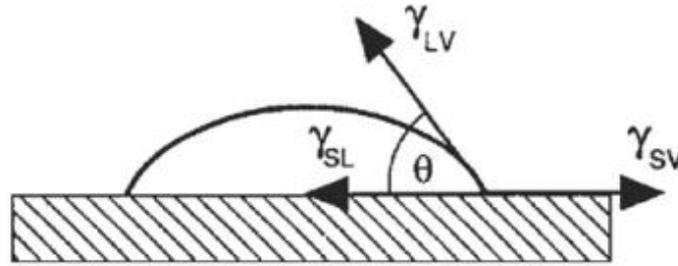


Figura 9 – Esquema representativo do ângulo de contato θ para uma gota sobre uma superfície sólida. Os subscritos S, L, V referem-se às fases sólida, líquida e vapor, respectivamente (LUZ *et al.*, 2008).

Quando $\theta > 90^\circ$ não existe o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido. Por outro lado, quando $\theta < 90^\circ$ há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente. Uma outra situação que pode ocorrer é quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido havendo molhamento total.

O grau de hidrofiliicidade dos filmes de amido de milho, antes e após o tratamento por plasma, foi obtido por meio de medidas de ângulo de contato utilizando-se o goniômetro Ramé-Hart NRL A-100-00, operado em ar e temperatura ambiente. Uma gota de água destilada de 2,5 μL foi depositada sobre a superfície do filme e a imagem da gota foi capturada por uma câmera que está acoplada ao equipamento. As medidas dos ângulos de contato foram calculadas automaticamente pelo computador que está conectado ao equipamento. Para realizar esta análise medidas de três regiões distintas do filme foram obtidas.

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

3.3.4 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

O AFM permite obter desde uma simples visualização da morfologia da superfície até uma avaliação mais avançada das características morfológicas (rugosidade, presença de fases distintas, topografia etc.), estruturais e moleculares do filme.

Imagens de alta resolução da superfície dos filmes foram obtidas em ar no modo contato intermitente para não provocar danos na superfície dos mesmos. Para realizar estas análises uma fita dupla face foi colocada sobre uma placa de vidro e, sobre a mesma, colocou-se a amostra. Foram utilizadas agulhas Nano World com constante de mola igual a 7,4 N/m.

As análises de AFM foram realizadas no microscópio modelo 1 M *plus* da JPK Instruments (Alemanha).

O caráter hidrofílico dos filmes também foi avaliado a partir da análise das curvas de força por distância utilizando-se o microscópio de força atômica. As curvas foram obtidas no modo contato mapeando três diferentes regiões selecionadas de 10 x 10 μm^2 da matriz de 8 x 8 pontos (Figura 10). As curvas foram automaticamente analisadas por meio do coeficiente angular (*slope*) e da força adesiva proporcionando mapas de distribuição. O mapa foi obtido a partir de medidas de curva de força por distância, onde a agulha aproximou-se do filme tocando-o no centro de cada grade. Em seguida, o modo não-contato foi novamente ativado realizando-se outra varredura a fim de observar outras modificações provocadas na imagem pelas curvas.

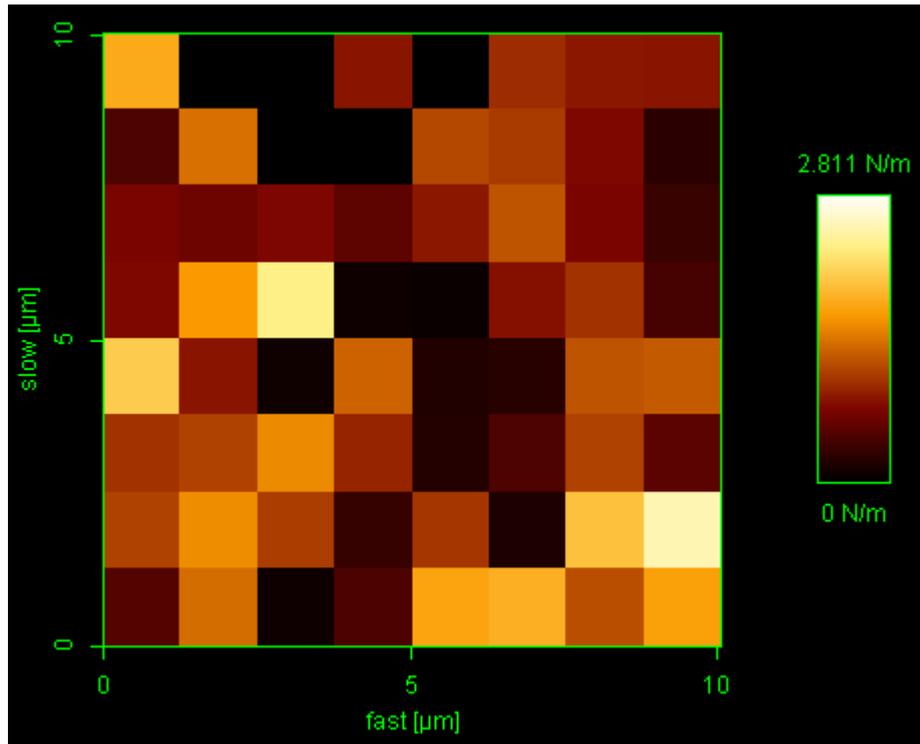


Figura 10 – Mapa obtido a partir de medidas de curva de força por distância de regiões de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ da matriz de 8×8 pontos.

Para cada mapa, o *software* que acompanha o equipamento propiciou a média dos valores dos coeficientes angulares das curvas com o seu respectivo erro. Para cada amostra foram obtidos diversos mapas e, em seguida, a inclinação média (S) e o erro médio foram calculados. O coeficiente angular (S^*) para cada amostra foi obtido pela equação:

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

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

As medidas de rugosidade da superfície das amostras foram calculadas por meio do *software* que acompanha o equipamento, segundo a equação III. Essas medidas foram realizadas em termos da rugosidade média quadrática (RMS) em três regiões distintas da amostra em áreas de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$.

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

onde N é o número de pontos da região que foi analisada, Z_i é o valor da altura em cada ponto da área analisada e \bar{Z} são os valores médios de Z .

3.3.5 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas (1×10^{-6} até 3×10^{-4} m). A região pode ser especificada pelo comprimento de onda (μm) ou pela frequência (em número de onda, cm^{-1}).

Quando as moléculas são irradiadas no infravermelho, a energia associada pode causar vibrações ou da molécula toda, ou de ligações individuais, ou de grupos funcionais, se a frequência da radiação for igual a da molécula. Na região do infravermelho, a energia absorvida é liberada na forma de calor.

Assim, por meio desta técnica, que foi realizada no equipamento modelo Nicolet 6700 da Thermo Scientific no modo ATR (Refletância Total Atenuada), pôde-se indicar quais grupos estavam presentes ou ausentes na molécula.

O ATR é um acessório utilizado para se obter espectros de boa qualidade de polímeros em forma de filme, chapa plana, folha plana, líquido ou em solução, onde a amostra deve estar em perfeito contato físico com a superfície do cristal. Este acessório também possui, além do cristal, dois espelhos planos, um que orienta o feixe de incidência ao cristal e o outro que orienta o feixe que sai do cristal ao detector, como mostra a Figura 11.

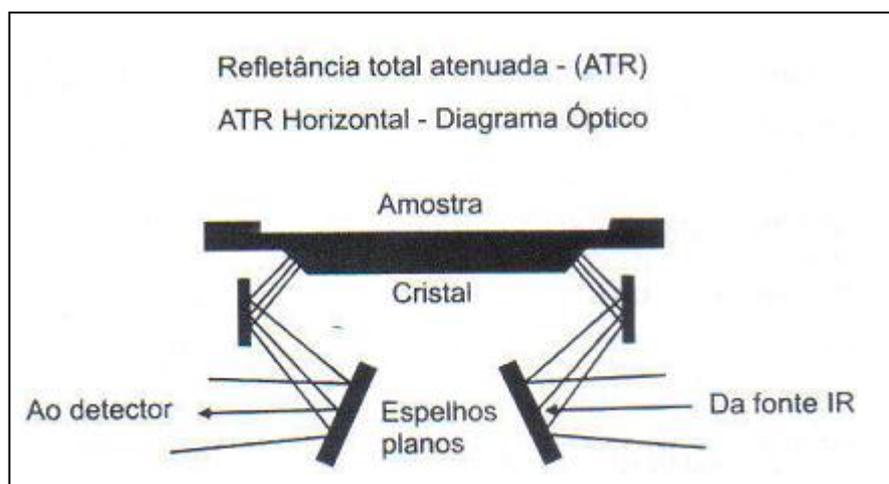


Figura 11 – Esquema óptico de um acessório ATR (CANEVAROLO, 2007).

O feixe de infravermelho que incide no cristal, a um dado ângulo de incidência, atinge a superfície e sofre o fenômeno de reflexão total. Isto ocorre devido ao alto índice de refração do cristal em relação ao meio (amostra ou ar). Deste modo, o feixe se propaga ao longo do cristal até sair na extremidade oposta. O feixe penetra a uma pequena profundidade na superfície da amostra e, se a amostra absorver parte da radiação, esta fração de energia será detectada (CANEVAROLO, 2007).

2ª PARTE

3.4 – Preparação dos Filmes de Amido de Milho Termoplástico por Extrusão

Os filmes de amido de milho extrusados foram obtidos a partir da pré-mistura do amido de milho regular e glicerol na proporção de 70:30 (CORRADINI *et al.*, 2005). O amido de milho regular e o glicerol utilizados para fazer estes filmes foram os mesmos utilizados na preparação dos filmes pela técnica de evaporação de solvente.

A mistura foi processada em uma extrusora mono-rosca (AX Plásticos) (Figura 12), localizada no Laboratório Didático de Polímeros da Universidade Estadual da Zona Oeste (UEZO), com uma única alimentação e possuindo três zonas de aquecimento, onde as temperaturas foram mantidas a 80, 95 e 115 °C da zona de alimentação até a saída da matriz e a rotação da rosca foi de 30 rpm. O amido de milho extrusado foi adquirido em forma de fita e resfriado à temperatura ambiente. Em seguida, o mesmo foi colocado em um dessecador.



Figura 12 – Extrusora utilizada na preparação dos filmes.

3.5 – Tratamento da Superfície dos Filmes por Plasma

O procedimento citado no item 3.2 foi o mesmo utilizado para os tratamentos sobre a superfície dos filmes de amido extrusados. Neste caso, os filmes foram tratados por plasma de HMDSO e He/HMDSO utilizando-se uma tensão de autopolarização de -60 V por um tempo de 20 minutos. Esse tempo e tensão de autopolarização foram utilizados a fim verificar o que acontece com o filme extrusado utilizando um tempo intermediário em relação aos usados nos filmes obtidos por evaporação de solvente (10, 20 e 30 min) e também para poupar energia.

3.6 – Técnicas de Caracterização

3.6.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para esta análise utilizou-se o mesmo procedimento citado no item 3.3.4.

3.6.2 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

Como dito anteriormente, o AFM é uma técnica que permite obter desde uma simples visualização da morfologia da superfície até uma avaliação mais avançada das características morfológicas (rugosidade, presença de fases distintas, topografia etc.), estruturais e moleculares do filme. Neste caso, as análises de AFM também foram realizadas no microscópio modelo 1 M *plus* da JPK Instruments (Alemanha).

3.6.3 - Medidas de Ângulo de Contato

O grau de hidrofobicidade dos filmes de amido de milho extrusados foi obtido como descrito no item 3.3.1. Entretanto, a evolução do comportamento da gota foi

medida no intervalo de 15 segundos em um tempo total de 150 segundos, pois, como a superfície deste filme é irregular, a gota se deformava em maiores tempos. Desta maneira, não foi possível realizar este teste por um tempo igual a 600 segundos, como no caso dos filmes produzidos por meio da técnica de evaporação de solvente.

3.6.4 – Teste de Permeação ao Vapor de Água (PVA)

A permeação ao vapor de água é definida como a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área por meio de um filme de espessura conhecida induzida por uma diferença de pressão de vapor entre duas superfícies específicas, sob condições fixas de temperatura e umidade (ASTM D1653, 2013).

O procedimento utilizado para a determinação da permeação ao vapor de água foi baseado na Norma ASTM D1653 (2013), onde os testes foram feitos em triplicata. O recipiente utilizado para esse teste consistiu em um copo feito de Teflon® com um diâmetro interno igual a 34,0 mm e um anel de vedação feito do mesmo material. Dentro desse recipiente foi colocada água destilada (5,0 mL) e o filme de amido de milho extrusado, cortado em forma de disco de acordo com diâmetro interno do recipiente, foi posto no mesmo e selado com o anel de vedação. No caso dos filmes de amido de milho extrusados tratados por plasma, a face em que foi realizado o tratamento foi colocada no recipiente com a interface ar-filme (HMDSO ou He/HMDSO) voltada para dentro. A medida da espessura dos filmes de amido de milho extrusados foi feita por meio de um paquímetro digital em cinco pontos diferentes para cada amostra.

Posteriormente, o sistema (copo + filme + água destilada) foi pesado em uma balança analítica Bioprecisa modelo FA2104N, com precisão de 0,0001 g. Depois, o sistema foi colocado num dessecador contendo pentóxido de fósforo e sílica gel, dessa maneira a atividade da água gerada seria 0 dentro do dessecador e 1 dentro do copo contendo água destilada. O dessecador ficou em um ambiente climatizado com temperatura de 25°C. O esquema para a realização desse teste está apresentado na Figura 13.

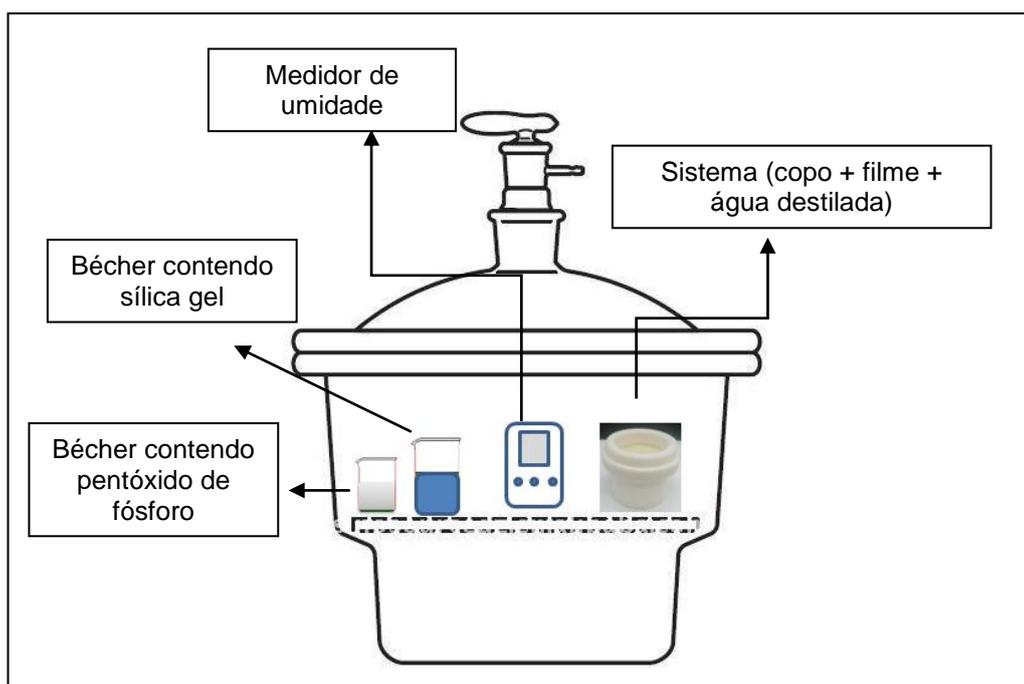


Figura 13 – Esquema do método utilizado para realização do teste de permeação ao vapor de água.

O sistema foi pesado em intervalos de tempo de 30 em 30 minutos da primeira até a segunda hora. Em seguida, as pesagens foram feitas de hora em hora. Assim, os intervalos de tempo utilizados foram 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 minutos. A determinação da permeação ao vapor de água foi realizada após o estabelecimento do estado estacionário de transferência de vapores, ou seja, a quantidade de moléculas que foram absorvidas de um lado do filme foram desorvidas do outro lado (SOBRAL e OCUNO, 2000). Neste caso, as condições de estado estacionário foram alcançadas em aproximadamente 2 horas. Não foi possível realizar os testes com um tempo total de 24 horas, pois os filmes de amido de milho extrusados rachavam.

A passagem do vapor de água pelo filme ao longo do tempo produz uma diminuição da massa do sistema. Deste modo pode-se obter a transmissão de vapor de água, pela seguinte equação:

$$TVA = \frac{G}{t.A} \quad (IV)$$

onde G/t representa o coeficiente angular da reta obtida pela regressão linear do gráfico de mudança de massa (g) versus tempo (s) e A é a área de permeação da amostra (m^2).

A permeação ao vapor de água foi calculada através da seguinte equação:

$$PVA = \frac{TVA.e}{S(a_1 - a_2)} \quad (V)$$

onde e é a espessura da amostra (m), S é a pressão de vapor de água a $25^\circ C$, a_1 é a atividade da água dentro do dessecador e a_2 é a atividade da água dentro do copo.

Por meio das pesagens realizadas durante o experimento obtêm-se diferentes valores que são utilizados para traçar um gráfico de mudança de massa (g) versus tempo (s), como pode-se observar na Figura 14. O estado estacionário de transferência de vapores está relacionado com a parte da curva que se ajusta a uma reta por regressão linear ($y = bx + a$), onde G/t corresponde ao coeficiente angular da reta.

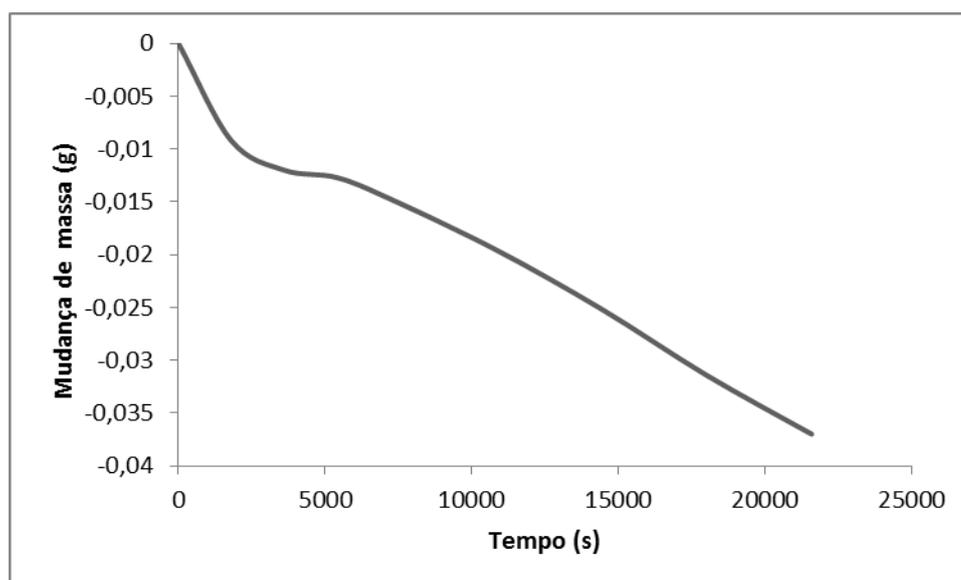


Figura 14 – Gráfico de mudança de massa (g) versus tempo (s) para o filme de amido extrusado tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min).

3.6.5 – Ensaios de Absorção de Água

Os ensaios de absorção de água foram realizados com base na Norma ASTM D570-98 (2010), que é utilizada para determinar a taxa de absorção de água por plásticos imersos nesse líquido (THIRÉ, 2003). Todavia, como os tratamentos realizados por plasma são feitos somente em um dos lados dos filmes de amido de milho, foi necessário fazer uma adaptação da referida Norma às características das amostras utilizadas para esses ensaios. Desta maneira, somente uma área de $0,8 \text{ cm}^2$ do filme foi posto em contato com uma coluna de água destilada, ou seja, as amostras não foram completamente imergidas em água. O sistema em acrílico utilizado para a realização desses ensaios foi desenvolvido no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE, como pode-se observar na Figura 15.

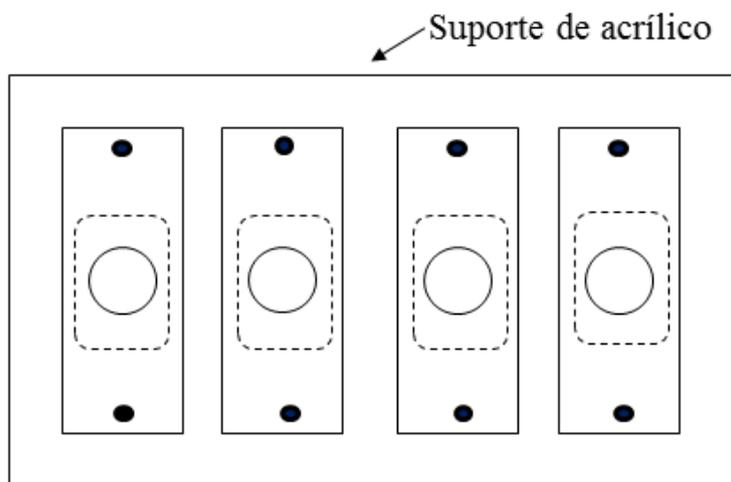


Figura 15 - Suporte de acrílico utilizado para ensaios de absorção de água. ● Parafusos, ○ colunas de água destilada sobre as amostras, [] amostras e □ placas de acrílico.

As amostras foram secas por 24 horas em uma estufa com temperatura de 50°C e, em seguida, resfriadas em um dessecador contendo sílica gel. Após o resfriamento, as mesmas foram pesadas.

Num segundo momento, as amostras foram dispostas no sistema feito de acrílico e, então, presas uma a uma por pequenas placas de acrílico. Isso foi feito para que as amostras ficassem bem presas e para que não houvesse vazamento da água destilada. As

amostras ficaram em contato com a coluna de água destilada por 2 minutos, para que a integridade estrutural dos filmes de amido de milho extrusados fosse mantida. Depois, retirou-se o excesso de água das amostras através de um papel absorvente e, em seguida, as mesmas foram pesadas.

Segundo essa Norma, após a imersão e pesagem, as amostras devem ser novamente reacondicionadas com o mesmo tempo e temperatura utilizadas anteriormente. Isso deve ser feito para amostras que possuem uma quantidade apreciável de ingredientes solúveis em água, com o intuito de determinar a massa de material solúvel. Porém, após o reacondicionamento, as amostras ficaram quebradiças assim como observado por THIRÉ, 2003. Desta forma, o cálculo para a taxa de absorção de água foi obtido em relação ao aumento de massa durante o contato com a coluna de água de acordo com a seguinte equação:

$$\%abs = \frac{(m_{\text{úmido}} - m_{\text{seco}})}{m_{\text{úmido}}} \times 100 \quad (\text{VI})$$

onde $m_{\text{úmido}}$ é a massa da amostra após o contato com a coluna de água e m_{seco} é a massa da amostra seca.

Para os filmes de amido de milho extrusados tratados por plasma calculou-se a redução do teor de água absorvido pela expressão (THIRÉ, 2003):

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

onde $\%abs_{\text{recobrimento}}$ e $\%abs_{\text{substrato}}$ são a taxa de absorção de água do filme de amido de milho extrusado tratado e do filme sem tratamento, respectivamente.

4 – Resultados e Discussão

1ª PARTE

4.1 – Obtenção dos Filmes de Amido de Milho Termoplástico por Evaporação de Solvente e Tratamento por Plasma

Os filmes de amido de milho obtidos por evaporação de solvente foram facilmente retirados das placas de petri e apresentaram um aspecto claro como pode-se observar na Figura 16.



Figura 16 – Filme de amido de milho obtido pela técnica de evaporação de solvente (1,5 x 1,5 cm²).

4.1.1 – Caracterização dos Filmes

4.1.1.1 – Microscopia Óptica

Os filmes foram inicialmente caracterizados por meio da microscopia óptica. A Figura 17 mostra a microscopia óptica do filme de amido não tratado.

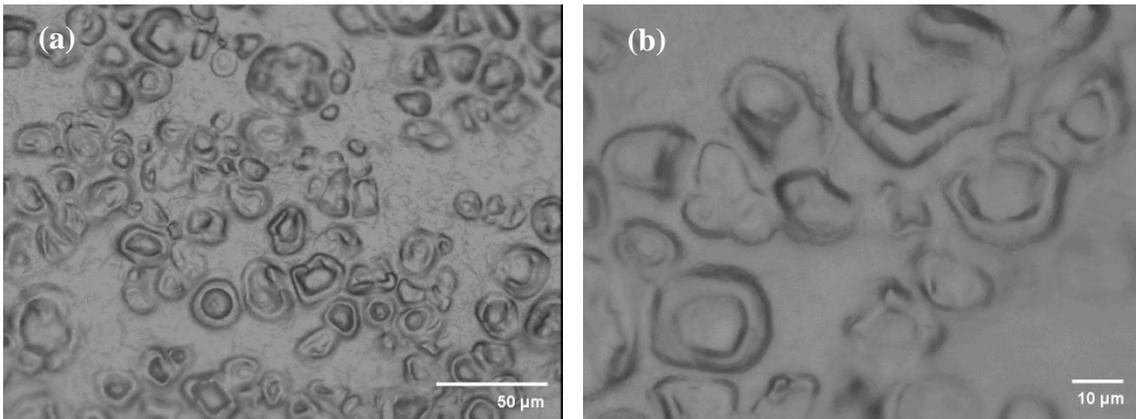


Figura 17 – Microscopia óptica do filme de amido: (a) com aumento de 200x e (b) com aumento de 500x.

A morfologia dos filmes de amido é muito dependente do tempo de gelatinização. Este processo ocorre quando os grânulos de amido são aquecidos em água causando, inicialmente, o inchamento até temperaturas onde ocorre o rompimento desses grânulos.

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

4.1.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 18 mostra a microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme de amido não tratado. A imagem obtida por MEV mostra com mais detalhes o que foi observado por microscopia óptica. A região envolvida na Figura mostra algumas rachaduras que foram provocadas pelo feixe de elétrons no momento em que a imagem era obtida.

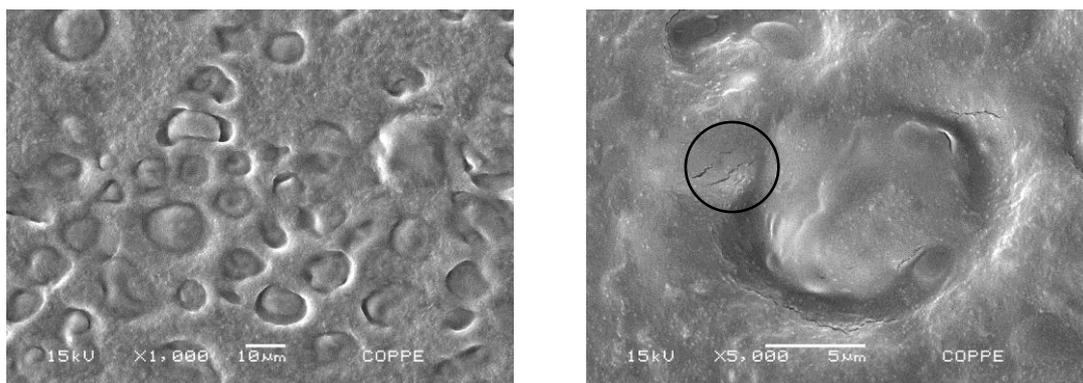


Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do filme de amido não tratado.

Segundo THIRÉ *et al.* (2003), as estruturas observadas na superfície dos filmes de amido correspondem aos grânulos levemente inchados, que são resultantes da dissolução parcial do amido apresentando estrutura externa semelhante aos grânulos de amido originais. Tais estruturas são chamadas de envelopes granulares (ATIKIN *et al.*, 1998).

As Figuras 19-36 mostram a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de amido após tratamento por plasma.

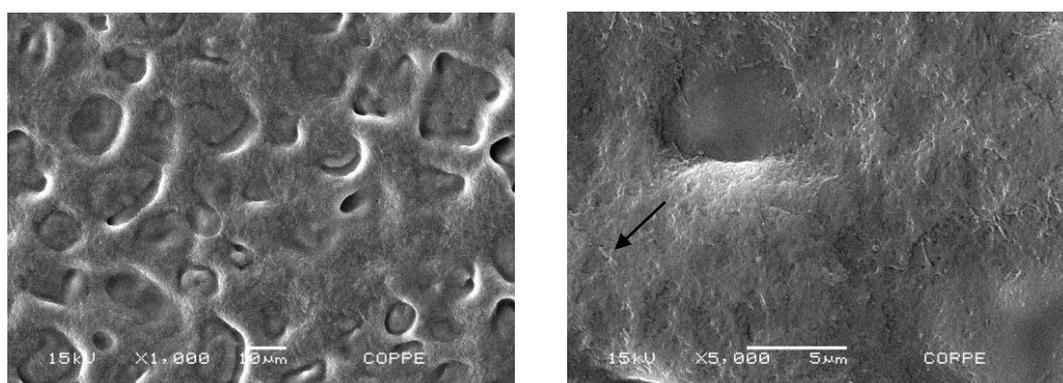


Figura 19 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (-100 V por 10 min).
Seta preta: pequenas saliências.

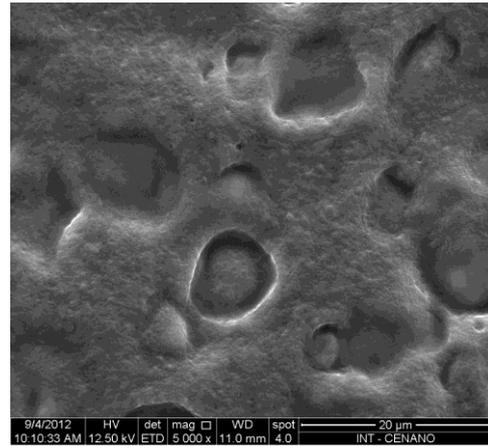
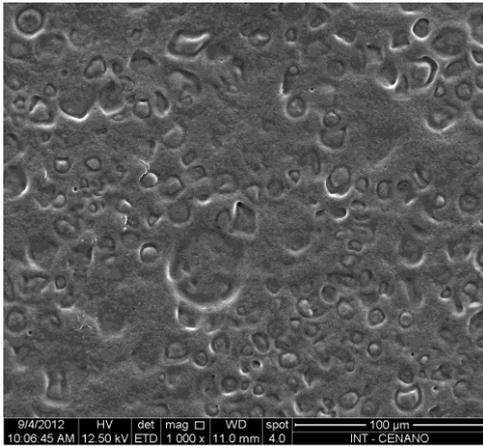


Figura 20 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–60 V por 10 min).

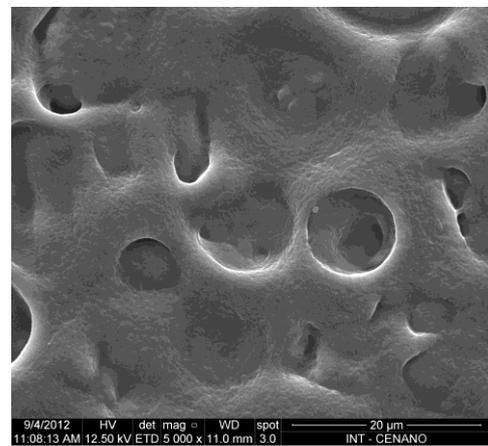
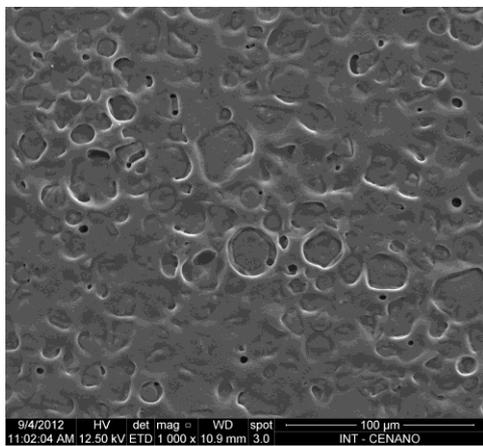


Figura 21 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–60 V por 20 min).

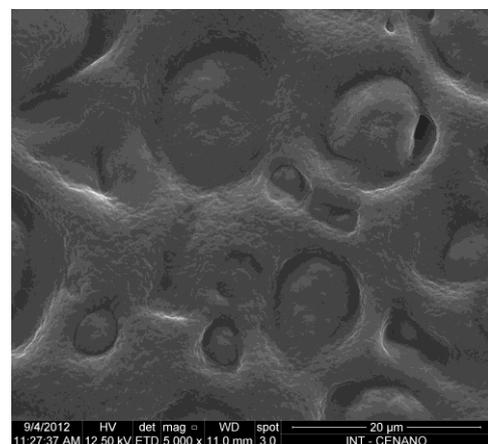
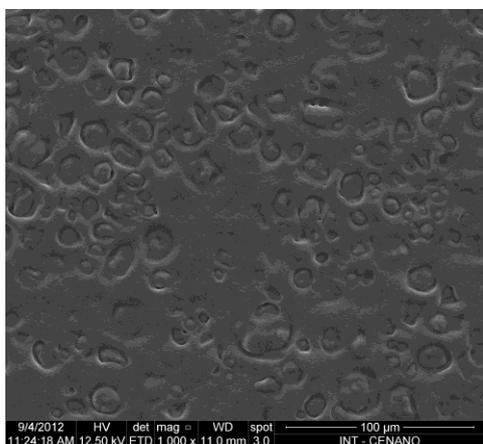


Figura 22 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–60 V por 30 min).

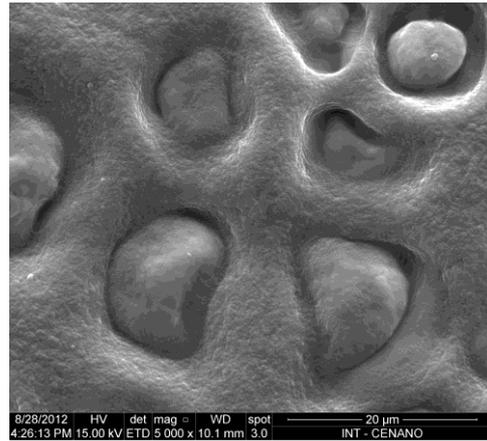
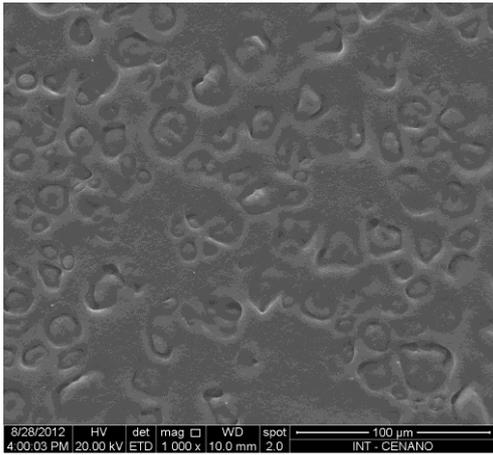


Figura 23 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–100 V por 10 min).

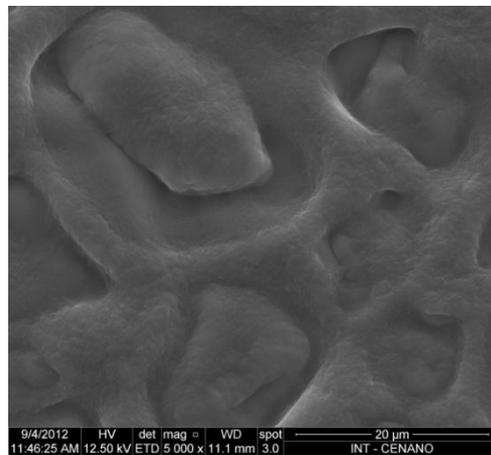
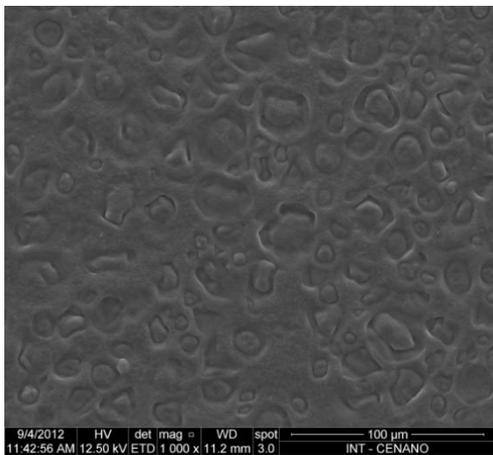


Figura 24 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–100 V por 20 min).

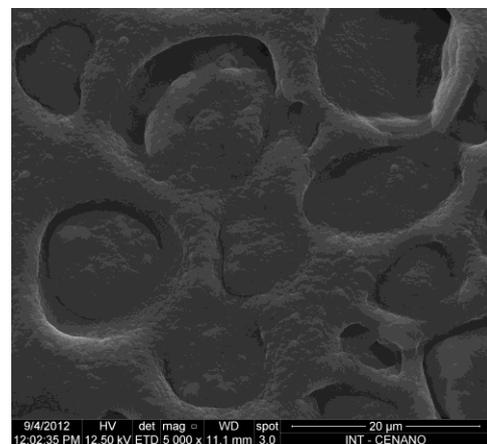
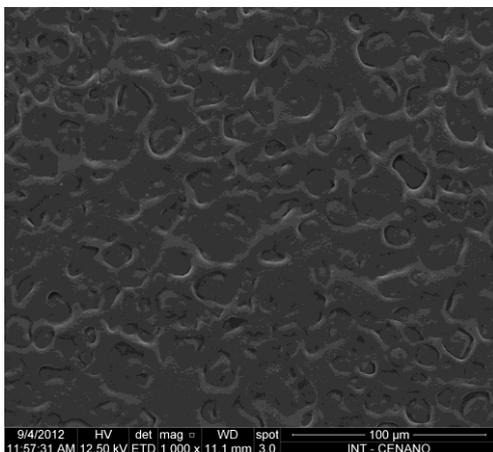


Figura 25 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–100 V por 30 min).

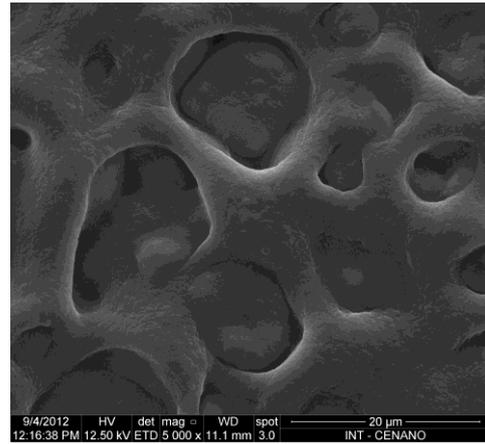
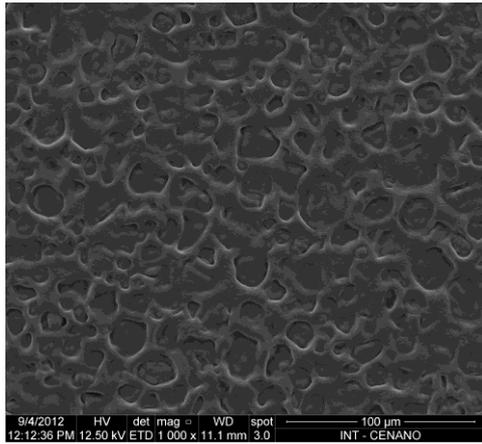


Figura 26 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–150 V por 10 min).

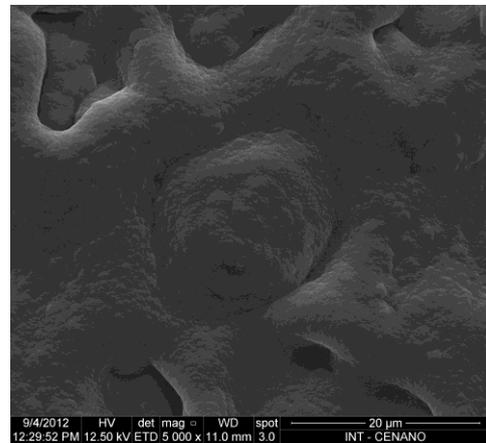
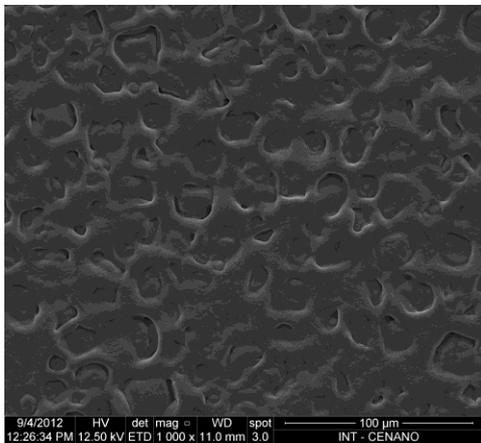


Figura 27 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–150 V por 20 min).

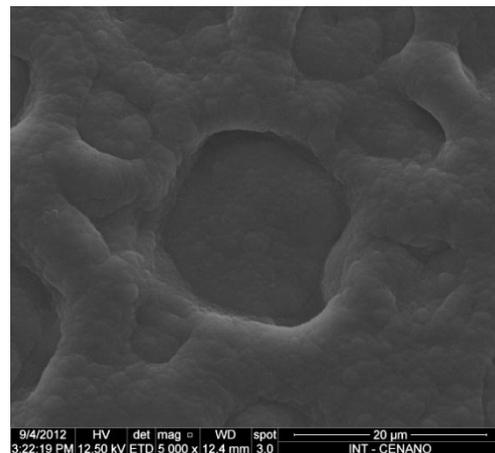
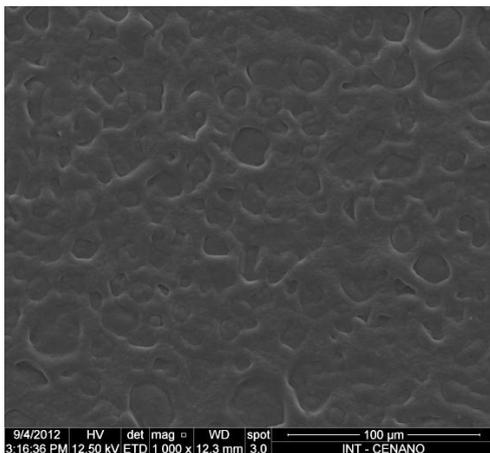


Figura 28 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–150 V por 30 min).

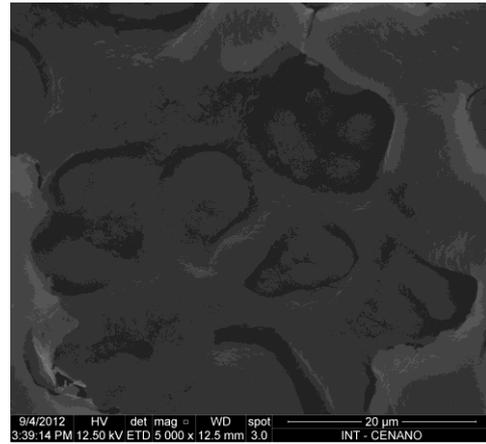
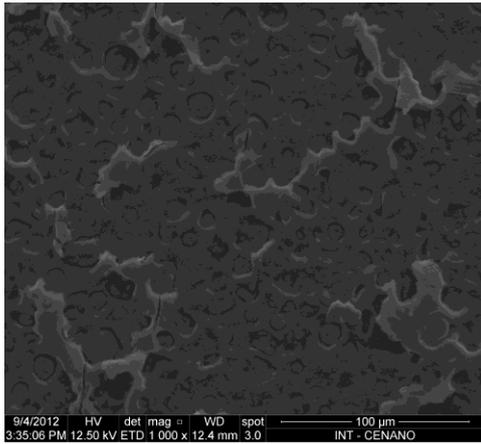


Figura 29 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–200 V por 10 min).

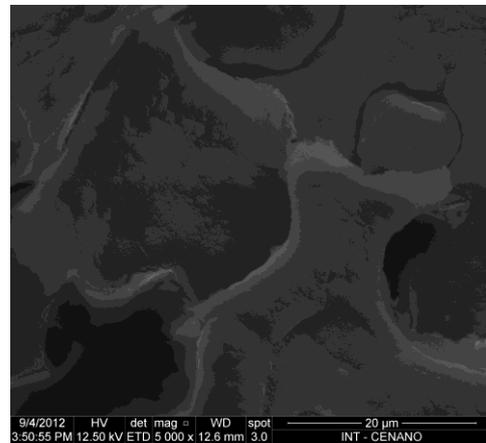
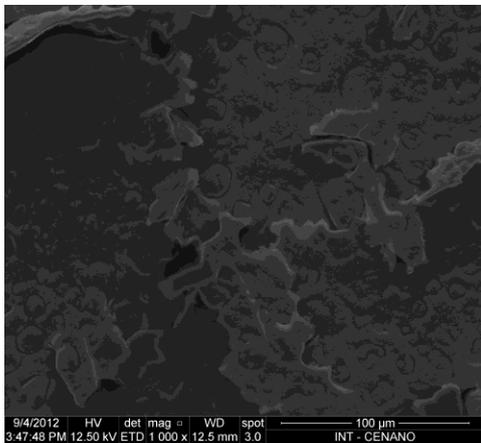


Figura 30 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–200 V por 20 min).

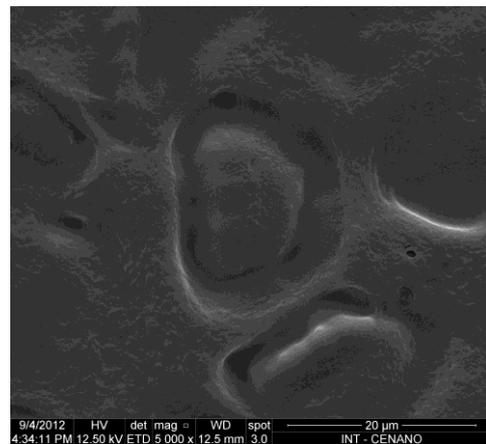
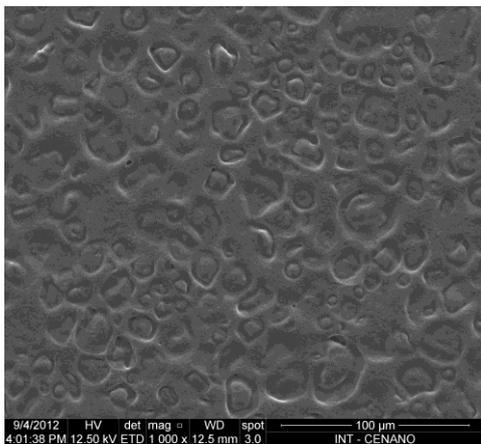


Figura 31 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (–100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (–60 V por 10 min).

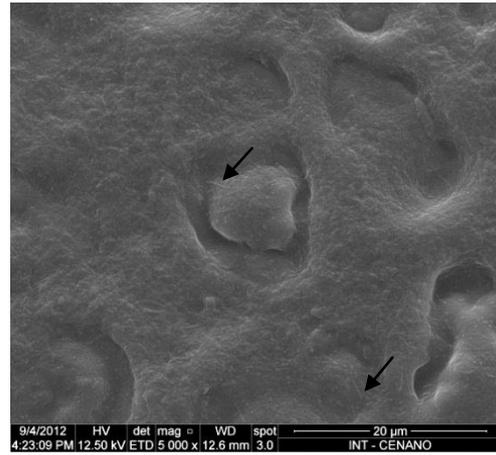
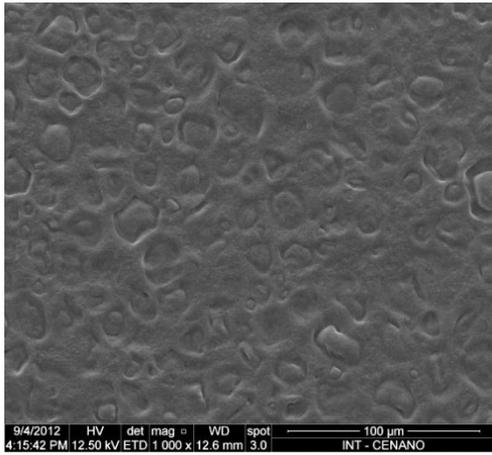


Figura 32 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (–100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (–60 V por 20 min). Seta preta: pequenas saliências.

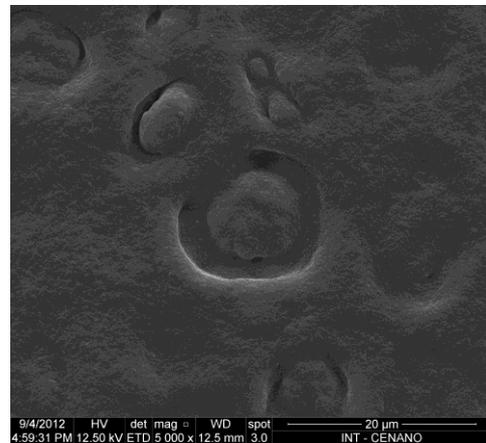
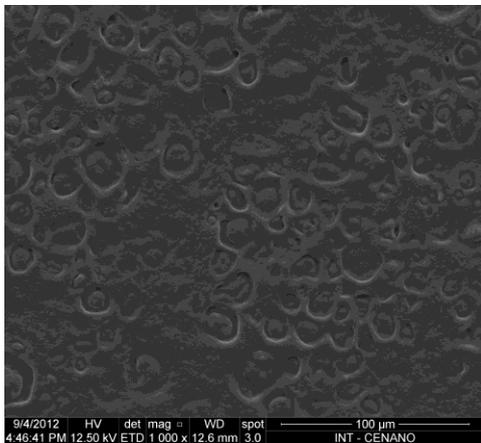


Figura 33 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (–100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (–60 V por 30 min).

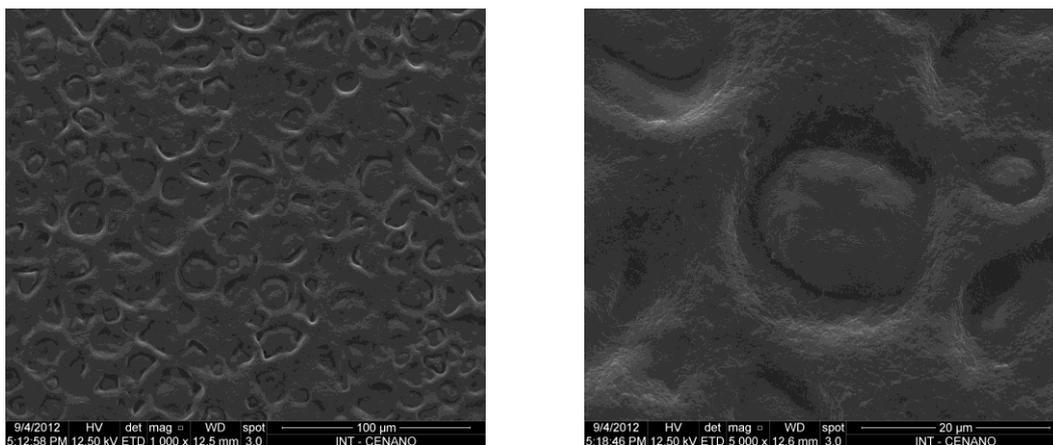


Figura 34 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-100 V por 10 min).

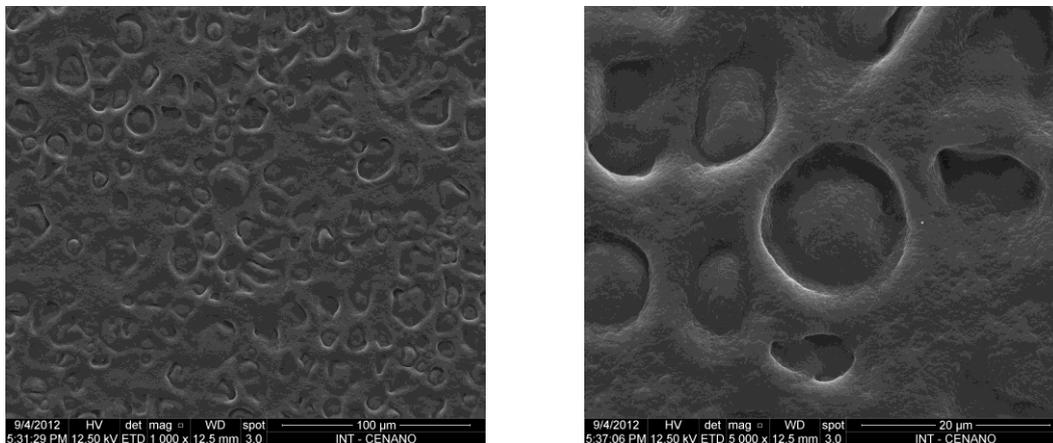


Figura 35 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-100 V por 20 min).

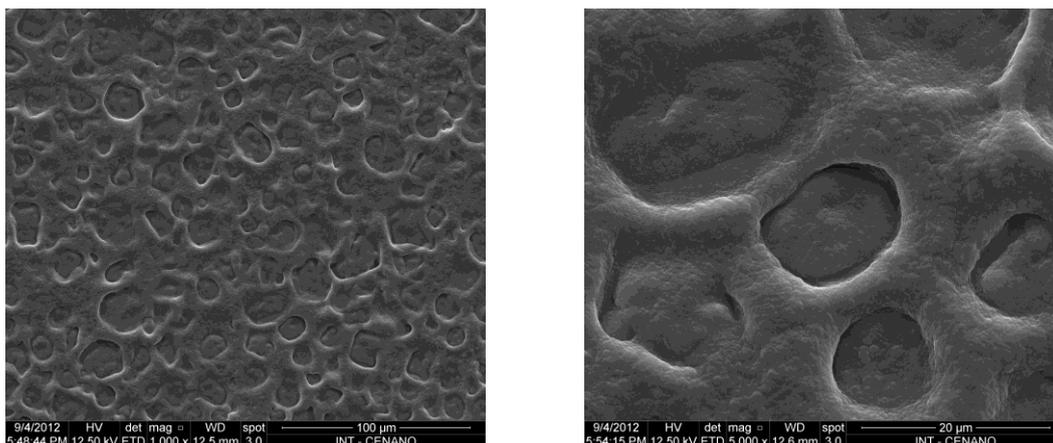


Figura 36 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (–100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (–150 V por 10 min).

Em plasmas de gases inertes existem átomos metaestáveis (Ar^* ou He^*), o modo e a taxa com que os íons bombardeiam a superfície do substrato dependem de sua massa, energia cinética e velocidade, por isso os parâmetros utilizados durante a aplicação do plasma devem ser cuidadosamente controlados de modo a obter um resultado satisfatório (KIM *et al.*, 2000, ZOU *et al.*, 2004).

Como reportado por KIM *et al.* 2000, plasmas de gases inertes interagem com substratos orgânicos via transferência de energia direta em profundidades de aproximadamente 10 \AA , que surge de íons e átomos metaestáveis.

Pode-se observar pela Figura 19, que o tratamento realizado por plasma de He com tensão de autopolarização de -100 V por 10 min modificou a superfície do filme de amido, com o aparecimento de pequenas saliências (ver seta preta). Nesta Figura observa-se que as regiões de interface não estão tão bem definidas quanto às observadas para o substrato antes do tratamento.

Observa-se a partir das Figuras 20-30 que a deposição realizada na superfície do filme de amido com HMDSO recobriu o substrato com uma camada composta por pequenos grânulos.

Nas amostras tratadas com plasma de HMDSO utilizando uma tensão de autopolarização de -200 V por 10 e 20 minutos (Figuras 29 e 30) pode-se observar que o

filme de HMDSO apresenta rachaduras, que podem ter sido provocadas devido à tensão interna no filme.

As Figuras 31-36 mostram os tratamentos por plasma de He seguido por plasma de HMDSO. Observa-se que o recobrimento é mais homogêneo em relação ao tratamento realizado apenas com HMDSO. No caso da amostra tratada com plasma de He (-100 V por 10 min) seguido pela deposição de HMDSO (-60 V por 20 min) (Figura 32) também pode-se observar o aparecimento de pequenas saliências.

4.1.1.3 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica do filme de amido não tratado está ilustrada na Figura 37. Pode-se observar que a região na interface entre o grânulo inchado e a matriz circundante é mais profunda do que ambos e também apresenta ondulação diferente.

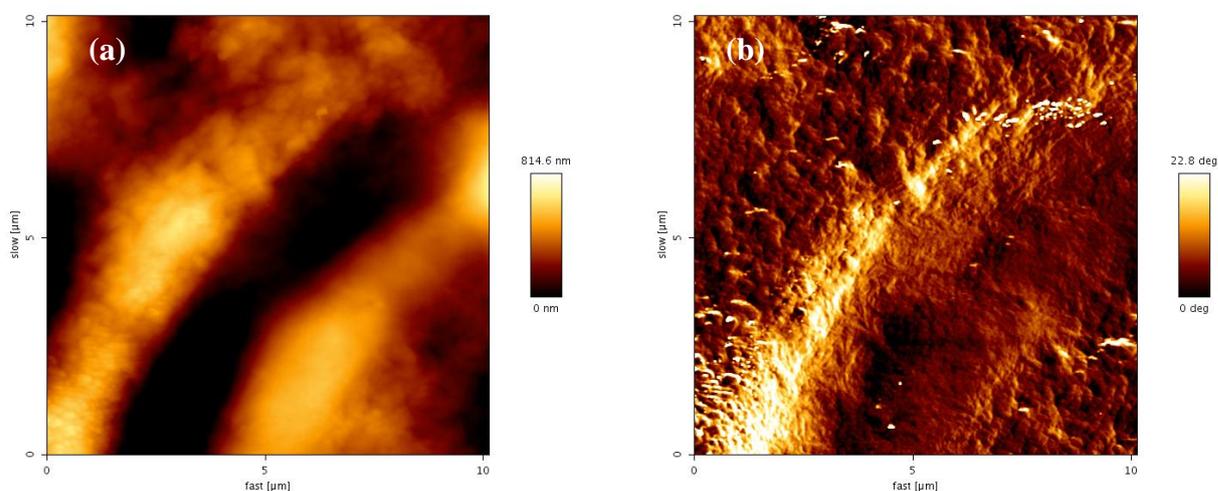


Figura 37 - AFM do filme de amido não tratado: (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

As Figuras 38-55 mostram a microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de amido após tratamento por plasma.

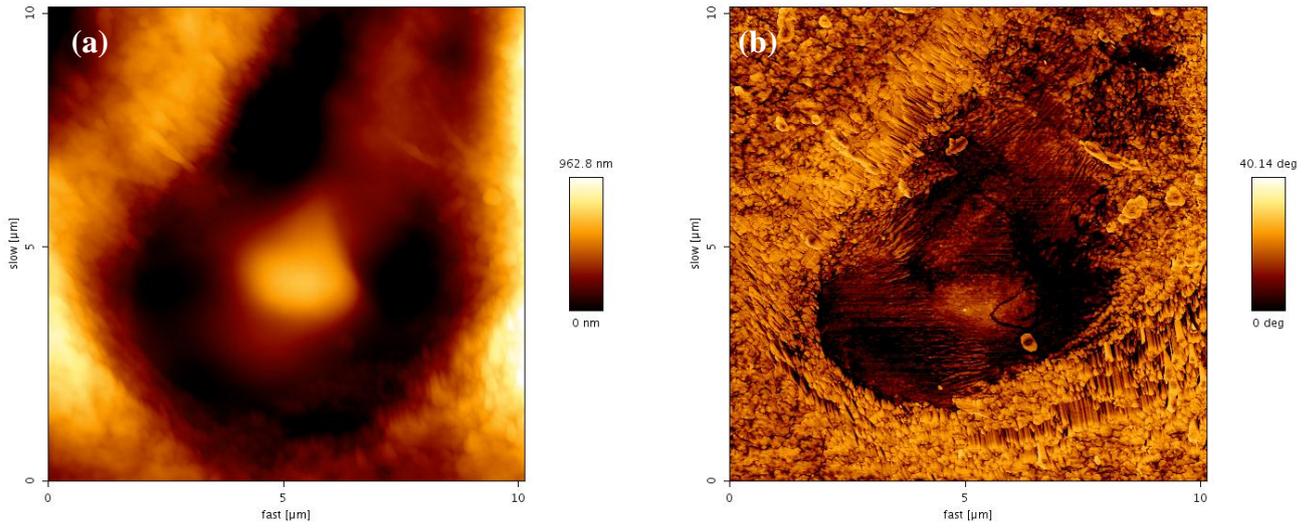


Figura 38 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

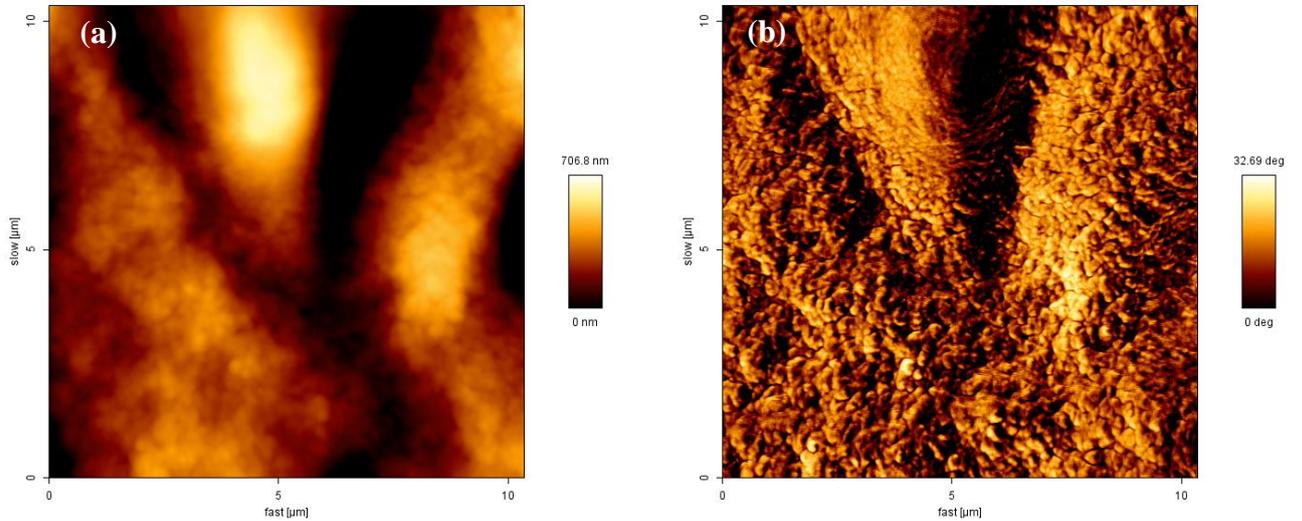


Figura 39 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (-60 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

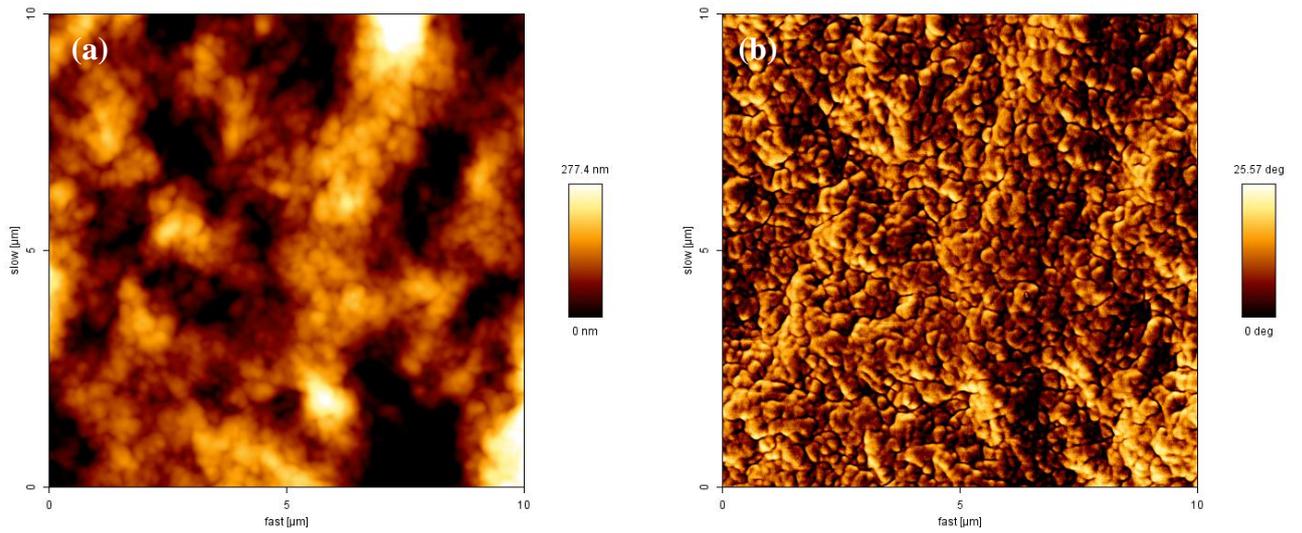


Figura 40 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (−60 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

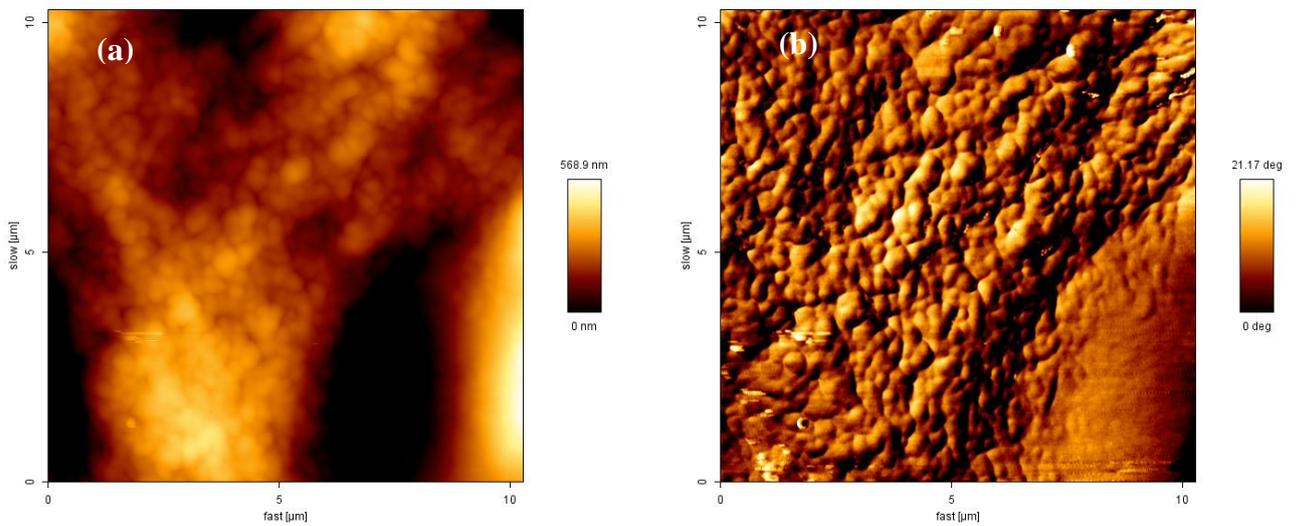


Figura 41 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (−60 V 30 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

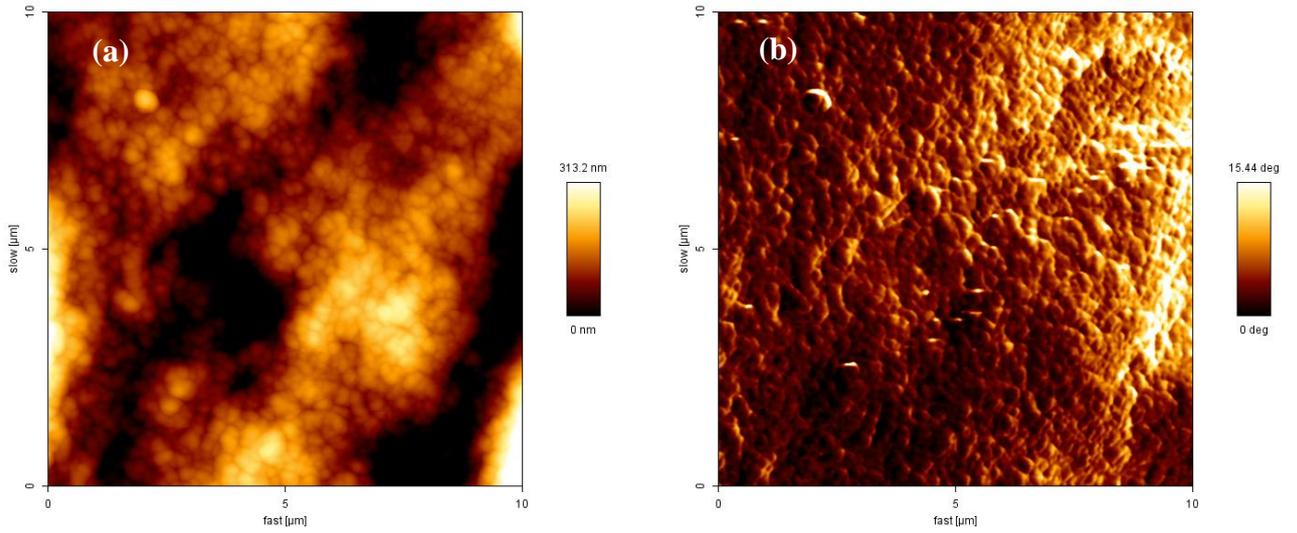


Figura 42 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (-100 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

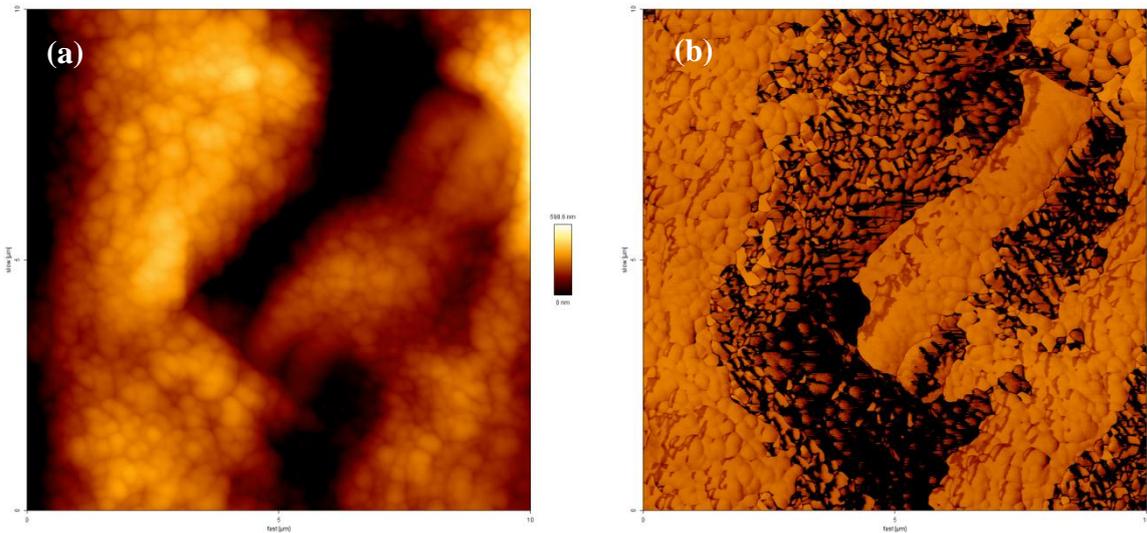


Figura 43 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (-100 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

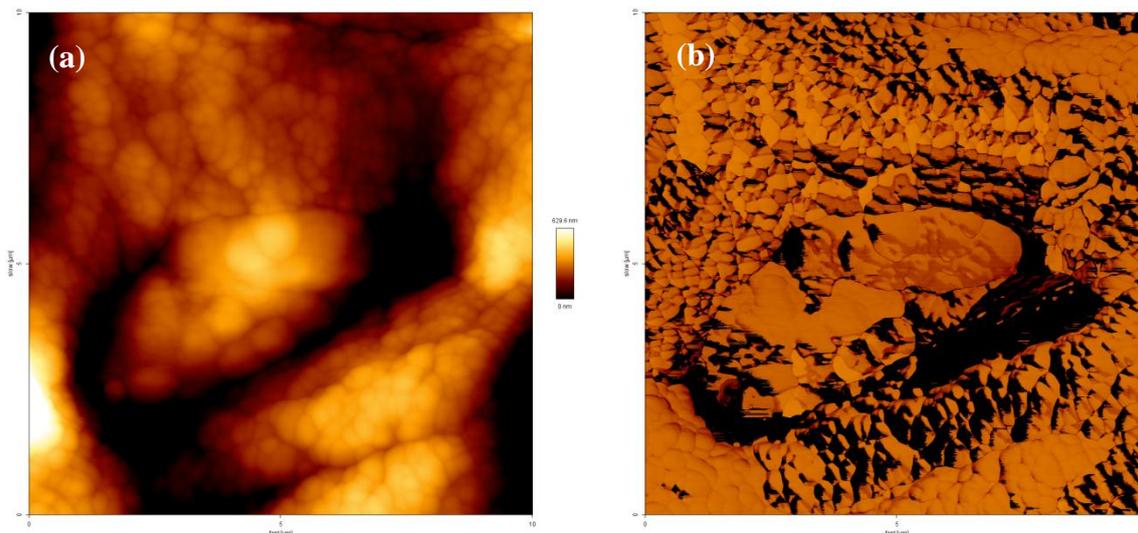


Figura 44 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (-100 V por 30 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

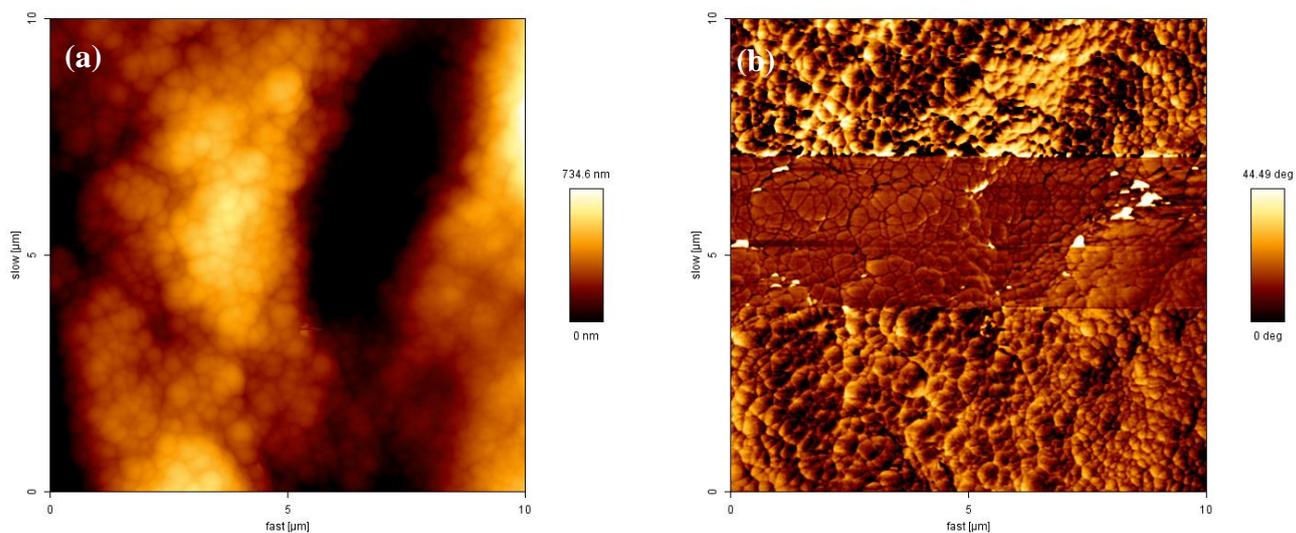


Figura 45 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (-150 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

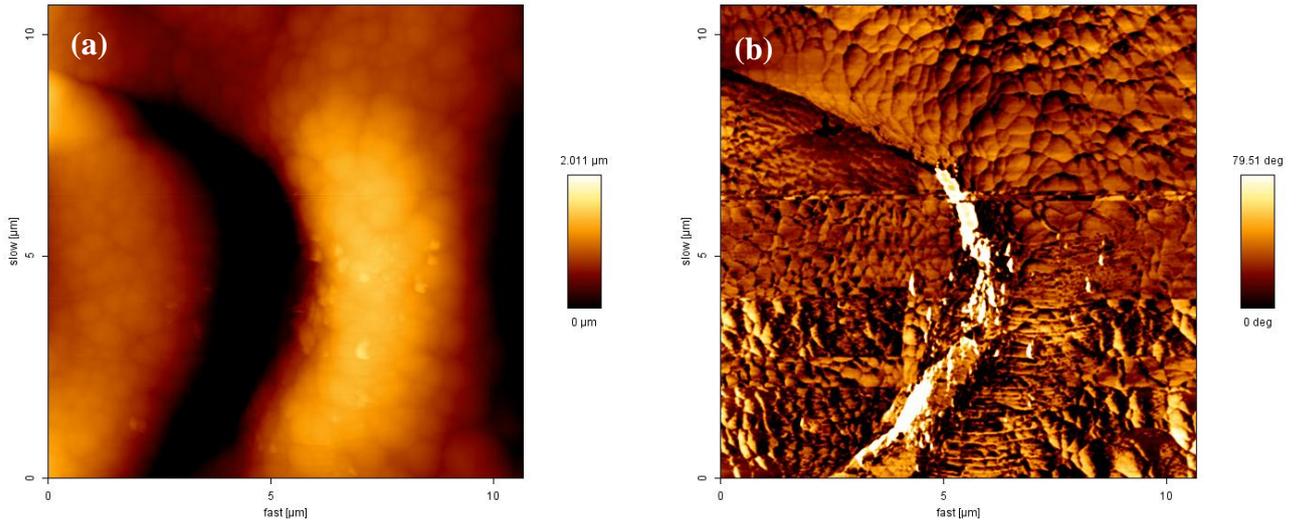


Figura 46 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (-150 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

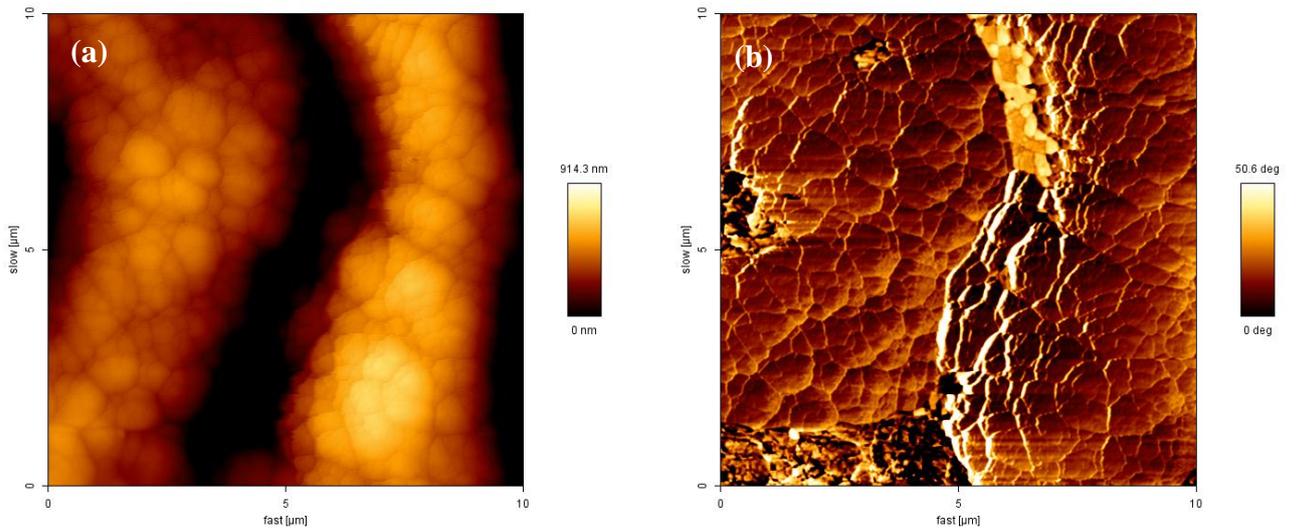


Figura 47 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (-150 V por 30 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

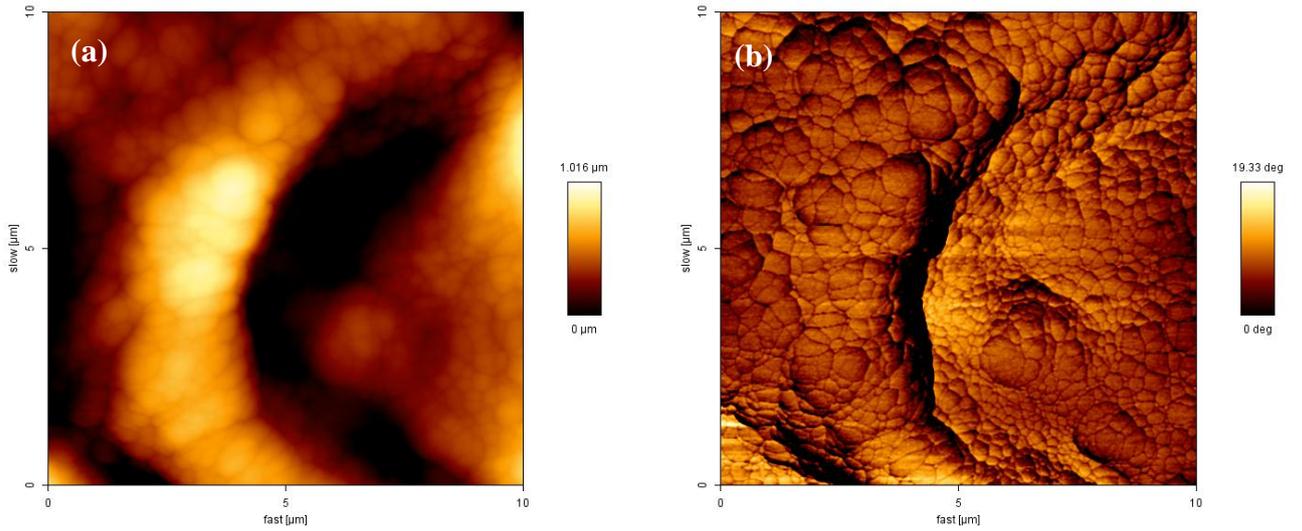


Figura 48 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (-200 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

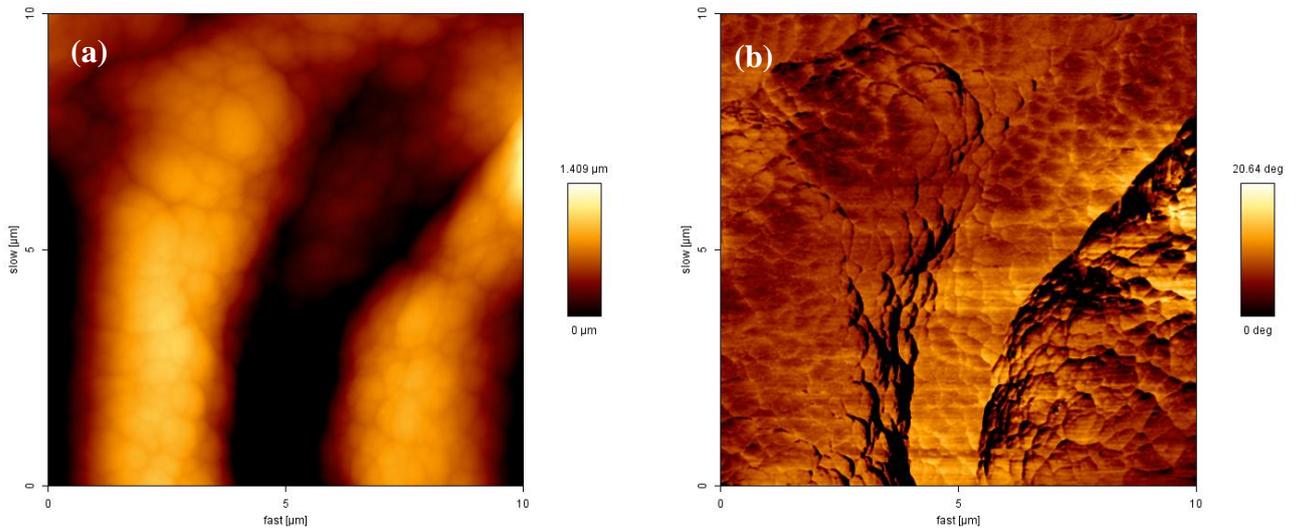


Figura 49 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (-200 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

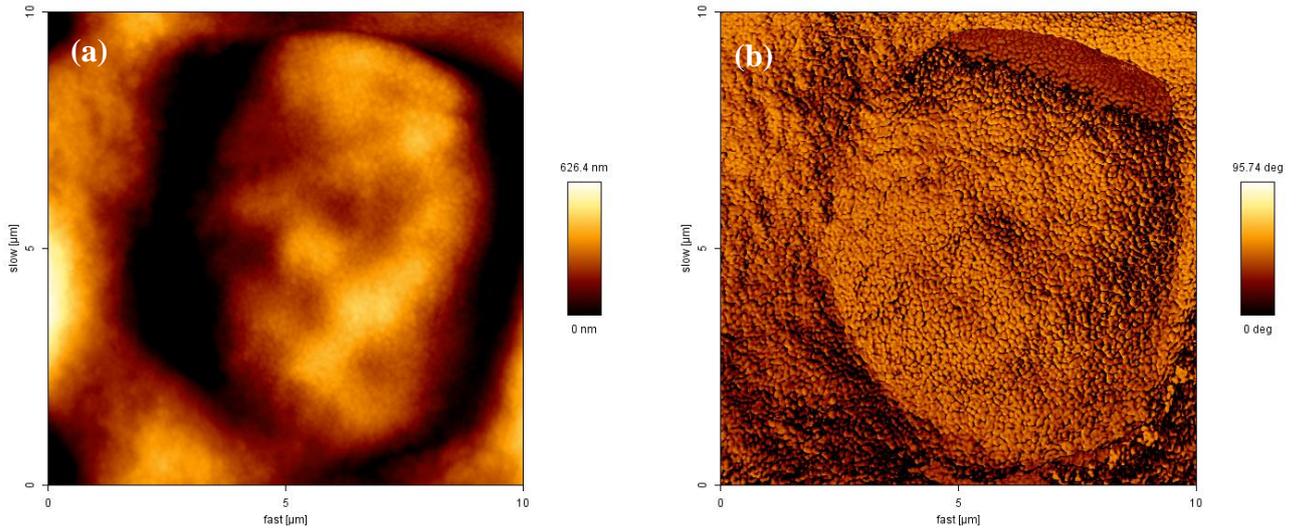


Figura 50 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

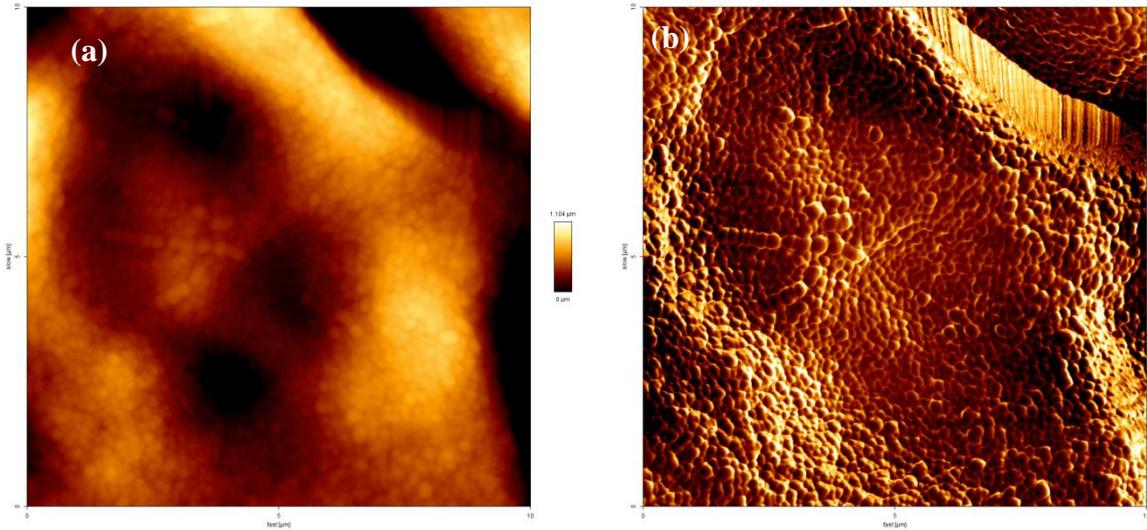


Figura 51 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

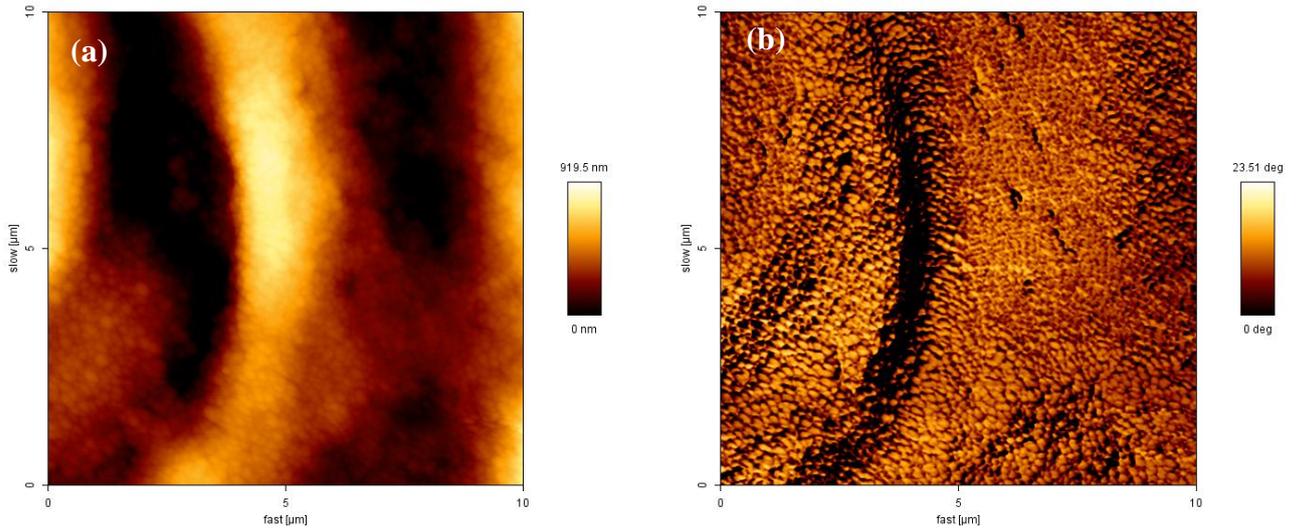


Figura 52 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 30 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

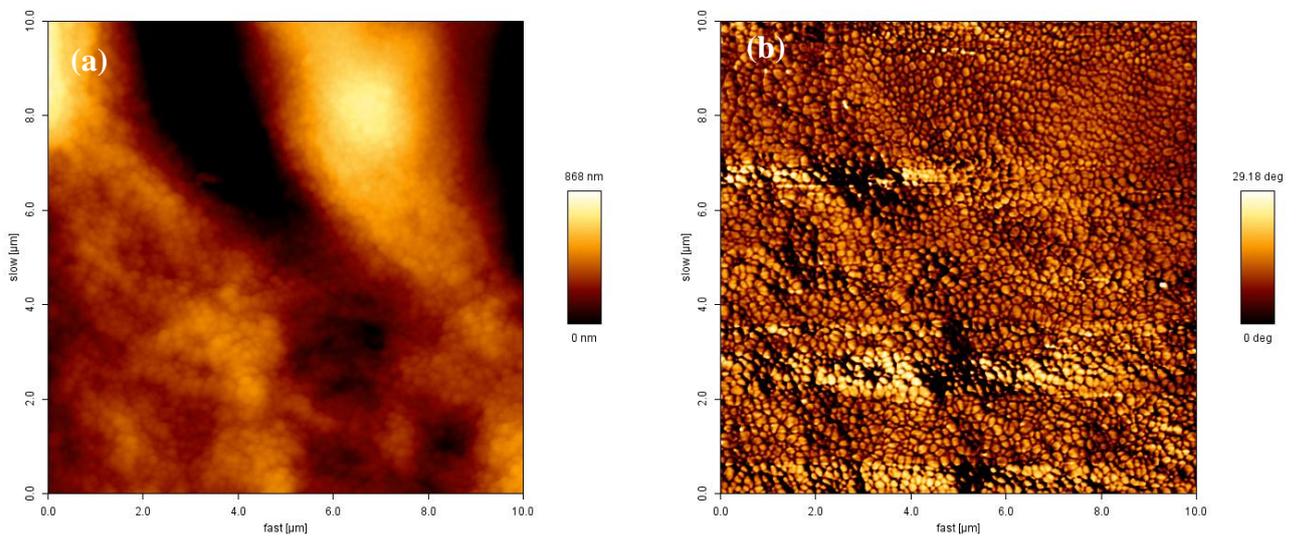


Figura 53 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-100 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

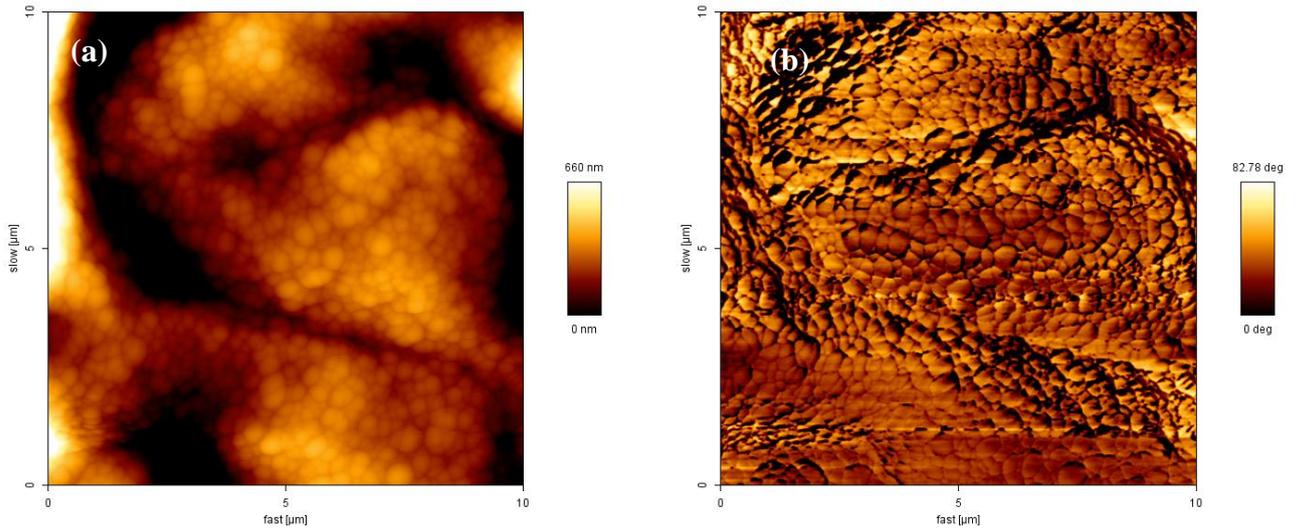


Figura 54 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-100 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

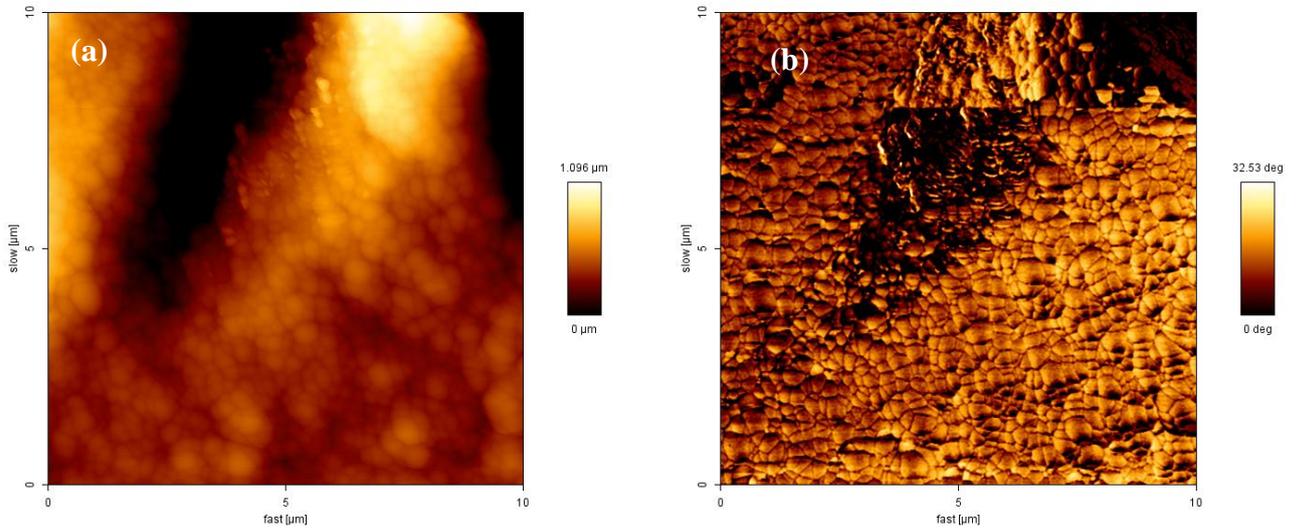


Figura 55 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-150 V por 10 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

A análise morfológica dos filmes de amido por AFM (Figura 38) confirmou o aparecimento de pequenas saliências observadas nas imagens de MEV. Após o tratamento por plasma de He a amostra (Figura 38) apresentou um aumento da rugosidade superficial (Tabela 2), que está relacionada ao efeito do *etching* provocado pelo tratamento por plasma. De acordo com a literatura (REN *et al.*, 2008, KIM *et al.*, 2000, ZOU *et al.*, 2004), as amostras tratadas com He são mais rugosas que o filme não tratado, o que comprova que o He é efetivo para provocar o *etching* da superfície.

Observando-se a morfologia dos filmes tratados por He a uma tensão de -100 V por 10 min (Figura 38) e He/HMDSO -60 V por 20 min (Figura 51), constata-se uma reorientação das cadeias de amido que pode estar possivelmente relacionada a retrogradação ou recristalização do amido.

Através das Figuras 39-55 é possível visualizar que a deposição realizada com plasma de HMDSO na superfície dos filmes não tratado e tratado com plasma de He recobriu os mesmos com uma camada composta por pequenos grânulos e que este recobrimento não alterou de maneira brusca a sua topografia, pois pode-se observar ainda o grão de amido gelatinizado.

Pode-se observar a partir das Figuras 39-49 que a medida que a tensão de autopolarização aumenta, os grânulos formados pela deposição de HMDSO aumentam também. O mesmo ocorre para as amostras tratadas por plasma de He seguido por plasma de HMDSO (Figuras 50-55), todavia os grânulos ficaram ainda menores quando comparados com as amostras tratadas apenas com plasma de HMDSO.

Após o tratamento combinado (He/HMDSO) observa-se, pelo contraste de fase, uma superfície mais homogênea (Figuras 50-55). Neste caso, o plasma de He ativou a superfície do amido para um posterior enxerto (*grafting*) de grupos funcionais gerados pelo plasma de HMDSO. Além disso, estes filmes apresentam rugosidade menor em relação aos filmes tratados somente com plasma de HMDSO (Tabela 2, Figura 56).

Tabela 2 – Análise da rugosidade da superfície dos filmes.

Amostras	Rugosidade (nm)
Amido não tratado	110,82 ± 7,66
He -100 V 10min	138,05 ± 14,52
HMDSO -60 V 10 min	77,48 ± 14,91
He/HMDSO -60 V 10 min	60,33 ± 6,82
HMDSO -60 V 20 min	62,73 ± 4,58
He/HMDSO -60 V 20 min	69,52 ± 10,17
HMDSO -60 V 30 min	73,96 ± 6,01
He/HMDSO -60 V 30 min	68,87 ± 11,94
HMDSO -100 V 10 min	63,30 ± 1,90
He/HMDSO -100 V 10 min	59,41 ± 7,04
HMDSO -100 V 20 min	84,51 ± 2,80
He/HMDSO -100 V 20 min	61,24 ± 6,22
HMDSO -100 V 30 min	123,30 ± 7,50
HMDSO -150 V 10 min	83,58 ± 15,14
He/HMDSO -150 V 10 min	55,74 ± 1,94
HMDSO -150 V 20 min	88,84 ± 9,12
HMDSO -150 V 30 min	70,10 ± 6,27
HMDSO -200 V 10 min	121,51 ± 22,31
HMDSO -200 V 20 min	123,38 ± 11,79

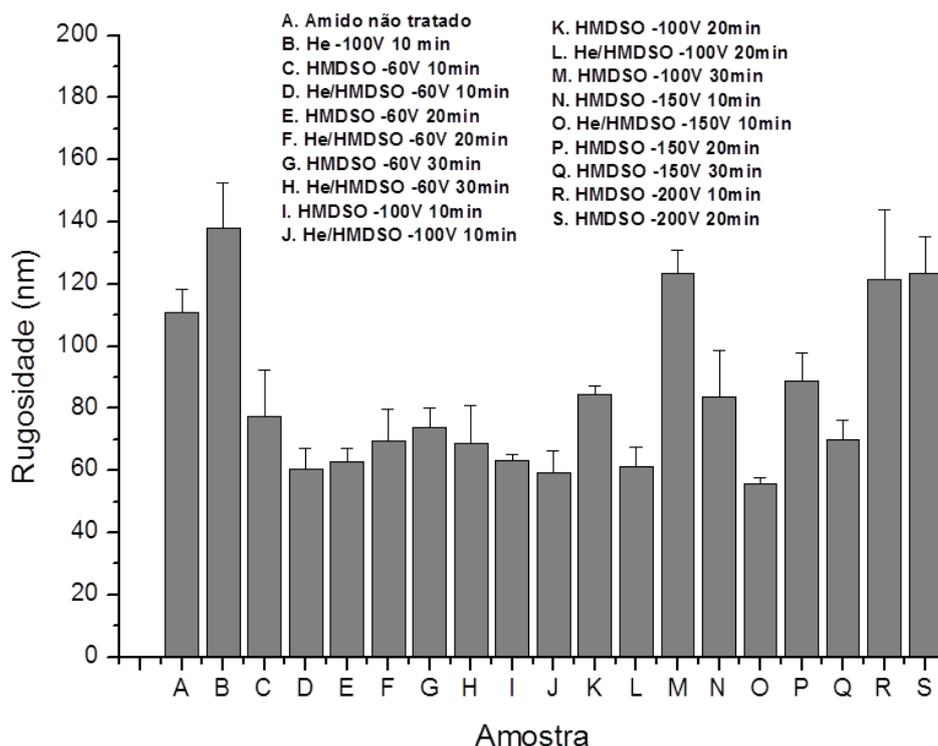


Figura 56 – Rugosidade da superfície dos filmes de amido antes e após tratamento por plasma He, HMDSO e He/HMDSO.

4.1.1.4 – Medidas de Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram utilizadas para determinar o grau de hidrofiliicidade dos filmes de amido. Com o intuito de comparar a absorção da gota de água destilada pelos filmes não tratados e tratados por plasma, foram coletadas medidas por 600 s (10 min), com um intervalo de 15 s entre elas. As figuras 57-60 ilustram estes resultados.

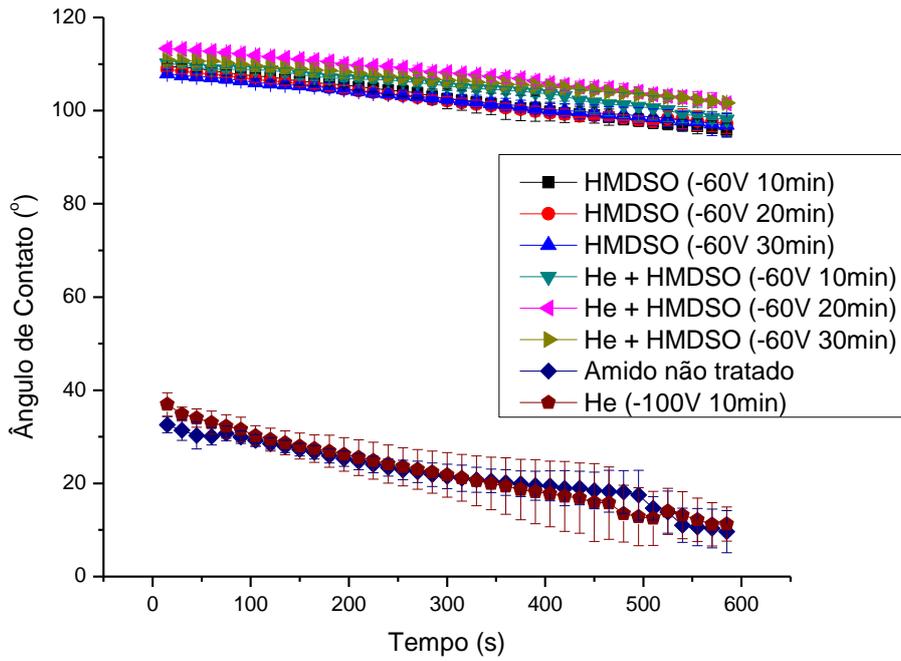


Figura 57 – Perfil do ângulo de contato do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-60 V) e somente HMDSO (-60 V).

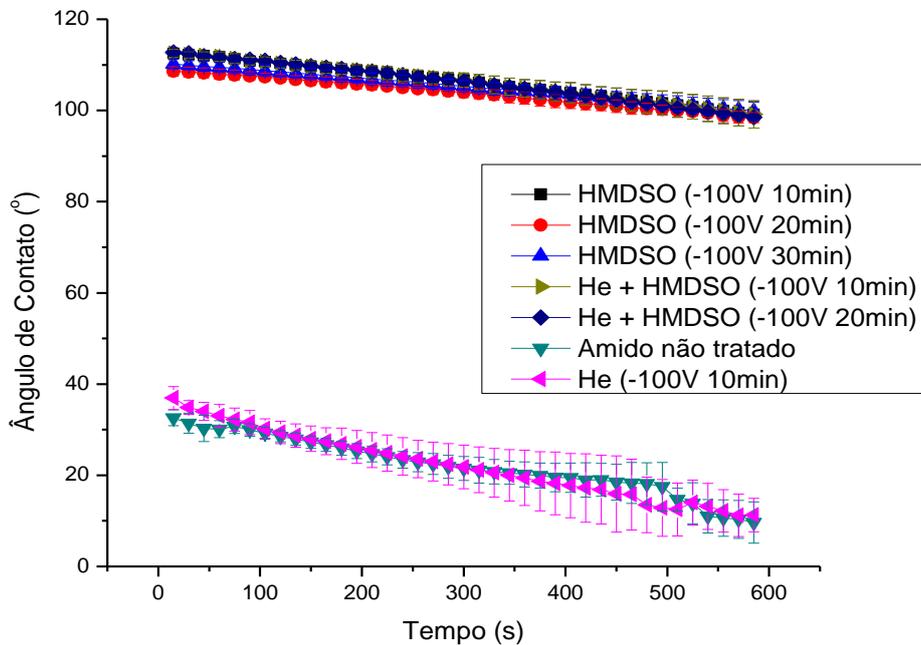


Figura 58 – Perfil do ângulo de contato do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-100 V) e somente HMDSO (-100 V).

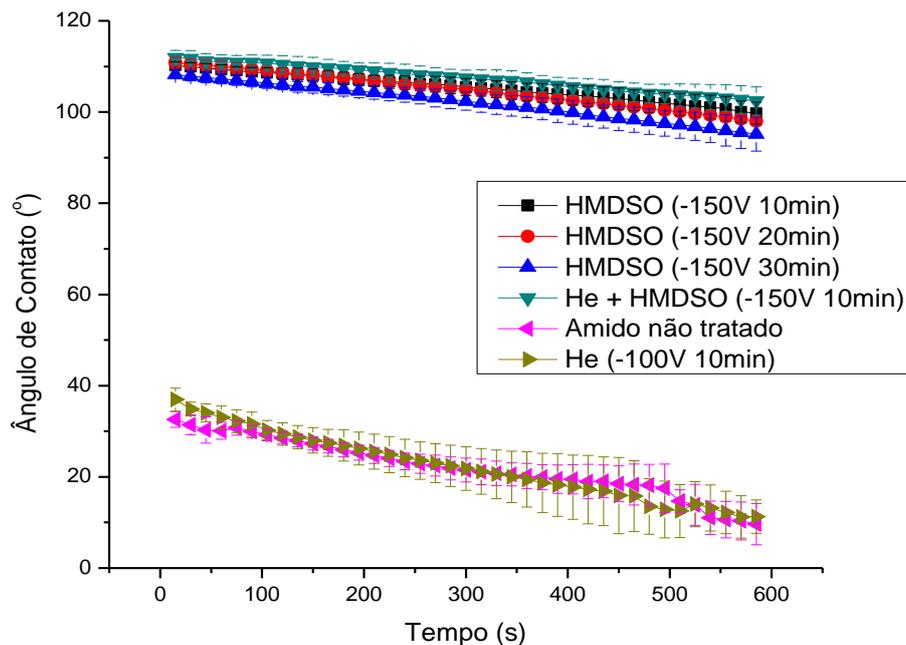


Figura 59 – Perfil do ângulo de contato do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-150 V) e somente HMDSO (-150 V).

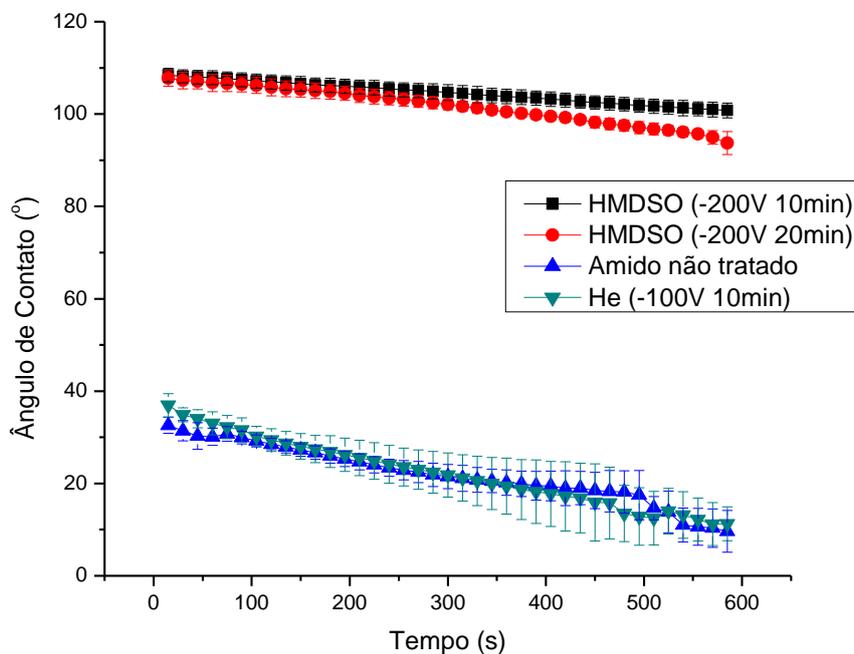


Figura 60 – Perfil do ângulo de contato do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-200 V) e somente HMDSO (-200 V).

Pode-se observar por meio dos gráficos de ângulo de contato (Figuras 57-60) que o grau de hidrofiliabilidade do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He por 10 min com tensão de autopolarização de -100 V é praticamente o mesmo.

A medida do ângulo de contato do filme tratado por plasma de He/HMDSO, utilizando as tensões de autopolarização e os tempos selecionados, mostrou que o grau de hidrofiliabilidade diminuiu, porém os filmes tratados somente com plasma de HMDSO possuem praticamente o mesmo grau de hidrofiliabilidade dos filmes tratados com He/HMDSO, ambos os tratamentos apresentaram um comportamento hidrofóbico com valores de ângulo de contato acima de 100° , relativamente estável por mais de 10 min, em relação à água.

4.1.1.5 – Curva de Força por Distância

As curvas de força foram obtidas para construir um mapa de interação agulha-superfície e, assim, obter uma melhor compreensão da estatística da interação. A Tabela 3 mostra os valores médios de força adesiva e módulo de elasticidade (S^*) obtidos para o filme não tratado e para os filmes tratados com plasma de HMDSO e plasma de He seguido por plasma de HMDSO. As análises foram feitas em ar utilizando-se agulha da NANO WORLD com constante de mola igual a $7,4$ N/m. A análise por meio da curva de força por distância é pontual permitindo diferenciar o grau de hidrofiliabilidade da matriz e da região granular do filme, sendo que neste caso foi feita uma média das regiões.

Tabela 3 – Valores médios obtidos por meio de curvas de força por distância para filme de amido não tratado e para filmes de amido tratados por plasma.

Amostras	Adesão (nN)	Módulo de Elasticidade S* (N/m)
A. Amido não tratado	22,01 ± 6,44	25,62 ± 5,75
B. He -100 V 10 min	21,00 ± 5,01	20,04 ± 3,25
C. HMDSO -60 V 10 min	16,51 ± 5,81	7,07 ± 7,32
D. He/HMDSO -60 V 10 min	16,54 ± 4,84	7,13 ± 0,19
E. HMDSO -60 V 20 min	11,93 ± 4,35	6,91 ± 0,17
F. He/HMDSO -60 V 20 min	8,23 ± 4,84	7,97 ± 1,05
G. HMDSO -60 V 30 min	16,80 ± 4,44	5,91 ± 0,07
H. He/HMDSO -60 V 30 min	12,23 ± 5,20	9,46 ± 0,58
I. HMDSO -100 V 10 min	12,29 ± 6,45	14,35 ± 1,26
J. He/HMDSO -100 V 10 min	12,60 ± 5,56	12,86 ± 0,69
K. HMDSO -100 V 20 min	13,56 ± 4,71	16,64 ± 1,47
L. He/HMDSO -100 V 20 min	10,59 ± 4,06	11,42 ± 0,48
M. HMDSO -100 V 30 min	12,92 ± 4,33	10,42 ± 0,44
N. HMDSO -150 V 10 min	17,83 ± 6,97	15,27 ± 3,46
O. He/HMDSO -150 V 10 min	14,25 ± 5,21	36,71 ± 7,44
P. HMDSO -150 V 20 min	13,62 ± 4,43	21,57 ± 3,19
Q. HMDSO -150 V 30 min	13,91 ± 4,68	17,83 ± 1,14
R. HMDSO -200 V 10 min	14,62 ± 5,02	32,29 ± 4,50
S. HMDSO -200 V 20 min	15,81 ± 5,10	66,73 ± 38,29

Pode-se observar (Tabela 3, Figura 61) que os maiores valores de adesão foram para o filme de amido não tratado e para o filme de amido tratado apenas com plasma de He. Quando a superfície é hidrofílica, como a superfície dos filmes de amido de milho e dos filmes de amido tratado por plasma de He, a mesma é coberta por uma fina camada de água, em condições ambientes, que adere à ponta do silício por capilaridade. O menisco de água pode ser formado por contaminantes do ar ambiente, da fina camada de contaminação da superfície da amostra produzida durante a sua preparação (ZANETTE, 2010) ou pela umidade relativa do ar. No entanto, quando uma camada hidrofóbica é depositada (HMDSO) sobre uma superfície hidrofílica, a camada de contaminação não é bem formada, obtendo-se uma menor adesão devido à menor condensação capilar entre a ponta e a superfície hidrofóbica (FUJIHIRA *et al.*, 1996, XIAO e QUIAN, 2000).

Por meio da Tabela 3 e da Figura 62 observa-se que após os diferentes tratamentos com plasma de HMDSO e He/HMDSO ocorreu uma diminuição no módulo de elasticidade, pois o filme de HMDSO pode ter tornado a superfície mais macia (BASTOS, 2013), uma vez que o HMDSO possui um caráter elástico (ALBUQUERQUE *et al.*, no prelo). Somente para as amostras tratadas em maiores tensões de autopolarização como He/HMDSO -150 V 10 min, HMDSO -200 V 10 min e HMDSO -200 V 20 min, os valores de módulo de elasticidade ficaram maiores que o valor para o filme de amido não tratado, isso pode ter ocorrido devido à provável tensão interna no filme.

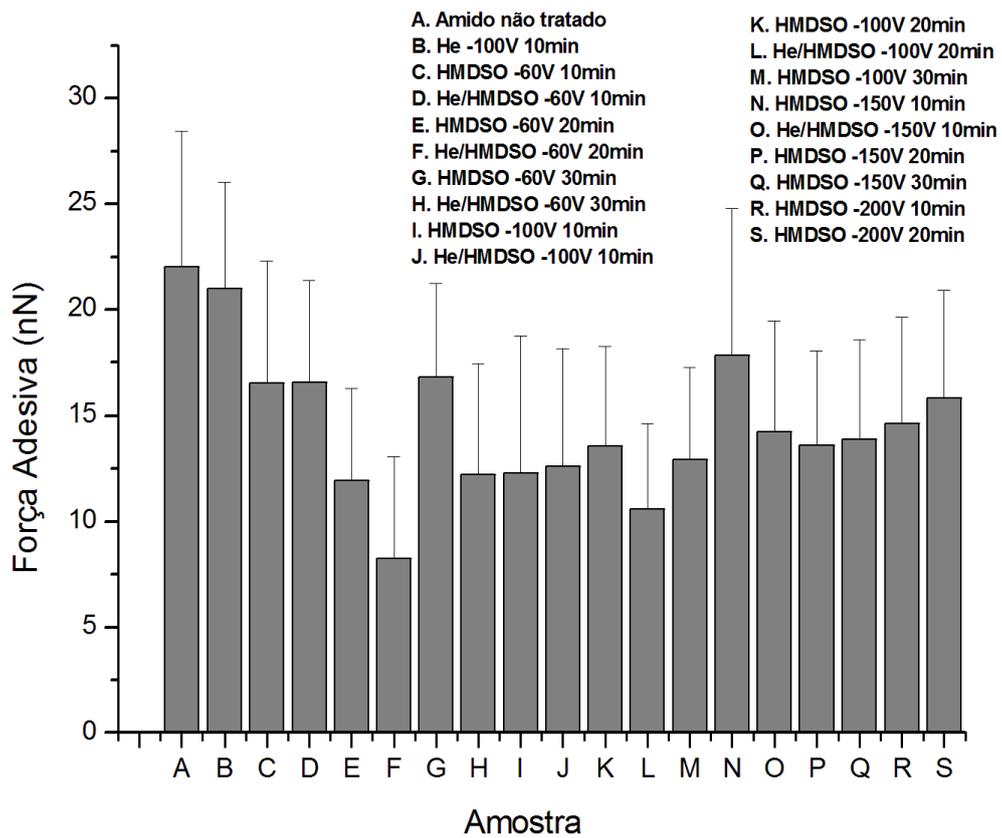


Figura 61 – Adesão da superfície dos filmes de amido antes e após tratamento por plasma He, HMDSO e He/HMDSO.

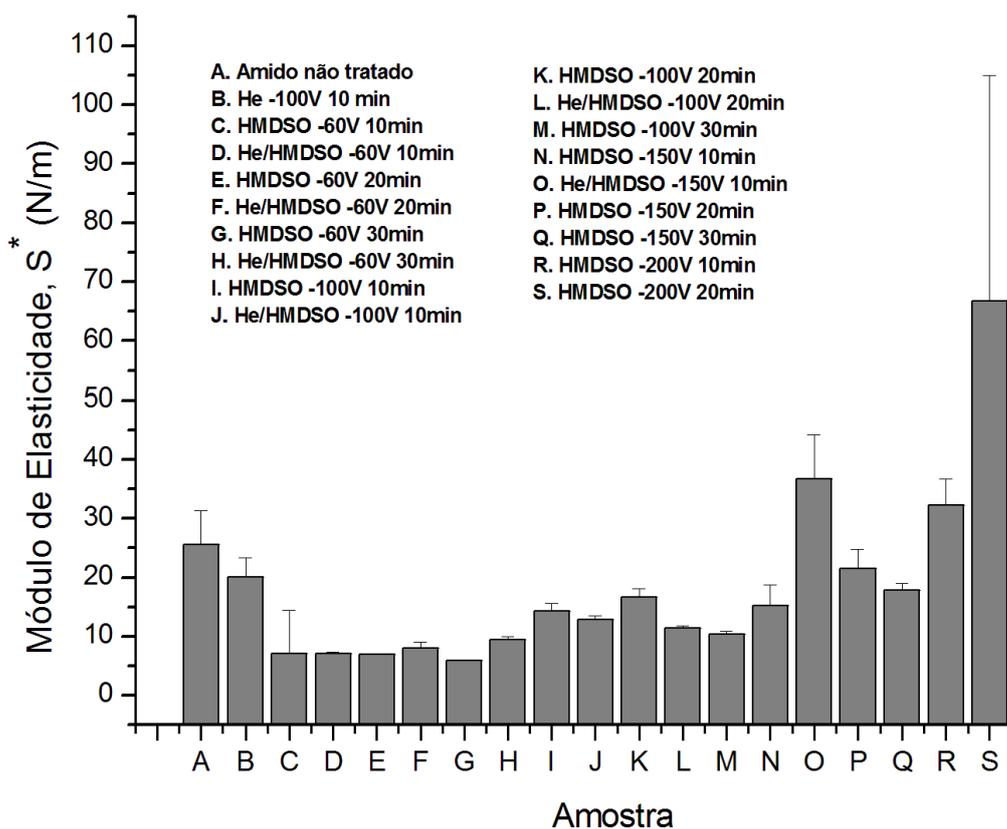


Figura 62 – Módulo de elasticidade (S^*) da superfície dos filmes de amido antes e após tratamento por plasma He, HMDSO e He/HMDSO.

4.1.1.6 – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos a fim de verificar quais grupos estão presentes nos filmes de amido não tratados e tratados com plasma de He por 10 min utilizando uma tensão de autopolarização de -100 V, plasma de He seguido por plasma de HMDSO e plasma de HMDSO, como pode-se observar nas figuras 63-66.

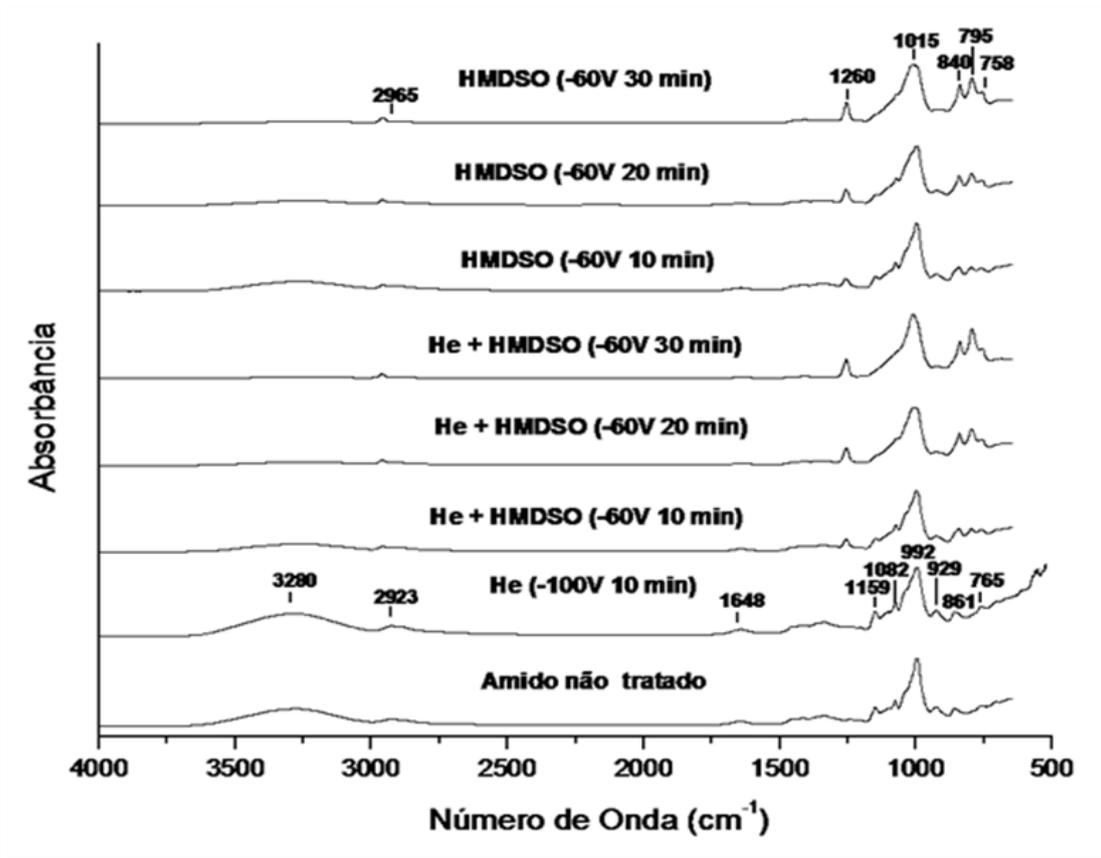


Figura 63 – Espectro de FTIR do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-60 V) e somente HMDSO (-60 V).

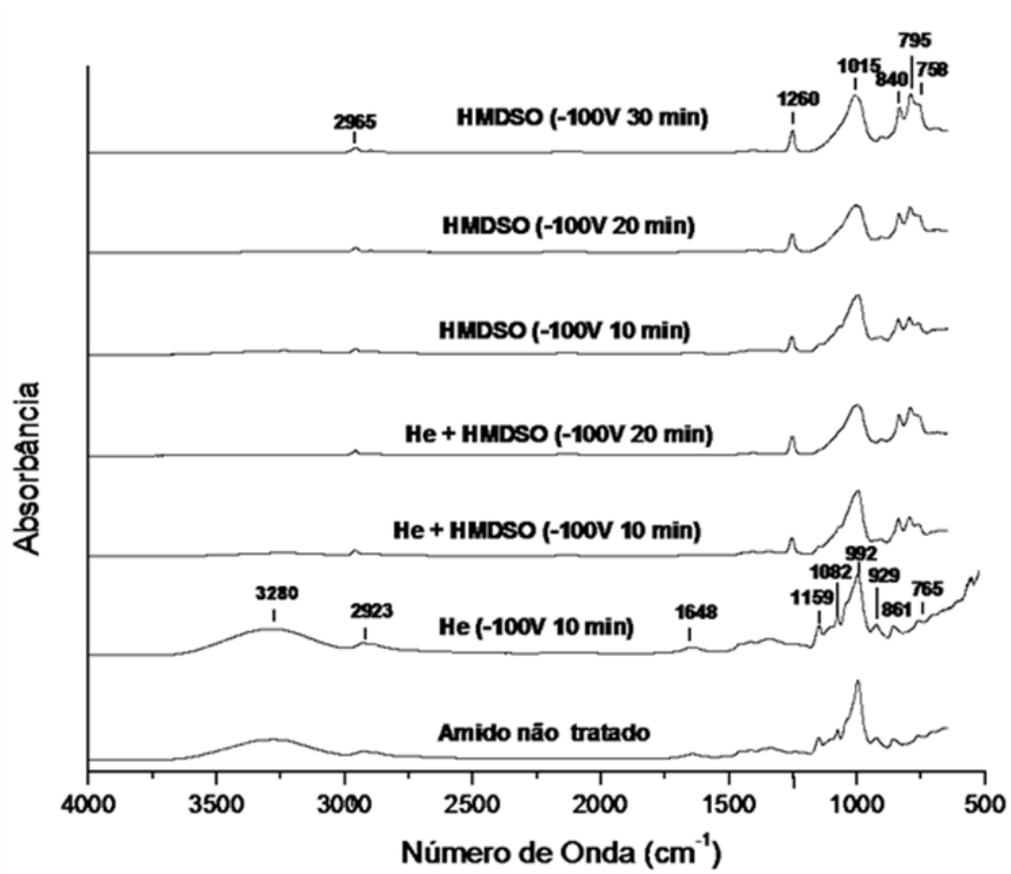


Figura 64 – Espectro de FTIR do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-100 V) e somente HMDSO (-100 V).

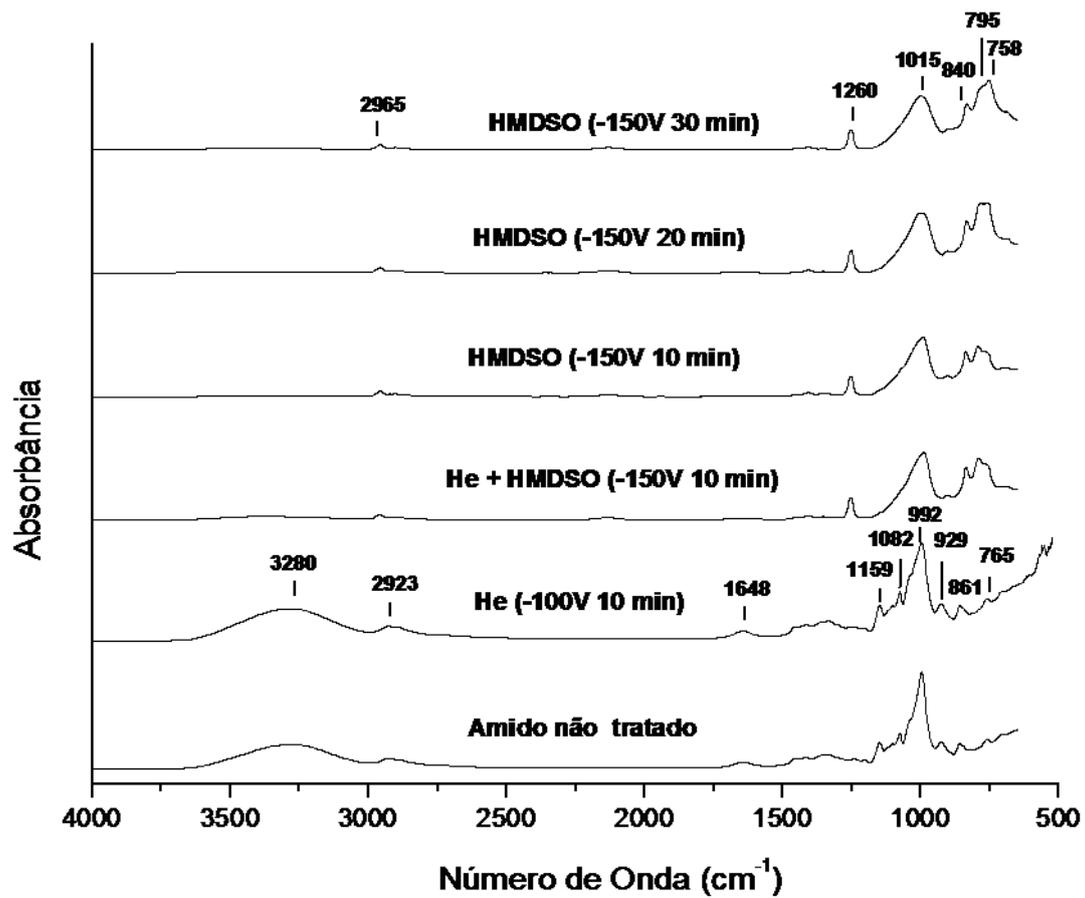


Figura 65 – Espectro de FTIR do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-150 V) e somente HMDSO (-150 V).

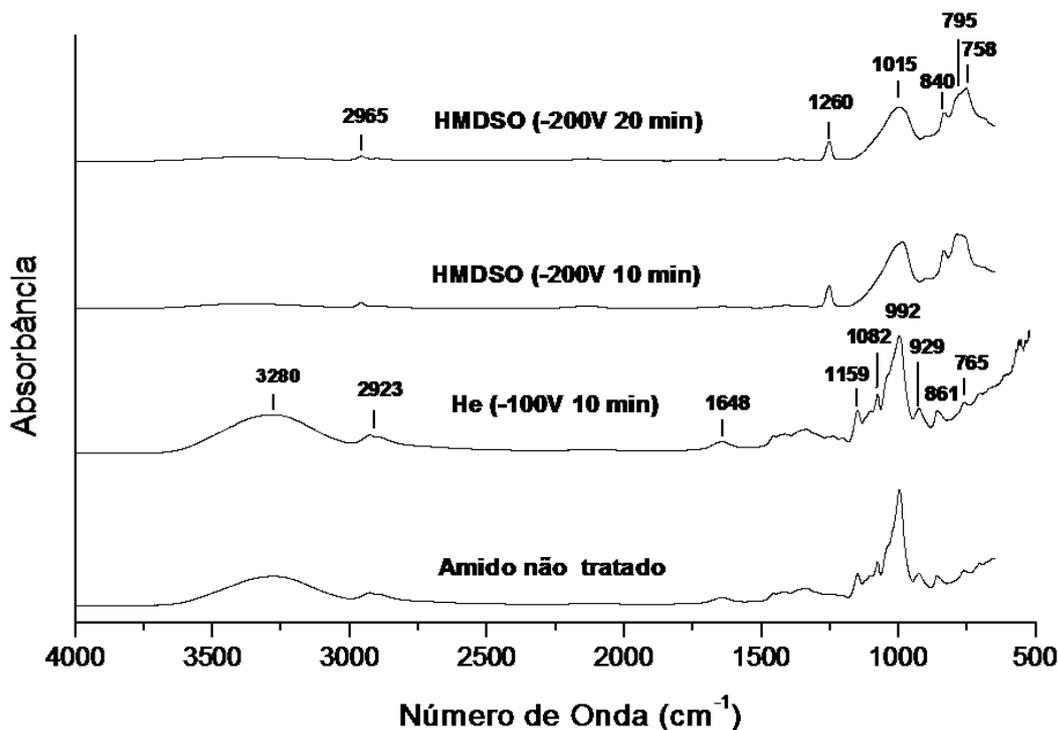


Figura 66 – Espectro de FTIR do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado por plasma de He, He seguido de HMDSO (-200 V) e somente HMDSO (-200 V).

Pode-se observar que os espectros referentes ao amido não tratado e após o tratamento com plasma de He (-100 V por 10 min) são bastante semelhantes, uma vez que estes filmes apresentam a mesma composição química. Nesses espectros, pode ser visualizada uma banda bem larga à 3280 cm^{-1} que está relacionada ao grupo OH. As absorvâncias em 1159 e 1082 cm^{-1} , que estão na região de impressão digital ($800 - 1500\text{ cm}^{-1}$), correspondem a vibração de estiramento -C-O-C- em ligações de glicose (CHI *et al.*, 2007). As bandas de absorção que aparecem à 992 , 929 , 861 e 765 cm^{-1} são atribuídas as vibrações de estiramento do anel de glicose como um todo (CHI *et al.*, 2007, CHI *et al.*, 2008). A banda observada à 1648 cm^{-1} é referente a água que está fortemente ligada ao amido. A absorvância em 2923 cm^{-1} é uma característica da vibração de estiramento da ligação C-H (CHI *et al.*, 2007). A banda de absorção em 1242 cm^{-1} esta relacionada a ligação CH_2OH e a deformação da ligação C-O-H. As bandas vibracionais (torção e deformação) relacionadas aos átomos de carbono e hidrogênio podem ser observadas na região entre $1500 - 1300\text{ cm}^{-1}$. A banda em 1344 cm^{-1} está relacionada a vibração de torção do grupo CH_2 (KIZIL *et al.*, 2002). Pode-se

observar que os filmes tratados por plasma de He apresentaram intensidades de vibração menor do que o filme de amido não tratado.

Os espectros de FTIR dos filmes de amido após os tratamentos por plasma de HMDSO e He/HMDSO apresentaram uma redução significativa nas bandas de absorção de 3280 cm^{-1} (relacionada ao grupo OH) e 1648 cm^{-1} (relacionada à água fortemente ligada ao amido). Este fato pode ser um indicativo da redução da hidrofiliabilidade dos filmes. Além disso, observa-se que as bandas presentes nos espectros do filme de amido não tratado e do filme de amido tratado somente por plasma de He foram suprimidas quando comparadas com os espectros dos filmes tratados por plasma de HMDSO e He/HMDSO dando lugar a bandas de absorção relativas ao recobrimento de HMDSO.

Os espectros mostram bandas de absorção à 2965 e 1260 cm^{-1} que podem ser atribuídas a vibração de estiramento do CH_3 e a deformação de torção atribuída ao CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$, respectivamente, indicando a presença de conteúdo orgânico nos filmes (SALOUM *et al.*, 2008, MORENT *et al.*, 2009). Uma pequena absorção pode ser vista ao redor de 2145 cm^{-1} que está relacionada ao estiramento do Si-H em $(\text{Si}-\text{O}_2-\text{SiH})$ (SALOUM *et al.*, 2008). A banda de absorção ao redor de 1015 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração de estiramento do Si-O-Si (grupo inorgânico), enquanto que o pico ao redor de 840 cm^{-1} pode ser atribuído a ligação Si-C e a vibração angular assimétrica no plano de CH_3 (MORENT *et al.*, 2009). A banda de absorção ao redor de 795 cm^{-1} está relacionada a vibração de flexão do Si-O-Si (SALOUM *et al.*, 2008) e a banda em torno de 758 cm^{-1} pode ser atribuída a vibração de flexão do CH_3 em $\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ (BENÍTEZ *et al.*, 2000).

Pode-se observar por meio dos espectros das figuras 65 e 66 que a banda de absorção ao redor de 795 cm^{-1} , correspondente a vibração de flexão do grupo inorgânico Si-O-Si, decresceu com o aumento do tempo de deposição e da tensão de autopolarização, enquanto que a banda em torno de 758 cm^{-1} aumentou, o que acarreta uma maior quantidade de grupos finalizadores de cadeia (CH_3). Este fato pode estar relacionado com o aumento da rigidez e da tensão interna no filme.

2ª PARTE

4.2 – Obtenção dos Filmes de Amido de Milho Termoplástico por Extrusão

Os filmes de amido de milho obtidos por extrusão apresentaram um aspecto mais opaco, como mostra a Figura 67. Neste caso, foi aplicado plasma de HMDSO (-60 V por 20 min) e He (-100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min), onde as condições de tratamento utilizadas foram suficientes para tornar a superfície dos filmes hidrofóbica.

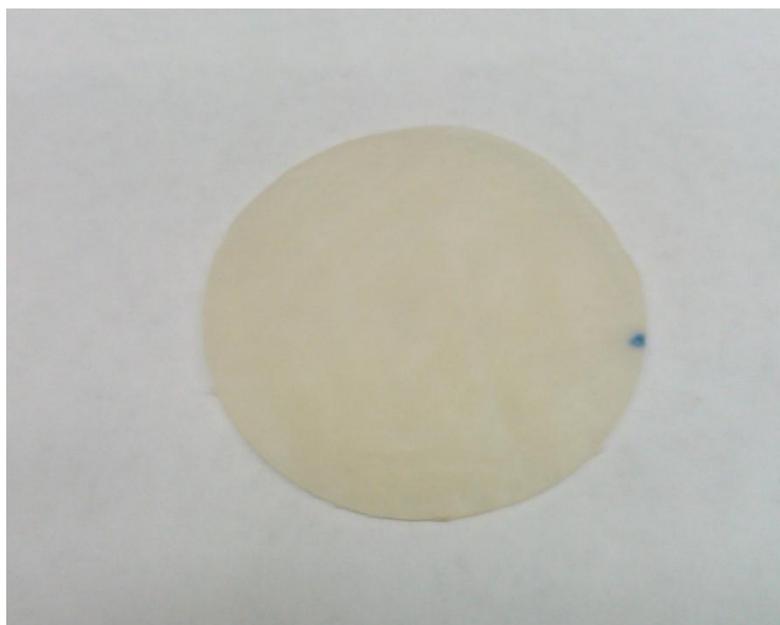


Figura 67- Filme de amido de milho extrusado (34,0 mm de diâmetro).

4.2.1 – Caracterização dos Filmes

4.2.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para o filme de amido de milho extrusado não tratado não foi possível obter uma imagem de MEV representativa sem rachaduras.

As figuras 68-69 mostram a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de amido após tratamento por plasma.

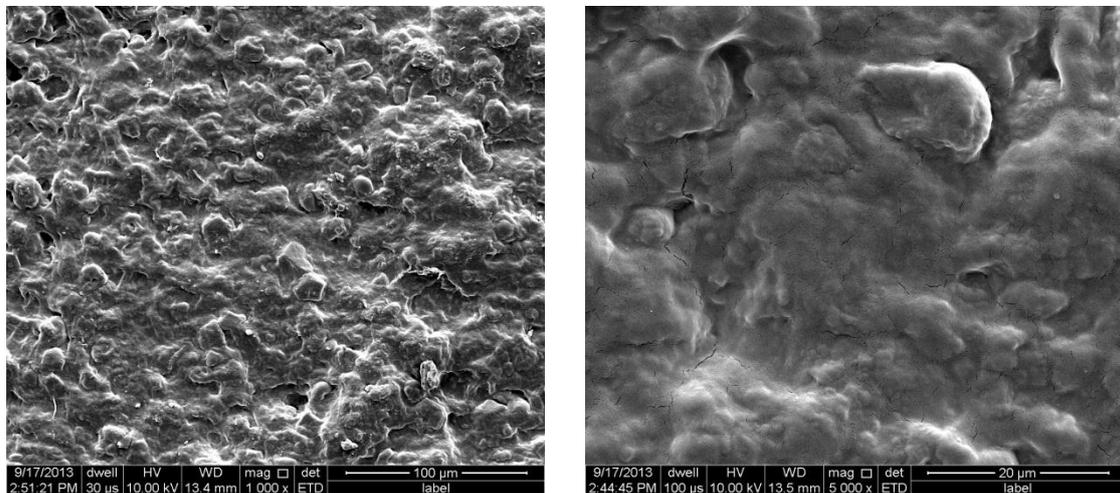


Figura 68 – MEV do filme de amido tratado com plasma de HMDSO (–60 V por 20 min).

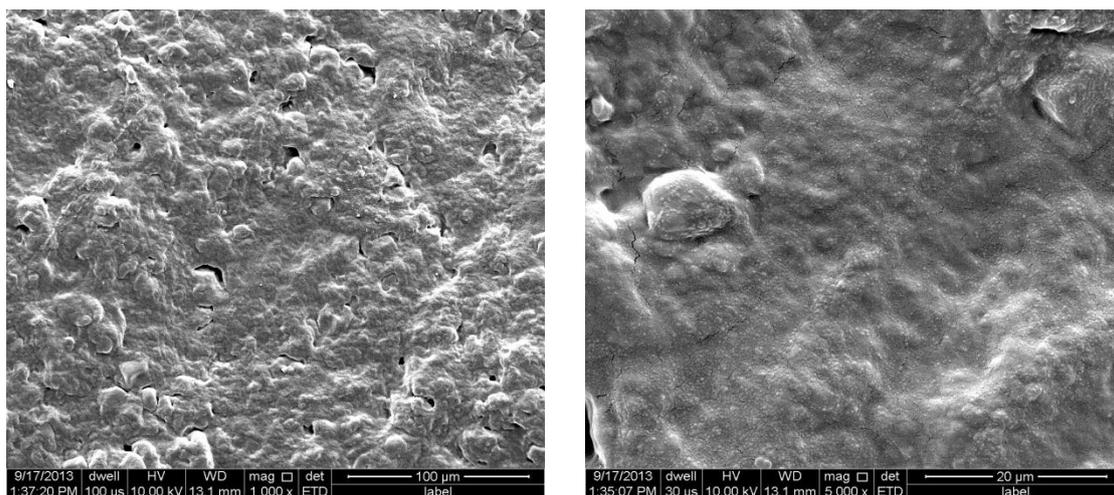


Figura 69 – MEV do filme de amido tratado com plasma de He (-100 V por 10min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min).

A partir dessas imagens de MEV (Figuras 68 e 69) foi possível observar um efeito plastificante do glicerol nos filmes de amido de milho extrusados, além de alguns resíduos de grãos de amido e uma superfície relativamente rugosa.

Ao observar a figura 69 nota-se que o recobrimento realizado com plasma de He seguido por plasma de HMDSO foi mais homogêneo e com grânulos de HMDSO menores quando comparado com o recobrimento feito apenas com plasma de HMDSO, sendo este resultado semelhante aos obtidos para os tratamentos feitos nos filmes por evaporação de solvente.

4.2.1.2 – Microscopia de Força Atômica (AFM)

A Figura 70 mostra a microscopia de força atômica (AFM) do filme de amido extrusado não tratado.

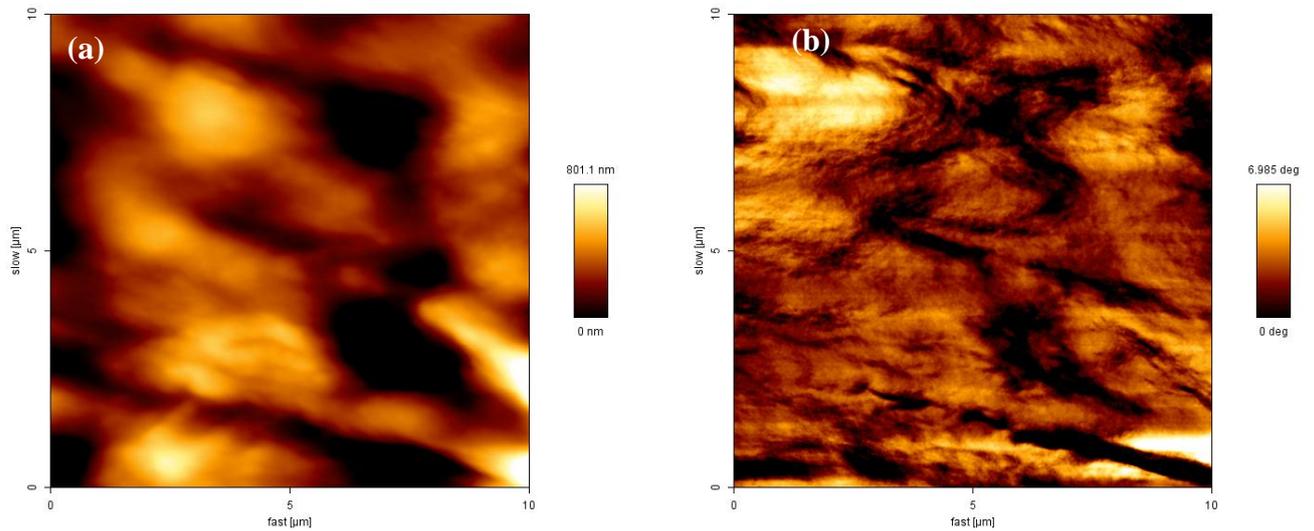


Figura 70 - AFM do filme de amido não tratado: (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

De acordo com CASTELLANOS *et al.*, (2013) durante o processo de extrusão os grão de amido são plastificados por meio do cisalhamento e da energia térmica a fim de formar uma fase contínua de filmes.

As figuras 71 e 72 mostram a microscopia de força atômica (AFM) dos filmes de amido após os diferentes tratamentos por plasma.

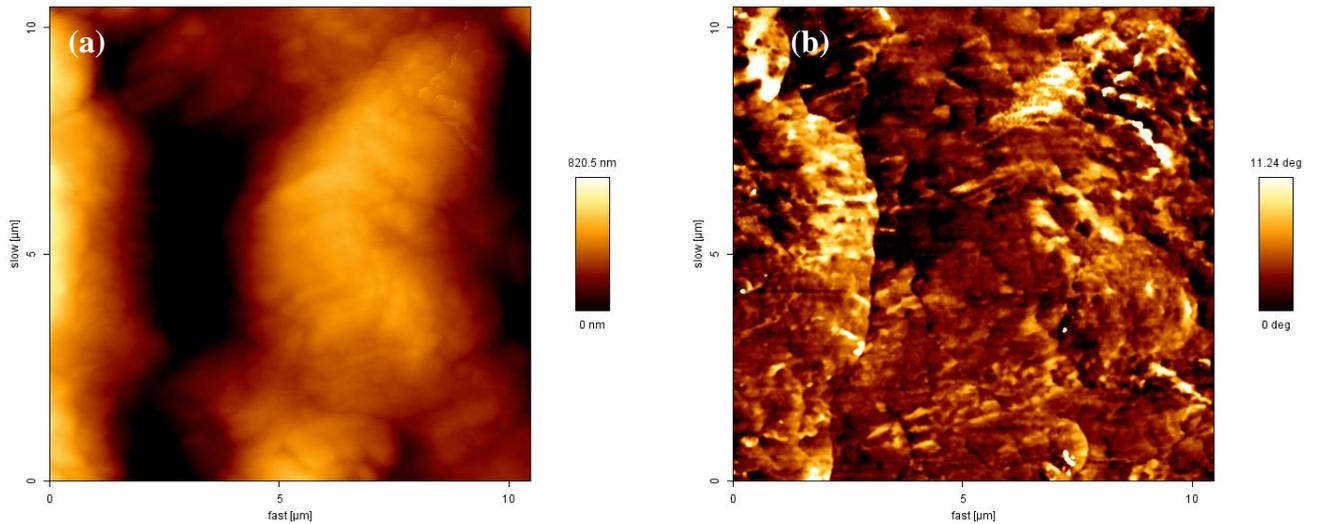


Figura 71 - AFM do filme de amido tratado por plasma de HMDSO (–60 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

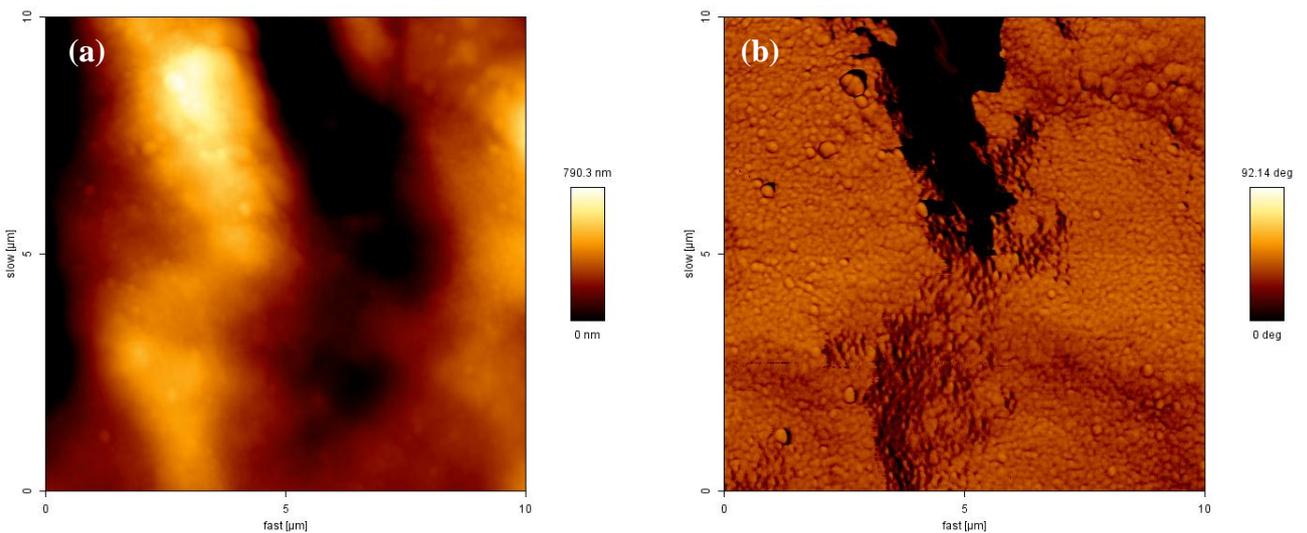


Figura 72 - AFM do filme de amido tratado por plasma de He (–100 V por 10 min) seguido por plasma de HMDSO (–60 V por 20 min): (a) Topografia, (b) Contraste de fase.

A imagem de contraste de fase para o filme de amido de milho extrusado tratado por plasma de He seguido por plasma de HMDSO (Figura 72) confirmou o que foi observado nas imagens de MEV, ou seja, que este tratamento foi mais homogêneo do que o obtido por plasma de HMDSO.

4.2.1.3 – Medidas de ângulo de Contato

O grau de hidrofobicidade dos filmes de amido de milho extrusados com e sem tratamento por plasma foi realizado com o intuito de analisar a dependência do ângulo de contato com a água na superfície das referidas amostras. A Figura 73 ilustra os resultados.

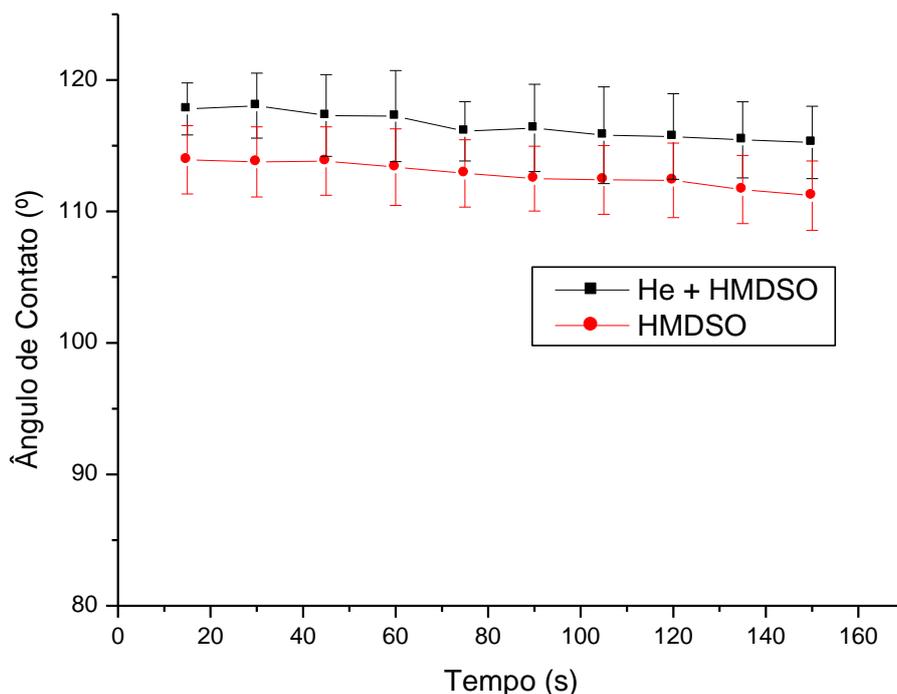


Figura 73 – Perfil do ângulo de contato do filme de amido tratado por plasma HMDSO (-60 V por 20 min) e He (-100 V por 20 min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min).

O filme de amido de milho extrusado sem tratamento apresentou um grau de hidrofobicidade tão alto que não foi possível fazer as medidas de ângulo de contato, a gota quando foi colocada sobre a superfície dessa amostra espalhou-se totalmente. Isto se deve ao fato do filme de amido de milho extrusado ser bastante hidrofílico.

A partir da Figura 73 pode-se observar que os filmes tratados com plasma de HMDSO e He/HMDSO tornaram-se hidrofóbicos apresentando ângulo de contato com água acima de 100°, que foram próximos aos valores encontrados para os tratamentos realizados sobre os filmes de amido de milho obtidos por evaporação de solvente.

4.2.1.4 – Teste de Permeação ao Vapor de Água (PVA)

A Tabela 4 mostra os valores relativos à permeação de água para o filme de amido de milho extrusado não tratado e para os filmes tratados por plasma, realizados em triplicata. Além disso, essa tabela também possui os valores de espessura e transmissão de vapor de água para cada filme.

Tabela 4 – Permeação ao vapor de água para filme de amido não tratado e para filmes de amido tratados por plasma.

Amostras	Espessura ($\times 10^{-3}$ m)	TVA ($\times 10^{-3}$ g/s.m ²)	PVA ($\times 10^{-10}$ g/m.s.Pa)	PVA _{médio} ($\times 10^{-10}$ g/m.s.Pa)
Amido não tratado 1	1,35±0,08	2,33	9,93	
Amido não tratado 2	1,34±0,11	1,67	7,05	
Amido não tratado 3	1,21±0,11	2,34	8,93	8,64±1,47
HMDSO 1	1,07±0,07	2,51	8,48	
HMDSO 2	1,21±0,08	2,26	8,62	
HMDSO 3	1,03±0,07	2,57	8,37	8,49±0,12
He/HMDSO 1	1,54±0,08	1,73	8,41	
He/HMDSO 2	1,59±0,04	1,97	10,35	
He/HMDSO 3	1,11±0,08	2,99	10,47	9,74±1,16

A partir desta tabela pode-se observar que os valores de permeação ao vapor de água tanto para o filme de amido não tratado quanto para os filmes tratados por plasma são bastante semelhantes. Neste caso é provável que o vácuo, o qual as amostras foram submetidas durante os tratamentos por plasma, não alterou a estrutura do filme de amido de milho.

Estes resultados foram semelhantes aos encontrados por MALI *et al.*, (2006) para filmes de amido de milho produzidos por evaporação de solvente. Além disso, os resultados apresentados foram uma ordem de magnitude menor quando comparados aos resultados obtidos por CASTELLANOS *et al.*, (2013) para os filmes de amido de sorgo extrusados.

O processo de permeação aos gases e vapores por meio dos espaços intermoleculares ocorre em três etapas, que são: i) sorção e solubilização do permeante na superfície do material; ii) difusão do permeante pelo material, por causa da ação de

gradiente de concentração; iii) dessorção e evaporação do permeante na outra face do material (MALI *et al.*, 2010).

De acordo com AL-HASSAN e NORZIAH (2012) e GARCIA *et al.*, (2000), a permeação ao vapor de água depende de alguns fatores, como: a razão entre as zonas cristalina e amorfa, a mobilidade das cadeias poliméricas e, também, a interação entre os grupos funcionais dos polímeros e os gases (ou vapores) na zona amorfa. Quando o grau de cristalinidade aumenta a PVA dos filmes de amido diminui, uma vez que a permeação ocorre através das zonas amorfas do filme (MALI *et al.*, 2006, GALDEANO *et al.*, 2009). Outros fatores como temperatura, umidade, espessura e concentração de plastificante, também influenciam a PVA dos filmes (BERTUZZI *et al.*, 2007), onde o caráter hidrofílico do glicerol favorece a absorção e a dessorção das moléculas de água (ALVES *et al.*, 2007).

Segundo MALI *et al.*, (2010), um filme sendo pouco permeável pode ser utilizado para embalagem de produtos desidratados. No caso dos filmes de amido, que são muito permeáveis, os mesmos podem ser utilizados como embalagem para vegetais frescos.

As Figuras 74-76 apresentam a parte da curva que se ajusta a uma reta por regressão linear dos gráficos de mudança de massa (g) versus tempo (s) para o filme de amido de milho extrusado não tratado e para os filmes tratados por plasma. Pode-se observar que a transferência ocorreu em estado estacionário devido a linearidade das curvas. As condições de estado estacionário foram alcançadas em aproximadamente 2 horas tanto para o filme de amido não tratado, assim como na literatura (MALI *et al.*, 2004, MALI *et al.*, 2006, GARCIA *et al.*, 2006, ALVES *et al.*, 2007), quanto para os filmes tratados por plasma.

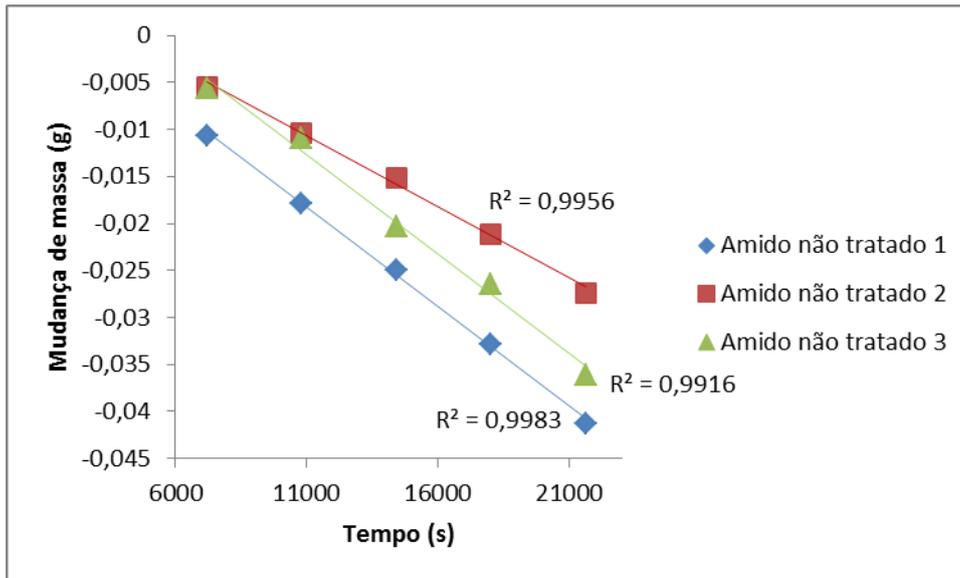


Figura 74 – Gráfico de mudança de massa (g) versus tempo (s) para o filme de amido de milho extrusado não tratado (triplicata).

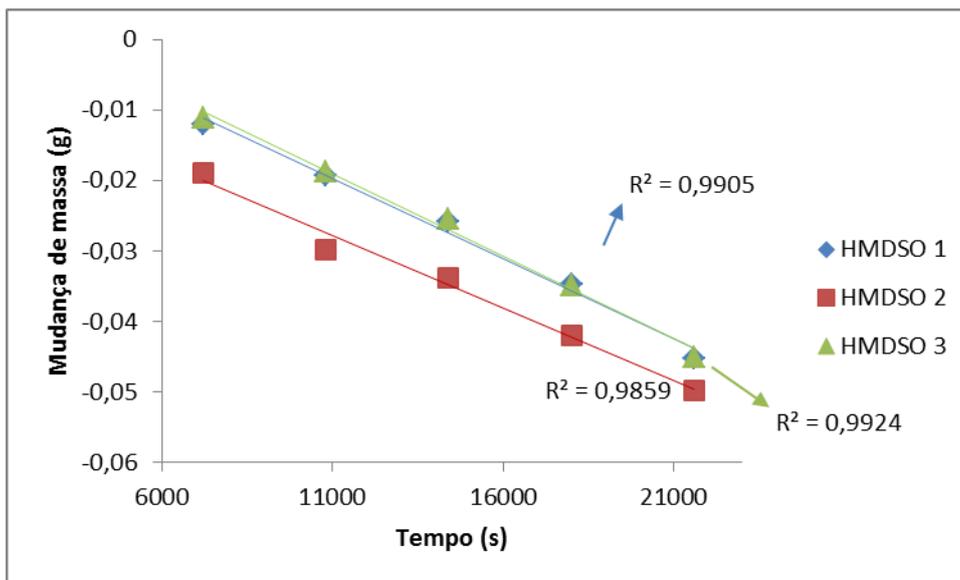


Figura 75 – Gráfico de mudança de massa (g) versus tempo (s) para o filme de amido de milho extrusado tratado por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min) (triplicata).

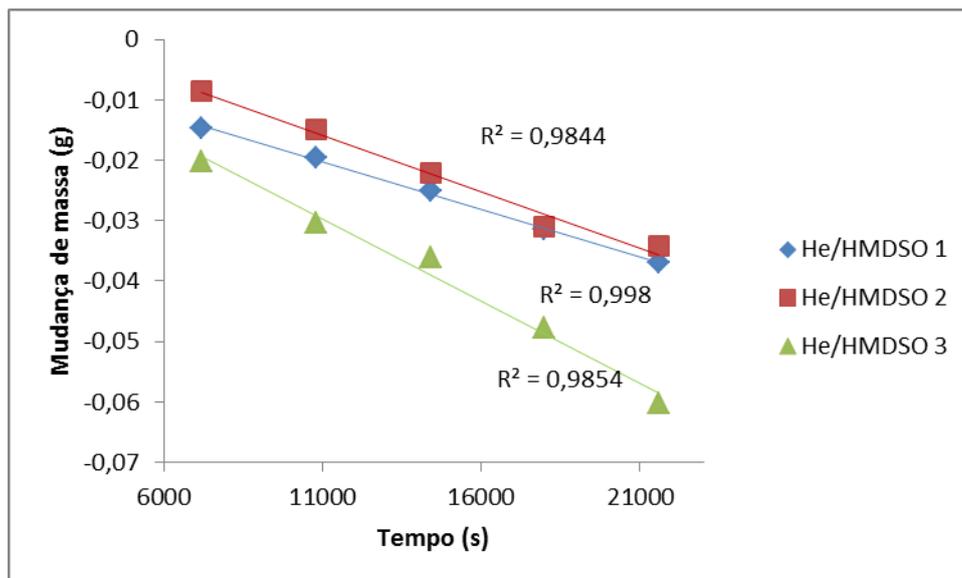


Figura 76 – Gráfico de mudança de massa (g) versus tempo (s) para o filme de amido de milho extrusado tratado por plasma de He (-100 V por min) seguido por plasma de HMDSO (-60 V por 20 min) (triplicata).

4.2.1.5 – Ensaios de Absorção de Água

A Tabela 5 mostra os valores da taxa de absorção de água e redução do teor de água absorvido obtidos a partir dos ensaios de absorção de água.

Tabela 5 – Valores de taxa de absorção de água e redução do teor de água absorvido para filme de amido de milho extrusado não tratado e para filmes tratados por plasma.

Amostras	Taxa de Absorção de Água (%)	Redução do Teor de Água Absorvido (%)
Amido não tratado	4,10±0,66	-
HMDSO	0,86±0,12	78,82±3,91
He/HMDSO	1,02±0,12	74,81±3,25

Por meio desta tabela, observa-se que ocorreu uma redução significativa do teor de água absorvido para os filmes de amido de milho tratados por plasma.

Devido a sua natureza higroscópica, os filmes de amido sem tratamento são mais propensos a umidade e absorção de água, uma vez que as moléculas de água podem agir como um plastificante natural (PREECHAWONG *et al.*, 2004, YEW *et al.*, 2005). De acordo com MATSUDA *et al.*, (2013), essa atuação da água como plastificante reduz as ligações internas do hidrogênio entre as cadeias do polímero, acarretando um aumento do espaço molecular. No caso do glicerol, que é um plastificante hidrofílico, o mesmo interage com as cadeias de amido aumentando, também, a mobilidade molecular e, em consequência disso, ocorre um aumento na flexibilidade e hidrofiliabilidade dos filmes (SHIMAZU *et al.*, 2007).

Os resultados para os ensaios de absorção de água indicaram que os tratamentos por plasma de HMDSO e He/HMDSO agiram, provavelmente, como uma barreira física em relação à absorção de água. De acordo com a literatura (GARCIA-LUIS *et al.*, 2007, MORENT *et al.*, 2009, CHOUDHURY *et al.*, 2011) os tratamentos realizados com plasma de HMDSO podem ser utilizados como camadas hidrofóbicas e também como filmes de barreira para embalagens de alimentos e farmacêutica.

5 – Conclusões

1ª PARTE

- As imagens de microscopia óptica, MEV e AFM confirmaram a obtenção de filmes de amido de milho parcialmente gelatinizados, que foram preparados pelo método de evaporação de solvente.
- Por meio das imagens de MEV e de AFM constatou-se que o tratamento realizado por plasma de He com tensão de autopolarização de -100 V por 10 min modificou a superfície do filme de amido, com o aparecimento de pequenas saliências. Já na deposição realizada sobre a superfície do filme de amido com HMDSO ocorreu o recobrimento do substrato com uma camada composta por pequenos grânulos. Além disso, constatou-se também que o tratamento combinado de He seguido por HMDSO resultou em um filme mais homogêneo e com grânulos ainda menores, comparando-se ao caso em que não foi utilizado He.
- As medidas de rugosidade indicaram que após o tratamento por plasma de He a amostra apresentou um aumento da rugosidade superficial relacionada ao efeito do *etching* provocado pelo tratamento por plasma. Entretanto, quando os filmes foram submetidos a um tratamento combinado (He/HMDSO) a rugosidade foi menor do aquela observada para filmes tratados apenas com plasma de HMDSO.
- As amostras apresentaram um comportamento hidrofóbico com valores de ângulo de contato com água acima de 100° em relação à água, após os tratamentos realizados com plasma de HMDSO e He/HMDSO, ou seja não houve diferença entre esses dois tratamentos.
- A partir das medidas de FTIR constatou-se que com o aumento do tempo de deposição e da tensão de autopolarização, ocorreu um aumento da banda de absorção ao redor de 758 cm^{-1} , que pode ter ocasionado uma maior quantidade de grupos finalizadores de cadeia (CH_3). Este fato pode estar relacionado com o aumento da rigidez e da tensão interna no filme.

2ª PARTE

- A partir das imagens de MEV foi possível constatar um efeito plastificante do glicerol nos filmes de amido de milho extrusados.
- O tratamento combinado (He/HMDSO) resultou num filme com um recobrimento mais homogêneo e com grânulos menores quando comparado com o recobrimento realizado somente com plasma de HMDSO.
- Por meio das medidas de ângulo de contato foi possível comprovar que os tratamentos realizados com plasma de HMDSO e He/HMDSO diminuíram a hidrofobicidade dos filmes de amido de milho obtidos por extrusão, onde se obteve valores de ângulo de contato com água acima de 100°.
- Os valores obtidos para a permeação ao vapor de água tanto para o filme de amido não tratado quanto para os filmes tratados por plasma foram muito semelhantes, indicando que estes filmes, após serem tratados por plasma, têm potencial para serem utilizados como embalagem para vegetais frescos, pois são permeáveis ao vapor de água.
- Os ensaios de absorção de água permitiram constatar que ocorreu uma redução significativa do teor de água absorvido para os filmes de amido de milho tratados por plasma, indicando que os tratamentos por plasma tanto de HMDSO quanto de He/HMDSO agiram, provavelmente, como uma barreira física em relação à absorção de água de aproximadamente 80%.

Conclusão Geral

O tratamento realizado com plasma de HMDSO é mais indicado para tornar a superfície hidrofóbica, agir como uma barreira física em relação à água e permitir a permeação ao vapor de água, uma vez que não houve muita diferença em relação ao tratamento combinado (He/HMDSO). Assim, utilizando somente o recobrimento feito com plasma de HMDSO, haveria uma otimização na preparação das superfícies desejadas, poupando-se tempo e energia. De uma maneira geral, o tratamento teria um menor custo, já que o He é um gás relativamente caro.

6 – Sugestões para Trabalhos Futuros

- Fazer um estudo utilizando as técnicas de Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS) para obter um melhor entendimento sobre as saliências e a possível recristalização observadas nas amostras tratadas com plasma de He e também alguns tratamentos com plasma de He/HMDSO.
- Fazer Difração de Raios-X (DRX) com o intuito de entender a microestrutura dos filmes.
- Realizar ensaios mecânicos nos filmes de amido de milho extrusado.
- Fazer o tratamento por plasma em todos os lados do filme de amido de milho extrusado ou obtido pela técnica de evaporação de solvente.
- Fazer testes de biodegradabilidade nos filmes de amido de milho extrusado.
- Realizar a extrusão de filmes de amido de milho utilizando como carga fibras lignocelulósicas e posterior tratamento por plasma.

7 – Referências Bibliográficas

AL-HASSAN, A. A., NORZIAH, M. H., 2012, “Starch-Gelatin Edible Films: Water Vapor Permeability and Mechanical Properties as Affected by Plasticizers”, *Food Hydrocolloids*, v. 26, n. 2-3, pp. 108-117.

ALVES, V. D., MALI, S., BELÉIA, A., et al., 2007, “Effect of Glycerol and Amylose Enrichment on Cassava Starch Film Properties”, *Journal of Food Engineering*, v. 78, pp. 941-946.

ASTM D1653, 2013, “Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Organic Coating Films”, ASTM International, DOI: 10.1520/D1653-13.

ASTM D570-98, 2010, “Standard Test Method for Water Absorption of Plastics”, ASTM International, DOI: 10.1520/D0570-98R10E01.

ATIKIN, N. J., ABEYSEKERA, R. M., ROBOARDS, A. W., 1998, “The Events Leading to the Formation of Ghost Remnants from the Starch Granule Surface and the Contribution of the Granule Surface to the Gelatinization Endotherm”, *Carbohydrate Polymers*, v. 36, n. 2-3, pp. 193-204.

ATWELL, W. A., HOOD, L. F., LINEBACK, D. R., et al., 1988, “The Terminology and Methodology Associated with Basic Starch Phenomena”, *Cereal Food World*, v. 33, pp. 306-311.

BASTOS, D. C., SANTOS, A E. F., SILVA, M. L. V. J., et al., 2009, “Hydrophobic Corn Starch Thermoplastic Films Produced by Plasma Treatment”, *Ultramicroscopy*, v. 109, pp. 1089-1093.

BASTOS, D. C., 2010, *Estudo da Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis de Amido de Milho Termoplástico com e sem Reforço de Fibra de Baneira através de Tratamento de Plasma de SF₆*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BASTOS, D. C., SANTOS, A E. F., FONSECA, M. D., *et al.*, 2013, “Inducing Surface Hydrophobization on Cornstarch Film by SF₆ and HMDSO Plasma Treatment”, *Carbohydrate Polymers*, v. 91, n. 2, pp. 675-681.

BENÍTEZ, F., MARTÍNEZ, E., ESTEVE, J., 2000 “Improvement of hardness in plasma polymerized hexamethyldisiloxane coatings by silica-like surface modification”, *Thin Solid Film*, v. 377-378, pp. 109-114.

BERTOLINI, A.C., 2010, “Trends in Starch Applications”. In: BERTOLINI, A.C., *Starches: Characterization, Properties, and Applications*, 1 ed, chapter 1, New York, USA, Taylor & Francis Group.

BERTUZZI, M. A., VIDAURRE CASTRO, E. F., ARMADA, M., 2007, “Water vapor permeability of edible starch based films”, *Journal of Food Engineering*, v. 80, pp. 972-978.

BIEDERMAN, H., 2004, *Plasma Polymer Filmes*. Imperial College Press, London.

BIEDERMAN, H., SLAVÍNSKÁ, D., 2000, “Plasma Polymer Films and their Future Prospects”, *Surface & Coatings Technology*, v. 125, pp. 371-376.

BOGAERTS, A, NEYTS, E., GIJBELS, R., *et al.*, 2002, “Gas Discharge Plasmas and Their Applications”, *Spectrochimica Acta Part B*, v. 57, n. 4, pp. 609-658.

CAMIRE, M. E., CAMIRE, A., KRUMHAR, K., 1990, “Chemical and Nutritional Changes in Foods During Extrusion”, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 19, n. 1, pp. 35-57.

CANEVAROLO Jr, S. V., 2007, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Artliber Editora Ltda. São Paulo, Brasil.

CAPPELLA, B., DIETLER, G., 1999, “Force-Distance Curves by Atomic Force Microscopy”, *Surface Science Reports*, v. 34, n. 1-3, pp.1-104.

CARVALHO, A. T., CARVALHO, R. A. M., SILVA, M. L. P., *et al.*, 2002, “Tratamento de Grãos por meio de Plasma a frio”, *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, n. 28, pp. 22-25.

CASTELLANOS, W. R., BUSTOS, M. F., ARÉVALO, A. J., *et al.*, 2013, “Functional Properties of Extruded and Tubular Films of Sorghum Starch-Based Glycerol and Yucca Schidigera Extract”, *Industrial Crops and Products*, v. 44, pp. 405-412.

CEREDA, M. P., 2001, *Propriedades Gerais do Amido*. Editora Fundação Cargill. São Paulo, Brasil.

CHAN, C. -M., KO, T. -M., HIRAOKA, H., 1996, “Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons”, *Surface Science Reports*, v. 24, n. 1-2, pp. 1-54.

CHAPMAN, B., 1980, *Glow Discharge Process. Sputtering and Plasma Etching*. 1^a edition. Wiley Interscience Publication, New York.

CHI, H., XU, K., XUE, D., *et al.*, 2007, “Synthesis of Dodeceny Succinic Anhydride (DDSA) Corn Starch”, *Food Research International*, v. 40, n. 2, pp. 232-238.

CHI, H., XU, K., WU, X., *et al.*, 2008, “Effect of Acetylation on the Properties of Corn Starch”, *Food Chemistry*, v. 106, n. 3, pp. 923-928.

CHOUDHURY, A.J., BARVE, S.A., CHUTIA, J., *et al.*, 2011, “RF-PACVD of Water Repellent and Protective HMDSO Coatings on Bell Metal Surfaces: Correlation between Discharge Parameters and Film Properties”, *Appl. Surf. Sci.*, v. 257, pp. 8469-8477.

CLEMENTE, A V., GLOYSTEIN, K., 2008, “Principles of Atomic Force Microscopy”. Physics of Advanced Materials Winter School, Thessaloniki, Greece, January 14-18.

DEBIAGI, F., KABAIASHI, R. K. T., NAKAZATO, G., *et al.*, 2014, “Biodegradable Active Packaging Based on Cassava Bagasse, Polyvinylalcohol and Essential Oils”, *Industrial Crops and Products*, vol. 52, pp. 664-670.

DENARDIN, C. C., SILVA, L. P., 2009, “Estrutura dos Grânulos de Amido e sua Relação com Propriedades Físico-Químicas”, *Ciência Rural*, v. 39, n. 3, pp. 945-954.

DESMET, T., BILLIET, T., BERNEEL, E., *et al.*, 2010, “Post-Plasma Grafting of AEMA as a Versatile Tool to Biofunctionalise Polyesters for Tissue Enngineering”, *Macromolecular Bioscience*, vol. 10, n.12, pp. 1484-1494.

DURÁN, N., MATTOSO, L. H. C., MORAIS, P. C., 2006, *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. Artliber Editora Ltda. São Paulo, Brasil.

ELLIS, R. P., COCHRANE, M. P., DALE, M. F. B., *et al.*, 1998, “Starch production and industrial use (Review)”, *Journal of Science Food and Agriculture*, v. 77, n. 3, 289-311.

FERRARO, J. R., NAKAMOTO, K., BROWN, C. W., 2003, *Introductory Raman Spectroscopy*. 2^a edition, Elsevier.

FERREIRA, A. A. P., YAMANAKA, H., 2006, “Microscopia de Força Atômica Aplicada em Imunoensaios”, *Quim. Nova*, v. 29, n. 1, pp. 137-142.

FONSECA F^o, H. D., 2008, *Fabricação de Nanoestruturas Semicondutoras em Defeitos Produzidos por Microscopia de Força Atômica*. Tese de D.Sc., PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

FUJIHIRA, M., AOKI, D., OKABE, Y., *et al.*, 1996, “Effect of Capillary force on Friction Force Microscopy: A Scanning Hydrophilicity Microscope”, *Chemistry Letters*, v. 25, n. 7, pp. 499-500.

GALDEANO, M. C., GROSSMANN, M. V. E., MALI, S., *et al.*, 2009, “Effects of Production Process and Plasticizers on Stability of Films and Sheets of Oat Starch”, *Materials Science and Engineering C*, v. 29, n. 2 , pp. 492-498.

GALVÃO, R. M. O., 2006, “Introdução à Física de Plasmas e suas Aplicações Tecnológicas”. http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/graduacao/pdf_g1/G1-EscolaCBPF.pdf. Acesso em: 10/02/2011.

GARCIA-LUIS A., CORENGIA P., GONZÁLEZ-SANTAMARIA D., *et al.*, 2007, “Synthesis and Characterization of Plasma-Polymerized HMDSO Films Using an Ion Gun Inverse Magnetron Source”, *Plasma Processes Polym.*, v. 4, pp. S766-S770.

GARCIA, M. A., MARTINO, M. N., ZARITZKY, N. E., 2000, “Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-Based Films and Coatings”, *Journal of Food Science*, v. 65, pp. 941-947.

GARCIA, M. A., PINOTTI, A., ZARITZKY, N. E., 2006, “Physicochemical, Water Vapor Barrier and Mechanical Properties of Corn Starch and Chitosan Composite Films”, *Starch/Stärke*, v. 58, pp. 453-463.

GARCIA, T., BITTENCOURT, E., 2010, “Plasma: tecnologia limpa”. *3rd Amazonian Green Materials Meeting*, Manaus, Amazonas, Brazil, 02-06 Agosto.

GONTARD, N., GUILBERT, S., CUQ, J. L., 1993, “Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film”, *Journal of Food Science*, v. 58, n. 1, pp. 206-211.

GONZALEZ II, E., BARANKIN, M. D., GUSCHL, P. L. *et al.*, 2008, “Remote Atmospheric-Pressure Plasma Activation of the Surfaces of Polyethylene Terephthalate and Polyethylene Naphthalate”, *Langmuir*, v. 24, n. 21, pp. 12636-12643.

GRILL, A., 1994, *Cold Plasma in Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications*. IEEE PRESS, New York.

HOWLAND, R., BENATAR, L., 2000, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park scientific Instruments.

HEGEMANN, D., BRUNNER, H., OEHR, C., 2001, "Plasma Treatment of Polymers to Generate Stable, Hydrophobic Surface", *Plasmas and Polymers*, v. 6, n. 4, pp. 221-235.

HSU, S. -H., CHEN, W. -C., 2000, "Improved Cell Adhesion by Plasma-Induced Grafting of L-Lactide onto Polyurethane Surface", *Biomaterials*, v. 21, n. 4, pp.359-367.

HULLEMAN, S. H. D., KALISVAART, M. G., JANSSEN, F. H. P., *et al.*, 1999, "Origins of B-Type Crystallinity in Glicerol-Plasticised, Compression-Moulded Potato Starches", *Carbohydrate Polymers*, v. 39, n. 4, pp. 351-360.

INAGAKI, N., 1996, *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. 1^a edition, CRC Press.

JAROWENKO, W., 1971, "Starch". In: MARK, H. F., GAYLORD, N. G. (eds.), *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (12), pp. 787-856, New York, USA, John Wiley & Sons, Inc.

JENKINS, P. J., DONALD, A. M., 1998, "Gelatinisation of Starch: A Combined SAXS/WAXS/DSC an SANS Study", *Carbohydrate Research*, v. 308, n. 1-2 , pp. 133-147.

KIM, J. J., PARK, H. H., HYUN, S. H., 2000, "The effects of Plasma Treatment on SiO₂ Aerogel film using various reactive (O₂, H₂, N₂) and Non-Reactive (He, Ar) Gases", *Thin Solid Films*, v. 377-378, pp. 525-529.

KIZIL, R., IRUDAYARAJ, J., SEETHARAMAN K., 2002, "Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, n. 14, pp. 3912-3918.

FREITAS, T. S., LEONEL, M., 2009, "Amido Resistente em Fécula de Mandioca Extrusada sob Diferentes Condições Operacionais", *Alim. Nutr.*, v. 19, n. 2, pp. 183-190.

LAJOLO, F. M., MENEZES, E. W., 2006, *Carboidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos*. São Paulo: Universidade de São Paulo, Brasil.

LII, C. Y., TSAI, M. L., TSENG, K. H., 1996, “Effect of Amylose Content on the Rheological Property of Rice Starch”, *Cereal Chem.*, v. 73, n. 4, pp. 415-420.

LIU, H., XIE, F., YU, L., *et al.*, 2009, “Thermal Processing of Starch-Based Polymers”, *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 12, pp. 1348-1368.

LOPES, O. V., ZARITZICKY, N. E., GROSSMANN, M. V. E., *et al.*, 2013, “Acetylated and native corn starch blend films produced by blown extrusion”, *Journal of Food Engineering*, v. 116, pp. 286-297.

LUZ, A. P., RIBEIRO, S., PANDOLFELLI, V. C., 2008, “Uso da Molhabilidade na investigação do Comportamento de Corrosão de Materiais Refratários”, *Cerâmica*, v. 54, n. 330, pp. 174-183.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., *et al.*, 2004, “Effects of Controlled Storage on Thermal, Mechanical and Barrier Properties of Plasticized Films from Different Starch Sources”, *Journal of Food Engineering*, v. 75, pp. 453-460.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., *et al.*, 2006, “Barrier, Mechanical and Optical Properties of Plasticized Yam Starch Films”, *Journal of Food Engineering*, v. 56, pp. 129-135.

MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., YAMASHITA, F., *et al.*, 2010, “Filmes de Amido: Produção, Propriedades e Potencial de Utilização”, *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 1, pp. 137-156.

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

MELLO, T. M. G., 2012, *Efeito do Tratamento por Plasma de Hélio na Superfície de Filmes de Amido*, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MORAES, F. S., 2008, *Investigações sobre a Adesão de Bactérias a Polímeros Tratados a Plasma*. Tese de M.Sc., UNESP, Sorocaba, SP, Brasil.

MARENGO, V. A., VERCELHEZE, A. E. S., MALI, S., 2013 “Compósitos Biodegradáveis de Amido de Mandioca e Resíduos da Agroindústria”, *Quim. Nova*, v. 36, n. 5, pp. 680-685.

MATSUDA, D. K. M., VERCELHEZE, A. E. S., CARVALHO, G. M., 2013, “Baked Foams of Cassava Starch and Organically Modified Nanoclays”, *Industrial Crops and Products*, v. 44, pp. 705-711.

MORENT, R., GEYTER, N. De, VLIERBERGHE, S. V., *et al.*, 2009, “Organic-Inorganic Behaviour of HMDSO Films Plasma-Polymerized at Atmospheric Pressure”, *Surface & Coatings Technology*, v. 203, n. 10-11, pp. 1366-1372.

NEVES, B. R. A., VILELA, J. M. C., ANDRADE, M. S., 1998, “Microscopia de Varredura por Sonda Mecânica: Uma Introdução”, *Cerâmica*, v. 44, n. 290, pp. 212-219.

OS, M. T. V., 2000, *Surface Modification by Plasma Polymerization: Film Deposition, Tailoring of Surface Properties and Biocompatibility*. Enschede, The Netherlands.

PREECHAWONG, D., PEESAN, M., SUPAPHOL, P., *et al.*, 2004, “Characterization of Starch/Poly(3-Caprolactone) Hybrid Foams”, *Polym Test*, v. 23, pp. 651-657.

PUTAUX, J. L., BÚLEON, A., CHANZY, H., 2000, “Network Formation in Dilute Amylose and Amylopectin Studied TEM”, *Macromolecules*, v. 33, n. 17, pp. 6416-6422.

REN, Y., WANG, C., QIU, Y., 2008, “Aging of Surface Properties of Ultra High Modulus Polyethylene Fibers Treated with He/O₂ Atmospheric Pressure Plasma Jet”, *Surface & Coatings Technology*, v. 202, n. 12, pp. 2670-2676.

ROSSNAGEL, S. M., CUOMO, J. J., WESTWOOD, W. D., 1990, *Handbook of Plasma Processing Technology*. Noyes Publications, Nova Jersey.

RUBENS Fº, B., MATTOSO, L. H. C., 2003, “Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica”, Comunicado Técnico 53, Embrapa, ISSN 1517-4786, São Carlos, São Paulo, Brasil.

SALOUM, S., NADDAF, M., ALKHALED, B., 2008, “Properties of Thin Films Deposited from HMDSO/O₂ Induced Remote Plasma: Effect of Oxygen Fraction”, *Vacuum*, v. 82, n. 8, pp. 742-747.

SARMADI, A. M., TING, T. H., DENES, F., 1995, “HMDSO-Plasma Modification of Polypropylene Fabrics”, *Eur. Polym. J.*, v. 31, n. 9, pp. 847-857.

SHIMAZU, A. A., MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., 2007, “Efeitos Plastificante e Antiplastificante do Glicerol e do Sorbitol em Filmes Biodegradáveis de Amido de Mandioca”, *Semina: Ciências Agrárias*, v. 28, n. 1, pp. 79-88.

SOBRAL, P. J. A., OCUNO D., 2000, “Permeabilidade ao Vapor de Água de Biofilmes a Base de Proteínas Miofibrilares de Carne”, *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 3, pp. 11-16.

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

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

STEEL, C. J., LEORO, M. G. V., SCHMIELE, M., FERREIRA, R. E., *et al.*, 2012, “Thermoplastic Extrusion in Food Processing”, *Thermoplastic Elastomers*, ISBN: 978-953-51-0346-2.

SUN, S., SUN, J., YAO, L. *et al.*, 2011, “Wettability and Sizing Property Improvement of Raw Cotton Yarns Treated with He/O₂ Atmospheric Pressure Plasma Jet”, *Applied Surface Science*, v. 257, pp. 2377-2382.

THIRÉ, R. M. S. M., 2003, *Obtenção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis a Base de Amido de Milho com Reduzida Sensibilidade à Água*. Tese de D.Sc., 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 Polymers*, v. 54, n. 2, 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 de Milho por Meio de Polimerização por Plasma”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 14, n. 1, pp. 57-62.

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

VAN SOEST, J. J. G., Vliegenthart, J. F. G., 1997, “Crystallinity in Starch Plastics: Consequences for Material Properties”, *Trends in Biotechnology*, v. 15, n. 6, pp. 208-213.

WILSON, R. A., BULLEN, H. A. 2011, “Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM). Basic Theory: Atomic Force Microscopy (AFM)”. http://asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Bullen/SPMModule_BasicTheoryAFM.pdf
Acesso em: 01/03/2011.

WOLF, F. G., SANTOS, L. O. E., PHILIPPI, P. C., 2006, “Formação e Dinâmica da Interface Líquido-Vapor simulada pelo método *Lattice-Boltzmann*”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 28, n. 2, pp. 167-175.

XIAO, X. D., QUIAN, L. M., 2000, “Investigation of Humidity-Dependent Capillary Force”, *Langmuir*, v. 16, n. 21, pp. 8153-8158.

YAN, Q., HOU, H., GUO, P., *et al.*, 2012, “Effects of Extrusion and Glycerol Content on Properties of Oxidized and Acetylated Corn Starch-Based Films”, *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n. 1, pp. 707-712.

YEW, G. H., YUSOF MOHD, A. M., ISHAK MOHD, Z. A., 2005, “Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 90, pp. 488-500.

YOUNGBLOOD, J. P., McCARTHY, T. J., 1999, “Ultrahydrophobic Polymer Surfaces Prepared by Simultaneous Ablation of Polypropylene and Sputtering of Poly(tetrafluoroethylene) Using Radio Frequency Plasma”, *Macromolecules*, v. 32, n. 20, pp. 6800-6806.

ZANETTE, S. I., 2010, *Introdução à Microscopia de Força Atômica*. Editora Livraria da Física. São Paulo, Brasil.

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, n. 2, pp. 566-571.

ZOU, J. J., LIU, C. J., ELIASSON, B., 2004, “Modification of Starch by Glow Discharge Plasma”, *Carbohydrate Polymers*, v. 55, n. 1, pp. 23-26.