



EFEITO DO TRATAMENTO POR PLASMA DE HÉLIO NA SUPERFÍCIE DE FILMES DE AMIDO

Tânia Mara Garcia de Mello

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro
Outubro de 2012

EFEITO DO TRATAMENTO POR PLASMA DE HÉLIO NA SUPERFÍCIE DE FILMES DE
AMIDO

Tânia Mara Garcia de Mello

DISSERTAÇÃO 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 MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof^a Renata Antoun Simão D.Sc.

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

Prof^a Daniele Cruz Bastos, D.Sc.

Dr^a Márcia Gomes de Oliveira D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

OUTUBRO DE 2012

Mello, Tânia Mara Garcia de

Efeito do Tratamento por Plasma de Hélio na Superfície de Filmes de Amido / Tânia Mara Garcia de Mello – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

IX, 71 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referencias Bibliográficas: p. 63-71.

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

DEDICATÓRIA

A JESUS, por me carregar no colo em todos os dias de minha vida.

A minha filha querida Caroline, razão de tudo!
Aos meus pais, Paulo e Lya pelo exemplo de força e coragem.
Ao meu marido Alexandre pelo exemplo de determinação.

A experiência dos erros é tão importante quanto a experiência dos acertos, porque vistos de um jeito certo, os erros nos preparam para nossas vitórias e conquistas futuras!!!

P^o Fábio de Melo

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora, Professora Renata Antoun Simão, pela oportunidade, disponibilidade para sempre esclarecer dúvidas, confiança, amizade, muita paciência e conforto nas horas difíceis.

A minha família que sempre me apoiou e compreendeu nos momentos de ausência.

A minha querida amiga e comadre Márcia Parente, pela força, carinho, muito incentivo e apoio para o começo de tudo!!!

A Paula Rebelo, minha amiga querida, pela amizade incondicional, horas de estudo e paciência, apoio em tudo e muito carinho.

A Professora Rossana Mara da Silva M. Thiré por toda a atenção e carinho a mim dispensado durante todo o Mestrado.

A Professora Daniele Cruz Bastos, pela atenção, elucidação de dúvidas, apoio e muito carinho.

A Dra. Márcia Gomes de Oliveira por ter aceitado tão prontamente a participar de minha banca.

Aos amigos que fiz na COPPE / PEMM nestes anos: Bianca, Elaine, Marta, Juliana, Renata Oliveira, Mônica, Felipe, Rafael, Marco Antonio, Márcia Sader, Emilena, Bárbara, Mateus, Heleno, Jackson...., enfim a todos com quem convivi durante este período.

A estrutura do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, PEMM/COPPE/UFRJ, pelos recursos para a realização desta Dissertação de Mestrado.

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

EFEITO DO TRATAMENTO POR PLASMA DE HÉLIO NA SUPERFÍCIE DE FILMES DE AMIDO

Tânia Mara Garcia de Mello

Outubro/2012

Orientador: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho objetivou compreender o processo de modificação superficial de filmes de amido através do tratamento por plasma com gás Hélio (He), variando-se a tensão de autopolarização e o tempo de tratamento.

Para tal, foram produzidos filmes de amido pela técnica de evaporação de solvente, e estes submetidos a tratamento por plasma com gás helio. Os tratamentos de superfície foram avaliados por medidas de ângulo de contato, microscopia óptica, microscopia de força atômica (AFM), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).

Os resultados mostraram que em baixas tensões de autopolarização (-30 V e -50 V) ocorre o processo de recristalização do amido tornando os filmes mais rígidos e quebradiços, absorvendo maior quantidade de água. Com o aumento da tensão de autopolarização para -100 V, os filmes tornaram-se mais densos, menos rugosos e menos hidrofílicos, o que pode ser atribuído a formação de ligações cruzadas na superfície do filme.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EFFECT OF HELIUM PLASMA TREATMENT ON THERMOPLASTICIZED STARCH SURFACES

Tânia Mara Garcia de Mello

October/2012

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The aim of this study was to understand the surface modification process of cornstarch films induced by plasma treatment in helium gas (He), varying the self bias voltage and treatment time.

For this purpose cornstarch films were produced by solvent evaporation technique and these subjected to treatment with helium gas plasma. Surface treatments were evaluated by contact angle measurements, optical microscopy, atomic force microscopy (AFM), x-ray diffraction (XRD) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

The results showed that at low self-bias voltage (- 30 V and - 50 V) the process of recrystallization of the starch takes place making the films more rigid and brittle, absorbing more water. With the increase of sel-bias voltage to – 100 V, the films became thicker, less rough and less hydrophilic, which can be attributed to crosslinking on the film surface.

SUMÁRIO

1-	INTRODUÇÃO	1
2-	REVISÃO DA LITERTURA	5
2.1-	O AMIDO	5
2.1.1-	ESTRUTURA	5
2.1.2-	PROPRIEDADES	8
2.1.3-	USO COMERCIAL	13
2.2-	O PLASMA	14
2.2.1-	TRATAMENTO POR PLASMA	14
2.2.2-	PLASMA FRIO	16
2.2.3-	MODIFICAÇÕES CAUSADAS POR PLASMA	17
2.2.4-	MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIES POR PLASMA-REVISÃO DA LITERATURA	19
2.3-	PRINCIPAIS TÉCNICAS DE ANÁLISE UTILIZADAS	22
2.3.1-	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	22
2.3.1.1-	Medidas de Adesividade e Módulo de Elasticidade por AFM	26
2.3.2-	ÂNGULO NDE CONTATO E CINÉTICA DE MOLHABILIDADE	28
3-	RESULTADOS PRELIMINARES DO LABORATÓRIO DE SUPERFÍCIES E FILMES FINOS	32
4-	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
4.1-	OBTENÇÃO DOS FILMES DE AMIDO POR EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE	34
4.2-	TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DOS FILMES POR PLASMA DE HÉLIO	35
4.3-	ÂNGULO DE CONTATO E CINÉTICA DE MOLHABILIDADE	37
4.4-	ANÁLISE MORFOLÓGICA	37
4.4.1-	MICROSCOPIA ÓPTICA	37
4.4.2-	MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	38
4.5-	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	39
4.6	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELETRONS DE RAIOS X	41

5-	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1-	OBTENÇÃO DOS FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO	42
5.2-	TRATAMENTO POR PLASMA DE HÉLIO	43
5.3 -	ÂNGULO DE CONTATO E CINÉTICA DE MOLHABILIDADE	44
5.4-	CARACTERIZAÇÃO MICROSCÓPICA	46
5.5-	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DOS MATERIAIS	55
5.6	ESPECTROSCOPIA DE FOTOELETRONS DE RAIOS X	57
5.7	MECANISMO PROPOSTO	59
7-	CONCLUSÃO	61
8-	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	62
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros termoplásticos fazem parte do cotidiano do homem moderno na forma de diversos utensílios, tais como embalagens alimentícias utensílios domésticos, na agricultura, etc. Os plásticos sintéticos são provenientes do petróleo, uma fonte não renovável com o tempo e que leva cerca de 100 anos para decompor-se no meio ambiente (ROSA *et al* 2001).

O uso indiscriminado e o descarte inadequado desses polímeros geram grandes problemas ambientais, pois estes materiais são hidrofóbicos e inertes ao ataque de microrganismos, apresentando um longo tempo de vida útil.

No Brasil, do total de plásticos rígidos e filmes flexíveis produzidos, somente 16,5% são reciclados, o que equivale a 200 mil toneladas por ano. A maior limitação para a reciclagem é a diversidade das resinas empregadas, dificultando a separação e reaproveitamento das mesmas (ABIEF, 2008)(MALI *et al* 2010).

A dificuldade de reciclagem da maioria das embalagens sintéticas disponíveis e a crescente conscientização ambiental têm incentivado pesquisas nacionais e internacionais no sentido de incrementar e/ou desenvolver materiais biodegradáveis com alta performance e de baixo custo. Esses materiais devem substituir os plásticos convencionais, atender as expectativas econômicas e de mercado e também a questão de preservação do meio ambiente (SATYANARAYANA *et al* 2009).

Polímeros biodegradáveis são polímeros cuja degradação ocorre devido à ação de microrganismos tais como bactérias, fungos e algas para gerar fragmentos de baixo peso molecular como fonte de carbono e nitrogênio para esses microrganismos (SAWADA *et al*, 1998)

A biodegradação de um polímero é um processo pelo qual microrganismos o consomem como fonte de nutrientes, em condições normais de temperatura, pressão e umidade. Os polímeros que sofrem biodegradação completa são os que são hidrolisáveis a CO₂ e H₂O em condições aeróbicas, ou a CH₄ em condições anaeróbicas (LIMA, 2004; BARDI; ROSA, 2007).

Existem muitas aplicações para os polímeros biodegradáveis, entre elas estão: liberação controlada de defensivos agrícolas, cobertura de plantações, encapsulamento de sementes, de medicamentos, vasos para plantas, e principalmente em embalagens descartáveis.

Os polímeros biodegradáveis devem atender simultaneamente às seguintes condições: ser hidrolisável, biodegradável, ter custo competitivo em relação aos polímeros sintéticos utilizados para o mesmo fim e serem produzidos pelos mesmos métodos usados para a produção de plásticos sintéticos, tais com extrusão e sopro (AVEROUS, 2004).

Existe uma grande quantidade de materiais poliméricos biodegradáveis provenientes de várias fontes. A Figura 1.1 mostra um fluxograma com a classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com a sua fonte.

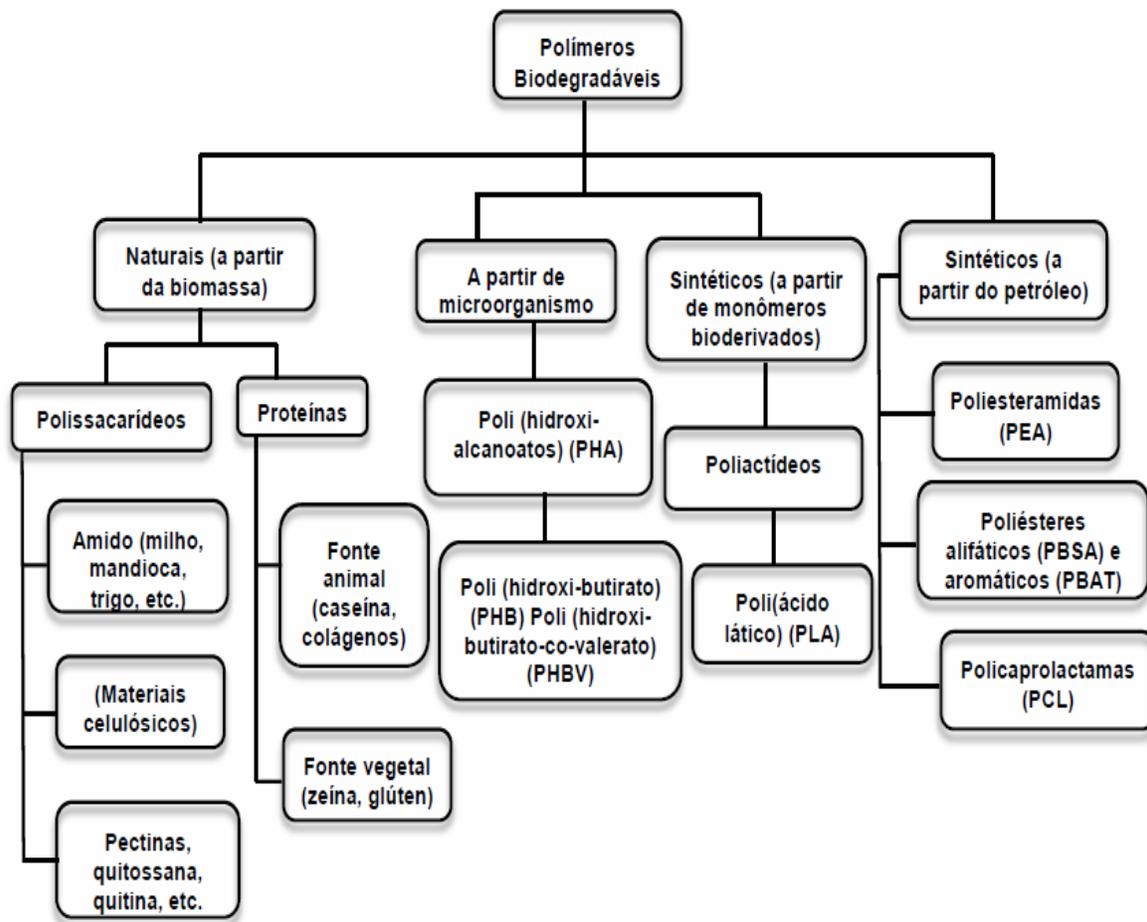


Figura 1.1 – Classificação dos polímeros biodegradáveis de acordo com a sua fonte, adaptado de AVEROUS,(2004).

Dentro desta grande variedade de materiais biodegradáveis, destaca-se o amido, para aplicações que exijam grande disponibilidade de matéria prima de baixo custo.

Com o aumento do interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente de amido na década de 1990, houve a necessidade de se conhecer algumas propriedades características do amido. Ao contrário dos polímeros sintéticos, o amido é obtido a partir de fontes renováveis, sendo biossintetizado e estocado pelas plantas na forma de grânulos de tamanhos variáveis, semicristalinos e insolúveis à temperatura ambiente que dependem da fonte (SOUZA e ANDRADE, 2000). As principais fontes comerciais do amido são: milho, batata, mandioca, cevada, aveia, trigo, arroz e sorgo.

O amido é constituído de duas macromoléculas principais: a amilopectina, que é uma molécula ramificada, e a amilose, uma molécula essencialmente linear, ambas contendo apenas moléculas de α -D-glicose, [SHOGREN 2007]. Os grânulos semicristalinos podem ser convertidos em materiais termoplásticos por métodos convencionais (evaporação do solvente, extrusão, injeção-moldagem) na presença de plastificantes tais como água e polióis de baixo peso molecular (BULÉON *et al.*, 1998; SOUZA & ANDRADE, 2000; THIRÉ, 2003).

No entanto, existem alguns fatores que limitam o uso de derivados do amido, como a hidrofiliçidade (absorção de água), o aumento da cristalinidade do tipo B com o tempo, a baixa resistência ao impacto e propriedade de barreira inferiores aos plásticos convencionais (RINDLAV-WESTLING *et al.*, 1998; HULLEMAN *et al.*, 1999, AVEROUS, 2001).

Um dos métodos para tornar hidrofóbicos filmes baseados em polímeros naturais é a aplicação de uma fina camada polimérica depositada pela polimerização por plasma utilizando hidrocarbonetos como metano como fonte de carbono ou pelo tratamento por plasma de hexafluoreto de enxofre, evitando assim que ocorra absorção de umidade (SIMÃO *et al.*, 2005a; 2005b). Os filmes de amido apresentam superfícies hidrofóbicas quando tratados por plasma frio tornando seu uso possível sem perder seu caráter biodegradável. SIMÃO *et al.*, 2005 e Bastos *et al.*, 2009 estabeleceram que plasmas contendo flúor são eficientes em transformar superfícies hidrofílicas em hidrofóbicas.

No entanto, há a necessidade de se buscar o mesmo resultado utilizando-se outros gases ambientalmente corretos, já que o hexafluoreto de enxofre (SF_6) é um

gás 23.900 vezes mais nocivo para o efeito estufa do que o dióxido de carbono (CO₂) [www.mudancasclimaticas.andi.org.br/content/gases-de-efeito-estufa-ge].

Os gases do efeito estufa (GEE) são gases integrantes da atmosfera, de origem natural ou antrópicos (produzidos pelo homem), que absorvem e reemitem radiação infravermelha para a superfície da Terra e para a atmosfera, causando o *efeito estufa*. O vapor de água (H₂O), o dióxido de carbono ou gás carbônico (CO₂), o óxido nitroso (N₂O), o metano (CH₄) e o ozônio (O₃) são os principais GEE na atmosfera. Existem também na atmosfera GEE totalmente produzidos por atividades humanas, como os halocarbonetos e outras substâncias com cloro e bromo, objeto do *Protocolo de Montreal*. O *Protocolo de Quioto* também aborda o hexafluoreto de enxofre (SF₆), além de duas famílias de gases: os hidrofluorcarbonetos (HFC) e os perfluorocarbonetos (PFC). (www.mudancasclimaticas.andi.org.br/content/gases-de-efeito-estufa-ge)

Este trabalho objetivou compreender o processo de modificação da superfície de filmes de amido através do tratamento por plasma de He utilizando-se diferentes condições de tratamento (variando-se o tempo e a tensão de autopolarização) para avaliar o desempenho destes filmes biodegradáveis, visando possível utilização do amido termoplástico para aplicações em embalagens. As características da superfície dos filmes finos tratados por plasma foram avaliadas através de medidas de ângulo de contato, microscopia óptica e microscopia de força atômica (AFM), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. O AMIDO

2.1.1. ESTRUTURA

Polissacarídeos são polímeros naturais de carboidratos, formados pela união de inúmeros monossacarídeos de fórmula estrutural $C_n(H_2O)_n$, como a glicose $C_6(H_{12}O_6)$ ligados entre si e representados pela fórmula geral $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot xH_2O$. O amido é um polissacarídeo de reserva de plantas superiores sendo uns dos polissacarídeos mais abundantes na natureza. É acumulado nas plantas devido aos resíduos de glicose formados durante a fotossíntese, podendo ser encontrado no milho, trigo, mandioca, cevada, arroz, inhame, batata e aveia (MALI *et al*, 2010).

O amido é formado por dois tipos de polímeros da glicose: a amilose (Figura 2.1) e a amilopectina (Figura 2.2), que estão na natureza em diferentes proporções em função da sua origem botânica.

A maioria dos amidos nativos como o de milho, trigo ou batata contém de 20 a 30% de amilose. Existem amidos com o conteúdo de amilopectina maiores que 99%, que são extraídos de cereais modificados (amido ceroso). Na superfície granular pode ser encontrado um pequeno teor (0,6%) de proteínas e lipídios. Há também a presença de pequenas quantidades de cálcio, magnésio, potássio e sódio (VAN SOEST *et al*, 1997).

A amilose é um polímero linear composto de unidades α (1-4) D-glicose unidas em longas cadeias predominantemente lineares e grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido (Figura 2.1).

A amilopectina é composta por ligações α (1-4) nas porções lineares, e apresenta unidades de glicose contendo um alto nível de ligações cruzadas α (1-6) entre um grupo hidroxila de uma cadeia de glicose e o carbono 6 da glicose de outra cadeia (ELLIS *et al*, 1998)(Figura 2.2).

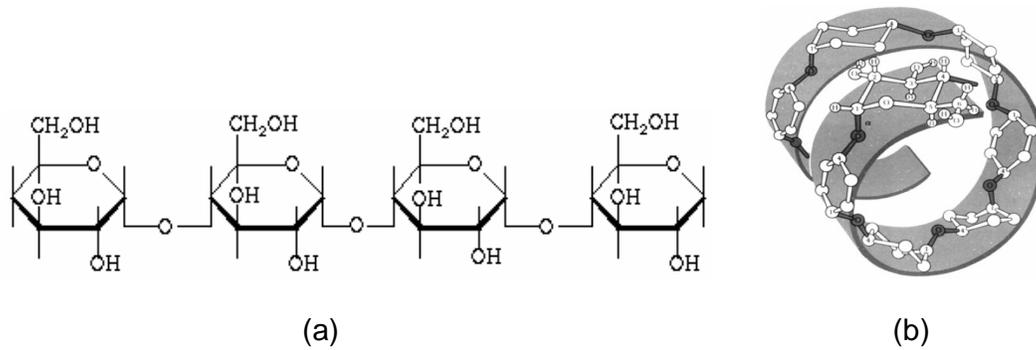


Figura 2.1 - (a) Estrutura da Amilose, (b) e sua conformação helicoidal.

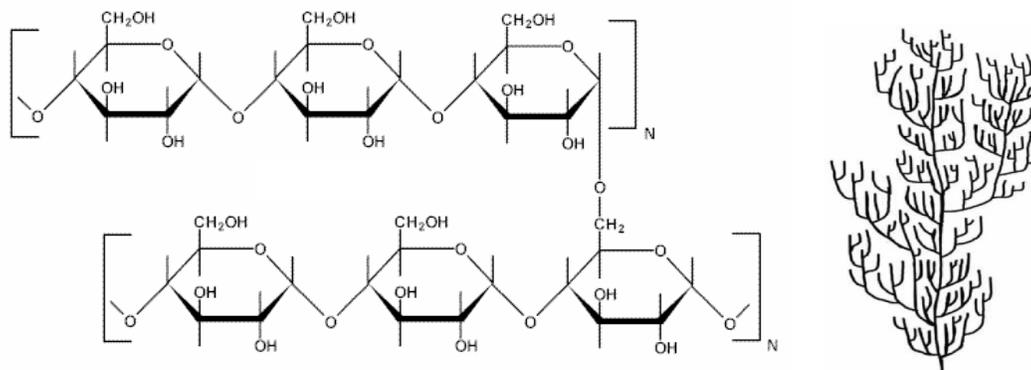


Figura 2.2 - Estrutura da amilopectina e a representação das regiões cristalinas .

A estrutura helicoidal do amido é formada pela deposição radial de seus dois componentes: a amilose e a amilopectina. Estes são depositados radialmente em torno de um ponto central chamado hilo. A deposição contínua faz crescer a estrutura e dá origem ao grânulo semicristalino (BAKER *et al*, 2001) Os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada devido ao seu caráter semicristalino. (SOUZA; ANDRADE, 2000).

A cristalinidade dos grânulos de amido é atribuída principalmente à amilopectina e não à amilose, que apesar de linear, apresenta uma conformação na forma de hélice, o que dificulta sua associação regular com outras

cadeias.(CORRADINI et al, 2005). Conforme se verifica tanto na Figura 2.1 como na Figura 2.2 a presença dos grupos hidroxila acarreta uma natureza altamente hidrofílica ao amido.

O amido nativo pode ser classificado em três tipos de estruturas cristalinas a partir das diferenças nos difratogramas de raios X: Tipo A - amido de cereais, Tipo B - amido de tubérculos e Tipo C - amido de vagens (uma mistura de A e B).

Na Figura 2.3 estão apresentados difratogramas de Raios X de amostras de amido na forma de pó. Os amidos na forma nativa apresentam padrão cristalino, com picos de difração correspondentes ao ângulo de Bragg (2θ) em 15° , 18° e 23° , os quais são característicos da cristalização do tipo A.

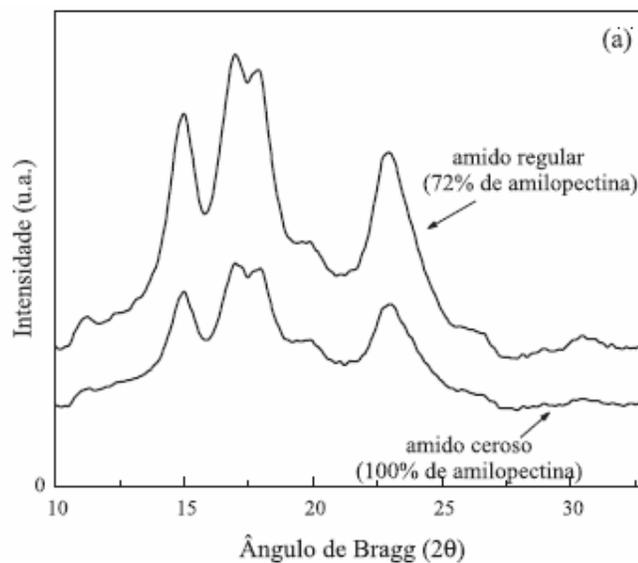


Figura 2.3- Difratograma de Raios X obtidos para amido regular(72% de amilose) e amido ceroso(100%) de amilopectina na forma nativa (CORRADINI *et al*, 2005).

O amido apresenta alta solubilidade em água, baixo módulo de elasticidade, e dificuldade em seu processamento, sendo quebradiço, portanto é necessário o uso de um plastificante para torná-lo um termoplástico apto para aplicações em engenharia.

Os plastificantes mais utilizados para esta finalidade são água, glicerol, sorbitol e outros. . (YU *et al* 2006; DUFRESNE *et al* 1998).

2.1.2. PROPRIEDADES

As principais propriedades do amido são: gelatinização, fusão, gelificação e retrogradação, as quais estão relacionadas ao processamento do amido nativo.

Para a obtenção de um material termoplástico a base de amido, sua estrutura granular semicristalina precisa ser destruída para dar origem a uma matriz polimérica homogênea e essencialmente amorfa (SOUZA; ANDRADE, 2000).

A gelatinização ocorre quando se aquece dispersões de amido acima de uma determinada temperatura chamada de temperatura de gelatinização (TG) com excesso de água, causando uma transição irreversível, com o inchamento do grão, fusão cristalina, perda da birrefringência, modificação do padrão de difração de raios X, desenvolvimento da viscosidade e solubilização do amido. A temperatura de gelatinização depende do tipo e da concentração do amido, do teor de umidade e da taxa de cisalhamento durante o aquecimento (VAN SOEST, 1996).

A gelatinização é o processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica.

A fusão acontece quando o amido é aquecido em presença de pequenas quantidades de água. Ocorre o inchamento e rompimento dos grãos, a solubilização da amilose e da amilopectina gerando uma pasta viscosa. Este processo exige temperaturas bem maiores para acontecer do que a gelatinização, (MALI *et al* 2010).

A gelificação ocorre quando após a gelatinização submete-se a pasta viscoelástica amorfa ao resfriamento e armazenamento. A turbidez aumenta, assim como a viscosidade e a rigidez, formando-se um gel opaco. A gelificação do amido acontece com a formação uma rede tridimensional intermolecular constituída por moléculas de amilose, durante o resfriamento de suspensões quentes [GIDLEY, 1989]. A estrutura tridimensional termossensível é reforçada por grânulos inchados gelatinizados, chamados fantasmas, que contêm, principalmente, amilopectina (DEREK, 1992).

Durante o estágio inicial da etapa de gelificação, no qual a amilose solubilizada é gelificada ocorre uma separação de fases, e uma cristalização mais lenta, provavelmente na fase mais rica em polímero. A resistência do gel dependerá da concentração e do tamanho das moléculas de amilose e das moléculas no interior dos fantasmas, O amido de milho forma um gel rígido. O fenômeno de gelificação ocorre com altas concentrações de amido. (VAN SOEST, 1996).

A retrogradação ou recristalização é um processo no qual, acima da temperatura de transição vítrea (T_g), o amido amorfo independente do teor de água, começa a se reassociar em um estado mais ordenado. O fenômeno da retrogradação inclui a formação de hélices simples ou duplas, gelificação, formação de entrelaçamentos e cristalização de agregados das estruturas helicoidais resultantes. Caracteriza-se a retrogradação do amido pelo aumento gradual da cristalinidade do tipo B com o tempo, causando um aumento do módulo de tração, diminuição do alongamento na ruptura do material e aumento da tensão máxima de ruptura (SHOGREN 1992; VAN SOEST *et al.*, 1996b; FORSELL *et al.*, 1999).

A retrogradação é o fenômeno mais importante que leva ao envelhecimento dos filmes de amido, tornando-os mais rígidos e quebradiços. (MALI *et al.*, 2010)

O amido não é um verdadeiro termoplástico, mas em presença de um plastificante como, por exemplo, água, glicerol ou sorbitol, em temperaturas de 90^o a 120^oC, este polímero perde sua estrutura granular semicristalina e adquire o comportamento similar ao de um termoplástico fundido, ou seja, o amido funde e escoar, permitindo seu uso em equipamentos para o processamento de plásticos sintéticos como injeção, extrusão, moldagem e sopro (LOURDIN *et al.*, 1999) Este material é denominado amido termoplástico (Termoplasticized starch - TPS), amido desestruturado ou amido plastificado (AVÉROUS, 2004)

Dependendo do tipo e das condições de processamento, da quantidade de plastificantes utilizados e das condições de armazenagem (temperatura, umidade relativa do ar, etc.), as moléculas de amilose e de amilopectina recristalizam-se em diferentes arranjos cristalinos.

Apesar de a amilose encontrar-se no estado amorfo no amido granular e a cristalinidade dos grânulos ser atribuída a amilopectina, no amido termoplástico a amilose cristaliza-se rapidamente em estruturas denominadas do tipo B e V.

A cristalinidade do tipo V é provém da formação de complexos entre a amilose e lipídios que ocorrem após a gelatinização do amido, com picos no difratograma de raios X em aproximadamente 12,6^o, 13,2^o, 19,4^o e 20,6^o (2 θ) (VAN SOEST *et al.*, 1997). Este tipo de cristalinidade é raramente detectada em grânulos nativos, embora estudos por RMN no estado sólido tenham provado a presença de complexos de lipídeos e amilose amorfa em amidos nativos de milho, arroz e aveia (BULÉON *et al.*, 1998).

A estrutura cristalina do tipo B, com pico característico em $16,8^\circ$ (2θ), é associada à cristalização da amilose devido à sua estrutura linear e a posterior cristalização da amilopectina (HULLEMAN *et al*, 1999).

A formação das estruturas cristalinas no amido termoplástico depende da razão amilose/amilopectina e das condições de armazenamento como tempo, temperatura e umidade (CORRADINI *et al*, 2005).

Nos amidos termoplásticos podemos distinguir dois tipos de cristalinidade: (VAN SOEST, 1996)

A cristalinidade residual característica dos amidos nativos, tipo A, B e C, devido à fusão incompleta do amido durante o processamento, e a cristalinidade induzida pelo processamento, relacionada à rápida recristalização da amilose em estruturas de hélices simples do tipo V_h , V_a e E_h

No caso de plásticos de amido plastificados por glicerol, os arranjos cristalinos do tipo V são formados pela cristalização da amilose em cristais de hélice simples. Esta cristalização ocorre devido à complexação com lipídeos originários do grânulo de amido ou, mais provavelmente, com o glicerol adicionado durante o processamento como plastificante. A estrutura E_h é mais estável a baixo teor de umidade e é transformada em V_h por meio da elevação do teor de água do material. A diferença entre as duas morfologias está no arranjo das hélices simples na rede cristalina (VAN SOEST *et al.*, 1996c Apud THIRÉ, 2003)

A estrutura morfológica do amido natural e do TPS pode ser visualizada na Figura 2.4. Nota-se que com o processamento ocorre destruição parcial da estrutura granular do amido e que os grãos podem ser observados circundados pela matriz contendo principalmente amilose.

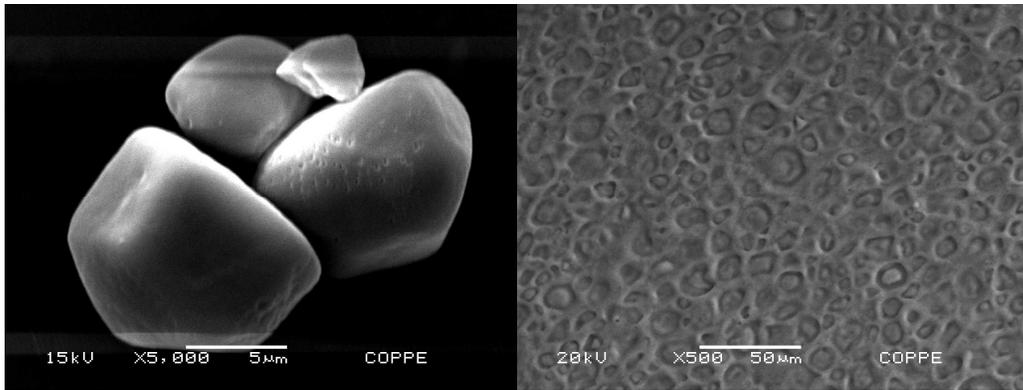


Figura 2.4 - Fotomicrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura MEV da superfície do amido granular (Bastos, 2010) (a) e do amido termoplástico obtido por evaporação do solvente (b)

A água adicionada à formulação tem duas funções: a de desestruturar o grão nativo quebrando as ligações de hidrogênio entre as cadeias e a de plastificante. É necessário além da água, adicionar-se mais um plastificante tal como um poliol, que será pouco influenciado pelas condições atmosféricas no mecanismo de sorção-desorção e que permitirá a obtenção de uma fase fundida em temperatura inferior a de degradação do amido (AVEROUS, 2002).

As propriedades dos plásticos de amido dependem do tipo e da concentração dos plastificantes utilizados, uma vez que a temperatura de transição vítrea (T_g) destes materiais é regulada pelo teor de plastificante (THIRÉ, 2003), Tabela 2.1. A temperatura de transição vítrea corresponde à faixa de temperatura em que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade suficiente para mudar seu estado de conformação passando do estado vítreo para o estado borrachoso (CANEVAROLO, 2001).

Em condições médias de umidade, o amido termoplástico apresenta baixo alongamento na ruptura (6%) e resistência mecânica elevada (40-50MPa). Estas propriedades são indicativas de material vítreo, com uma temperatura de transição vítrea (T_g) acima da temperatura ambiente. Para que esse material seja utilizado de forma mais ampla, o intervalo de temperatura correspondente ao platô borrachoso deve ser ampliado para incluir a temperatura ambiente. Tal como acontece com os polímeros sintéticos, a temperatura de transição vítrea do amido amorfo é controlada pela adição de um plastificante o qual diminui a interação entre os segmentos da cadeia e aumenta a flexibilidade do termoplástico devido às ligações de hidrogênio (LOURDIN *et al*, 1997).

Tabela 2.1 - Propriedades, formulação inicial e final de termoplásticos à base de amido de trigo com diferentes níveis de plastificação [VILPOUX e AVEROUS, 2004].

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

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

Observa-se através da Tabela 2.1 que com a adição de pequena quantidade de plastificante, o amido termoplástico apresenta um comportamento vítreo, mantendo-se rígido. Na medida em que se aumenta o teor de plastificante, as forças de interação entre as cadeias do polímero diminuem e a mobilidade das cadeias de amido aumenta, tornando o material flexível e borrachoso. Como a interação entre o amido e as moléculas do plastificante é forte, o material torna-se tenaz. Com o aumento ainda maior do teor de plastificante, o material torna-se macio devido à baixa interação entre as moléculas de amido na fase amorfa, chegando a um comportamento tipo gel (VAN SOEST & VLIEGENTHART, 1997).

No caso da utilização do glicerol como plastificante, há um aumento da tenacidade e da resistência dos filmes devido às ligações de hidrogênio com o amido.

A Figura 2.5 mostra um exemplo do efeito do glicerol e da água na temperatura de transição vítreas (Tg).

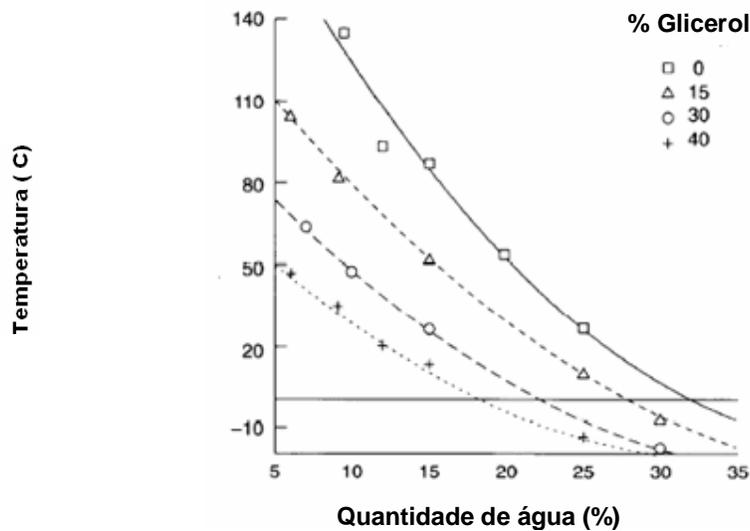


Figura 2.5 - Efeito da quantidade de água e de glicerol na Tg (adaptado de VAN SOEST, 1997)

Os filmes de amido são quebradiços quando expostos à baixa umidade relativa do ar (menor do que 20%) devido à perda de água por evaporação. Em umidades relativas do ar acima de 50%, o aumento do teor de água (plastificante) nos filmes, diminui a Tg de 140° para valores menores do que 95° fazendo com que o amido se reorganize de forma cristalina (SHOGREN, 1992 e 1993). O aumento da cristalinidade causa um aumento no módulo de Young e o decréscimo do alongamento de ruptura do material tornando os filmes frágeis e menos dúcteis (FORSSELL *et al*,1999), com a conseqüente quebra do material. Foram observadas mudanças nas propriedades mecânicas, mesmo quando o produto é estocado em condições controladas (FORSSELL *et al*,1999).

2.1.3. USO COMERCIAL

O uso de amido na produção de bioplásticos teve seu início na década de setenta (CURVELO *et al*, 2001). Entre as vantagens de seu uso, ressalta-se seu baixo custo, alta disponibilidade e renovabilidade. Além disso, é encontrado sob várias composições, dependendo da origem da matéria prima

Bioplásticos são materiais plásticos obtidos de fontes renováveis sendo biodegradáveis ou não. Os bioplásticos de amido são biodegradáveis.

Os bioplásticos de amido encontrados no mercado são produzidos principalmente através de modificações químicas do amido, tais como acetilação. São também obtidos através de blendas de amido com polímeros sintéticos, Nesta categoria estão também os resultantes da polimerização do ácido lático, isto é o ácido polilático (PLA) obtido através da fermentação do amido (VILPOUX *et* AVEROUS, 2004).

O amido em estado bruto pode ser usado como agente de preenchimento em poliolefinas, como componente em blendas poliméricas sintéticas, como por exemplo, com polietileno. De acordo com LAWTER & FISHER, (2000), o amido também foi utilizado para a obtenção de materiais para extrusão e injeção em moldes através da grafitação com monômeros vinílicos.

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

A empresa Natu-Lyne com sede em Botucatu (SP) produz atualmente embalagens comestíveis e biodegradáveis feitas à base de amido de mandioca (amido expandido) para a substituição de embalagens similares de poliestireno expandido, mais conhecido com o nome de Isopor.

Como já mencionado anteriormente, o amido é um material muito sensível a alterações de umidade e temperatura, tem baixas propriedades de barreira e apresenta um aumento da cristalinidade com o tempo, mas apesar dos problemas citados, o amido continua sendo um dos polissacarídeos mais promissores e estudados no desenvolvimento de embalagens e o grande desafio é adaptar o processo de produção às suas limitações (VILPOUX; AVEROUS, 2003) Apud [MALI *et al*, 2010].

2.2. O PLASMA

2.2.1 TRATAMENTO POR PLASMA

Como já citado anteriormente, os filmes de amido são sensíveis à umidade, ou seja, são hidrofílicos devido à presença dos grupamentos hidroxila na molécula do

polissacarídeo que ocasionam mudança na estabilidade, nas propriedades mecânicas e de barreira. Uma alternativa para superar isso foi submeter a superfície dos filmes a aplicação de uma fina camada protetora, depositada por meio de polimerização por plasma. A deposição do filme fino por meio de plasma apresenta muitas vantagens em relação às técnicas de recobrimento convencionais. O processo pode ocorrer numa única etapa reacional, na qual se obtém uma boa adesão entre o filme e o substrato. A deposição do filme é uniforme em toda a superfície e não gera resíduo. Em um recobrimento com carbono amorfo (a-C:H), observa-se uma melhora nas propriedades de superfície tais como micro-dureza, índice de refração óptico e resistência à água (YASUDA, 1981; SARMADI *et al.*, 1995; ZANINI *et al.*, 2008).

Para que uma superfície seja funcionalizada, ou ativada, são necessários processos de reestruturação química que podem ser obtidos via úmida convencional através de reações com compostos ácidos ou alcalinos (CARVALHO *et al.*, 2002), ou por uso de tecnologia de plasma frio (BIEDERMAN, 2004). Ambos os processos promovem a quebra de cadeias superficiais ou a inclusão de novos grupos funcionais a essas cadeias.

Apesar dos tratamentos via química úmida serem relativamente simples e operarem satisfatoriamente em alguns casos, a funcionalização nem sempre permite um controle da intensidade e da eficiência das reações que ocorrem sobre as superfícies sólidas. Uma alternativa aos tratamentos químicos é o processo de implantação de radicais ou alterações superficiais por bombardeamento via plasma frio (ASSIS e MARTIN, 2001).

O plasma pode ser definido como um gás contendo espécies ionizadas e espécies neutras, ou seja, plasma é um gás ionizado. É o quarto estado da matéria constituindo mais de 90% da matéria visível no universo. É constituído de espécies neutras, incluindo elétrons, íons positivos e negativos, radicais, átomos e moléculas. O plasma é gerado aplicando-se energia a um gás para produzir-se espécies ionizadas. Esta energia pode ser térmica, gerada por corrente elétrica (plasma em alta temperatura) ou por radiação eletromagnética (plasma frio). (TENDERO *et al.*, 2005).

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

A energia é transferida aos elétrons que irão colidir com as moléculas do gás, iniciando um processo de fragmentação molecular e gerando uma nuvem uniforme de

espécies no estado ionizado. Essas espécies são aceleradas em função da polaridade dos eletrodos, bombardeando a superfície de interesse. Devido à diferença de mobilidade dos elétrons e dos íons no plasma, uma tensão de autopolarização negativa é desenvolvida no eletrodo onde o potencial é aplicado. Este eletrodo é denominado catodo.

Considerando a pressão atmosférica e a temperatura de aproximadamente 5000 K, a matéria apresenta-se somente no estado gasoso. Acima de 10000 K os íons tornam-se os principais constituintes da matéria e, sob as condições de pressão atmosférica e de temperaturas ainda mais elevadas, a matéria é considerada com “estado de plasma” (DENES e MANOLACHE, 2004).

Os plasmas podem ser classificados em quatro categorias diferentes: (BOGAERSTS *et al*, 2002).

1. Plasma ETC (em equilíbrio termodinâmico completo) – Plasma onde as temperaturas de todas as espécies (elétrons, íons e neutrons) é a mesma. Para que esses plasmas se formem, é necessário altas temperaturas,
2. Plasma NET (não equilíbrio térmico) – Plasma onde a temperatura das espécies não é a mesma. Os elétrons têm temperaturas mais altas do que as partículas mais pesadas (íons, átomos e moléculas).
3. Plasma ETL (em equilíbrio termodinâmico local) – Plasma onde a temperatura de todas as espécies são as mesmas em determinadas áreas do plasma. São usados em aplicações onde é necessário calor, como solda e corte.
4. Plasma sem ETL (sem equilíbrio termodinâmico local) – Plasmas frios. São usados em aplicações onde o calor não é desejável, como por exemplo: deposição de filmes finos e *etching*.

2.2.2 PLASMA FRIO

É o plasma sem equilíbrio termodinâmico local (sem ETL). Este tipo de plasma é criado por uma descarga elétrica luminescente onde a temperatura dos elétrons é bastante elevada, enquanto que as demais espécies atômicas e moleculares do plasma e o substrato sólido permanecem a uma temperatura próxima à ambiente, aproximadamente 300 K ou 0,025 eV (WERTHEIMER *et al.*, 1996; DENES *et al.*, 1997)

A técnica do plasma frio é comumente utilizada para a modificação de substâncias orgânicas e materiais termosensíveis, já que elevados níveis de energia causam decomposição desses materiais. Neste caso, o elétron ao entrar no campo magnético recebe energia suficiente para remover elétron do próximo átomo ou molécula, resultando numa corrente de gás ionizado. Quando essas espécies interagem entre si, o plasma é iniciado (BRYJAK, 2010).

Paralelamente a todos os processos de polimerização clássica, a técnica de plasma frio apresenta hoje uma crescente utilização devido ao aumento da demanda das indústrias por processos mais rentáveis e ambientalmente limpos (HOCHART *et al.*, 2000).

O plasma frio tem sido amplamente utilizado devido à liberdade oferecida pelo seu estado de não equilíbrio. Essa variedade de condições químicas de não equilíbrio é possível, já que alguns parâmetros externos podem ser facilmente modificados, tais como:

- O gás introduzido, o qual define as diferentes espécies no plasma: elétrons, átomos, moléculas, íons, radicais e clusters,
- A pressão, (variando de 0,1 Pa à pressão atmosférica),
- A estrutura do campo eletromagnético (para acelerar, aquecer e comprimir as partículas),
- A configuração da descarga, isto é, com ou sem eletrodos.

2.2.3 MODIFICAÇÕES CAUSADAS POR PLASMA

As tecnologias para modificação de superfícies por plasma são agrupadas em três categorias: (FAVIA, DAGOSTINO, 1998).

1 - PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

Os plasmas são gerados a partir de vapores de compostos orgânicos puros ou misturados a outros gases. O impacto de elétrons energéticos com moléculas dos gases resulta na formação de átomos e moléculas em estado neutro, ionizado e excitado, radicais livres, etc. A recombinação destes fragmentos dá origem a um filme

fino (100 a 10000 Å) que se deposita sobre as superfícies próximas ou em contato com o plasma.

2 - Tratamento por Plasma

Este processo é utilizado com o intuito de modificar materiais através da inserção (*grafting*) de grupos funcionais na superfície.

Para esta finalidade são utilizados gases não polimerizáveis, isto é, que não resultam na deposição de filmes, como o O_2 , N_2 , NH_3 , CO_2 , SF_6 e também gases nobres como Ar e He.

3 - Plasmas empregados para a remoção de material

A remoção pode acontecer por dois mecanismos: *Etching* e *Sputtering*. No Plasma *Etching*, a remoção de material ocorre através de reações químicas envolvendo espécies reativas geradas no plasma e espécies da superfície do material e que resultam na formação de produtos voláteis. Por outro lado, o *Sputtering* ocorre quando átomos energéticos do plasma colidem com átomos da superfície do filme, transferindo energia suficiente para remover espécies do sólido. Geralmente, elementos químicos não reativos contribuem mais efetivamente para o *sputtering* devido à maior transferência de momento e por não se incorporarem ao material depositado.

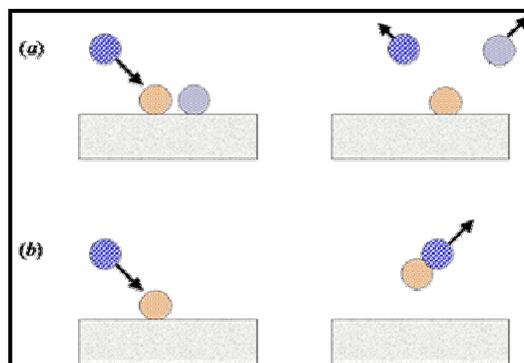


Figura 2.6 - Representação esquemática dos processos de (a) *etching* e (b) *sputtering*.

2.2.4 MODIFICAÇÕES DE SUPERFÍCIES POR PLASMA – REVISÃO DA LITERATURA

JOHANSSON (1997) utilizou a tecnologia de deposição de filmes finos por plasma frio de organo-silícios para recobrir filmes biodegradáveis à base de PLA (ácido polilático), de amido (Master-Bi®), filmes de amido de batata plastificados ou não com glicerol e filmes de amilose plastificados com glicerol no intuito de melhorar suas propriedades de barreira contra vapor de água e gases. O recobrimento dos filmes foi feito por 1 min com potência variando de 70 W a 150 W. Misturas de hexametil-dissiloxano e oxigênio em diversas proporções foram utilizadas como gases precursores. Observou-se que recobrimentos com 200-500 Å (ângstroms) de espessura foram suficientes para obtenção de excelentes propriedades de barreira a vapores e ao oxigênio em filmes de poli(ácido lático) e amido. O ângulo de contato medido foi de 95°. No entanto, nas condições de deposição utilizadas, os filmes de amido puro e de amilose não foram substratos adequados para o recobrimento, uma vez que não foi observada nenhuma melhoria nas propriedades de barreira após o processo de deposição. Em alguns casos, a taxa de transmissão de vapor de água aumentou após o recobrimento.

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

HOCHARDT *et al.* (2000), aplicaram plasma de microondas de argônio para a polimerização e copolimerização de metacrilatos submetendo filmes de monômeros a este tratamento. Observou-se que é possível produzir filmes de diferentes espessuras, mesmo na presença de um estabilizador.

RANGEL *et al.* (2002), investigaram o efeito da implantação de íons bombardeados com gás hélio nas propriedades de filmes polimerizados por plasma de acetileno-argônio e concluíram que filmes inicialmente isolantes, tornaram-se condutores de eletricidade, tiveram sua dureza aumentada, tornando-se mais duros que o aço, devido ao grande aumento das ligações cruzadas e à formação de ligações covalentes tridimensionais.

THIRÉ *et al.* (2004) recobriram filmes de amido termoplástico com uma fina camada protetora polimérica gerada por tecnologia de plasma frio. Os monômeros

utilizados para polimerização foram 1-buteno e 1,3-butadieno. Os filmes recobertos apresentaram uma redução de até 80% na absorção de água e aumento do ângulo de contato em relação à água, mostrando uma redução significativa na natureza hidrofílica dos filmes.

CHAIVAN *et al* (2005) trataram seda tailandesa com plasma de SF₆ (50W; 3-5 Torr; 3 minutos) para melhorar o seu caráter hidrofóbico. Notaram que mesmo após trinta dias do tratamento a seda ainda apresentava o mesmo caráter hidrofóbico, comprovado pelo aumento do ângulo de contato.

RUIZ *et al*, (2007) combinaram plasma etching e polimerização por plasma para preparar superfícies rugosas com caráter hidrofílico ou hidrofóbico. O primeiro passo deste processo foi a utilização de plasma de SF₆ para produzir superfícies com diferentes graus de rugosidade através do processo de etching em substrato de silício. A análise por XPS mostrou que o processo acima criou uma grande quantidade de ligações C-F, o que melhorou consideravelmente a rugosidade da superfície, aumentando o ângulo de contato. Numa segunda etapa utilizou-se a técnica de PECVD para o recobrimento com uma camada de filme fino hidrofílico de CF₃, e para a obtenção de caráter hidrofóbico, utilizou-se PAA (ácido poliacrílico).

ACHETE *et a* (2007) utilizaram XPS e AFM para investigar modificações na superfície de substratos de silício e de membranas de poliuretano quando tratadas por plasma de ácido acrílico. O uso de plasma de baixa potencia em ambos os substratos levou à formação de um filme polimérico fino (220 nm de espessura), quimicamente semelhante a um filme de ácido poliacrílico. Quando utilizaram plasma de 30 W de potência ou mais, observou-se sputtering do substrato de silício e a funcionalização da superfície das membranas de poliuretano com alto teor de carbono e grupamentos C=O.

De acordo com KATSIKOIANNI *et al*,(2008), o bombardeio de gás hélio em superfícies de PET causa uma depleção de hidrogênio, incremento na insaturação da cadeia, e a criação de ligações cruzadas.

CHIEN *et al* (2008) manipularam a superfície de politetrafluor etileno expandido (e-PTFE) com plasma de argônio (Ar) e de oxigênio (O₂) com o objetivo de torná-la hidrofóbica ou hidrofílica. Após tratamento com Ar utilizando-se baixa potência (< 200 W) a superfície mostrou características hidrofílicas, pois o bombardeamento com íons de baixa energia favoreceu a produção de radicais livres que em contato com o ar tornaram a superfície hidrofílica. O tratamento com plasma de oxigênio utilizando-se alta potência (> 400 W) tornou a superfície super hidrofóbica, o que pode ser atribuído

ao efeito de folha de lótus induzido pela formação de uma estrutura superficial em forma de agulhas devido ao bombardeamento com íons de alta energia.

REN *et al* (2008), trataram fibras de polietileno por plasma de He com o intuito de modificar a molhabilidade da superfície e verificaram um aumento da rugosidade da superfície destas fibras devido ao efeito de *etching* na superfície da amostra, quebrando ligações primárias e induzindo a formação de ligações cruzadas (reticulação) na superfície do filme, o que restringe a mobilidade das cadeias inibindo a recuperação da hidrofobicidade após tratamento por plasma.

CHAIWONG *et al* (2010) utilizaram plasma de SF₆ para aumentar a hidrofobicidade e as propriedades de barreira em filme de ácido polilático (PLA). A melhora na hidrofobicidade do filme de PLA foi alcançada pela incorporação de grupos funcionais fluorados na superfície do filme.

SLEPICA *et al*, (2010) utilizaram plasma de Argônio para modificar a molhabilidade de superfícies de polipropileno e observaram que após o tratamento por plasma apareceram na superfície do polímero estruturas granulares que se tornaram mais visíveis com o aumento da tensão de autopolarização.

SETSUHARA *et al* (2010), investigaram as interações plasma-polímero de filmes de PET (politereftalato de etileno) expostos a plasma de argônio utilizando AFM (Microscopia de Força Atômica), a qual mostrou um aumento significativo na rugosidade superficial do material.

SUN *et al*, (2010), estudaram a melhoria das propriedades de molhabilidade e dimensionamento de fios de algodão bruto através do tratamento com plasma de Hélio e Oxigênio à pressão atmosférica, e concluíram através de medidas de ângulo de contato, que este tratamento pode diminuir o tempo de absorção de água pelo algodão de algumas horas para 0,8 s, e que mesmo após 24 h o tratamento continua efetivo.

MORENT *et al* (2011), fizeram uma revisão sobre a modificação superficial causada por plasma em polímeros biodegradáveis e mostraram que plasmas de He e de Ar levam à criação de radicais livres que podem ser usados para a formação de ligações cruzadas ou grafitação de grupos que contém oxigênio através da exposição da superfície ao oxigênio ou ao ar.

2.3. PRINCIPAIS TÉCNICAS DE ANÁLISE UTILIZADAS

A seguir são apresentadas duas das principais técnicas utilizadas para caracterização dos filmes de amido termoplástico, antes e após o tratamento por plasma de Hélio.

2.3.1. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

A microscopia de força atômica (AFM) é utilizada para observação topográfica, análise de contraste de fase e características eletrônicas com resolução em escala atômica. Seu princípio de operação baseia-se na varredura da superfície da amostra por uma ponta fina (agulha) com comprimento entre 100 e 200 μ m, e geralmente com menos de vinte nanômetros de diâmetro, integrada a um cantilever flexível (constante de mola de 0,01N/m a 40 N/m em geral).

A sonda (ponteira mais cantilever) é o componente básico do AFM, alcançando uma resolução até nível atômico. A força medida entre os átomos da extremidade da agulha e os átomos da superfície da amostra (força de interação), faz com que o cantilever se deforme, aproximando-se ou afastando-se e essa deflexão é proporcional à força de interação.

Para varrer a amostra de forma a se obter uma imagem, utiliza-se um sistema de posicionamento que funciona com cerâmicas piezoelétricas, as quais convertem energia elétrica em mecânica, capazes de realizar movimentos nas três direções (x, y e z) com precisão de ângstroms (FERREIRA *et al*, 2006).

Durante essa varredura é utilizado um sistema de alinhamento onde um feixe de laser incide sobre o cantilever, sendo então refletido por um sensor, de quatro quadrantes, que fornece informação de posição para o sistema de alimentação e controle. Este corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra durante a varredura e permitir a obtenção da imagem

A figura 2.7 mostra um esquema de funcionamento do Microscópio de Força Atômica.

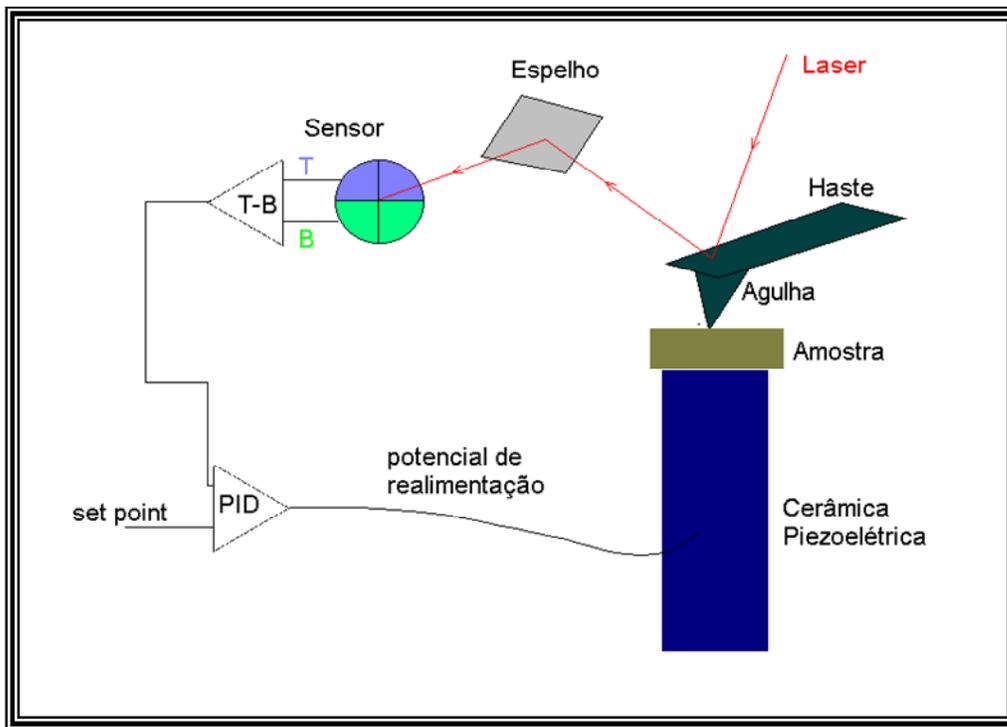


Figura 2.7 - Princípio de funcionamento do AFM (SIMÃO, notas de aula).

As forças mais comumente associadas com o AFM na deflexão do cantilever são: forças de atração de Van der Waals e forças de repulsão de Pauli.

A técnica de AFM pode ser operada em três modos dependendo das características da amostra: contato (região de forças repulsivas), contato intermitente (“*tapping*”) (região de forças atrativas e repulsivas) e não contato (região de forças atrativas) (Figuras 2.8 e 2.9)(FERREIRA *et al*, 2006).

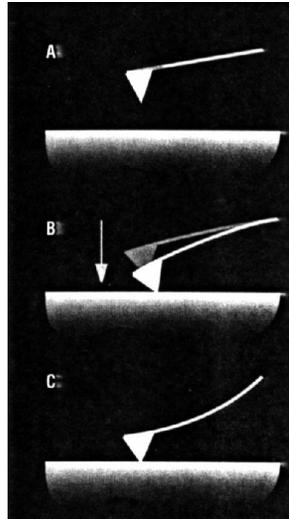


Figura 2.8-Representação esquemática dos modos de operação em AFM:(A) não-contato, (B) contato intermitente e (C) contato (HERMANN *et al*,1997).

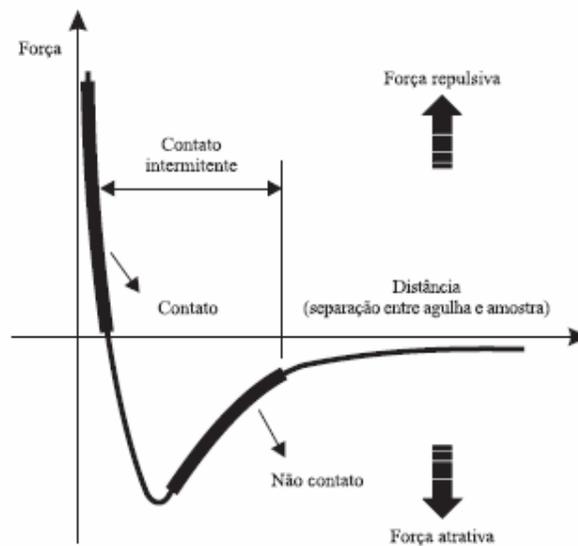


Figura 2.9-Curva de Força por Distância (HERMANN *et al*,1997)

No modo contato, a força de repulsão entre a agulha e a amostra é da ordem de 10^{-6} a 10^{-9} N e o cantilever é mantido à poucos angstroms da superfície da amostra.

Neste modo de operação a ponta faz um leve “contato físico” com a amostra produzindo imagens com alta resolução, mas a compressão e as forças geradas entre a ponta e a superfície podem causar danos à amostra. Esta forma de obtenção de imagens é mais indicada para amostras rígidas onde a varredura da agulha do cantilever (haste) não danifica a amostra (MEYER,1992).

No modo contato intermitente a haste oscila próximo a sua frequência de ressonância, o sinal obtido a partir do foto-detector mede a amplitude de oscilação, que deve ser mantida constante. Neste caso a ponta toca suavemente a superfície da amostra e virtualmente elimina a força de atrito presente no modo contato. Esta técnica vem sendo aplicada em alguns tipos de amostra como polímeros e materiais biológicos, pois elimina a influência das forças laterais capazes de danificar ou deformar a amostra.

Dependendo do modo de operação selecionado, do tipo de amostra e tipo de sonda, o AFM é capaz de obter informação visual sobre as diferentes fases presentes na superfície, realizar medidas de adesividade, força de atrito, força elétrica, força magnética, acompanhar fenômenos em tempo real, entre outras.

Utiliza-se a Lei de Hooke para calcular a deflexão da haste:

$$F=-k.x \quad (\text{Equação 2.1})$$

Onde:

F -= Força

k – constante de elasticidade da mola.

x – deslocamento da haste.

A escolha das hastes a serem utilizadas na análise por AFM está diretamente relacionada com o tipo de amostra, e com o modo de interação com o que se deseja analisar na mesma.

A haste tem propriedades importantes como a constante de elasticidade da mola e sua frequência de ressonância. A constante da mola determina a força entre a ponteira e a amostra quando estão próximas.

A microscopia de força atômica (AFM -“atomic force microscopy”) tem sido utilizada largamente no estudo de polímeros (HERMANN *et al* (1997), e JOHANSSON (1999)), devido a sua capacidade de fornecer informações que não eram passíveis de

se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura. Por conseguir obter imagens de superfície de materiais sob as mais variadas condições (ar, vácuo e em meio líquido) tornou-se um dos equipamentos mais completos para estudo de materiais em micro e nano escala. As principais vantagens do AFM, quando comparado às microscopias eletrônicas de varredura e eletrônica de transmissão para a análise morfológica e estrutural de materiais, em geral, são: maior resolução, formação de imagem em 3 dimensões, não existir necessidade de recobrimento condutivo, dispensar o uso de vácuo, não requerer métodos específicos de preparação da amostra, permitir a quantificação direta da rugosidade da amostra, permitir a medida da espessura de filmes ultra-finos sobre substratos, pode diferenciar fases com diferentes viscoelasticidades, permite a medida de propriedades mecânicas do material analisado em escala nanométrica, analisar de amostras imersas em meio líquido e menor custo do que os microscópios eletrônicos, (BERNARDES, 2003).

Dentre as aplicações de AFM para o estudo de polímeros se destacam: morfologia da superfície, nanoestrutura, empacotamento e conformação das cadeias, distribuição de fases por topografia ou por diferença em módulo de elasticidade, porosidade e rugosidade entre outras (HERMANN *et al*, 1997).

Neste trabalho, o AFM foi utilizado para avaliar a superfície dos filmes de amido, medir forças de adesividade e a constante elástica superficial após o tratamento por plasma de hélio.

2.3.1.1. MEDIDAS DE ADESIVIDADE E MÓDULO DE ELASTICIDADE POR AFM

As interações entre a ponteira e a superfície da amostra são medidas em função da distância através de curvas de força por distância. Neste tipo de análise a agulha é aproximada da amostra e as forças atrativas e repulsivas se referem à interação entre os átomos da ponteira e os da amostra.

A Figura 2.10 apresenta a deflexão ideal da haste em função da sua posição vertical.

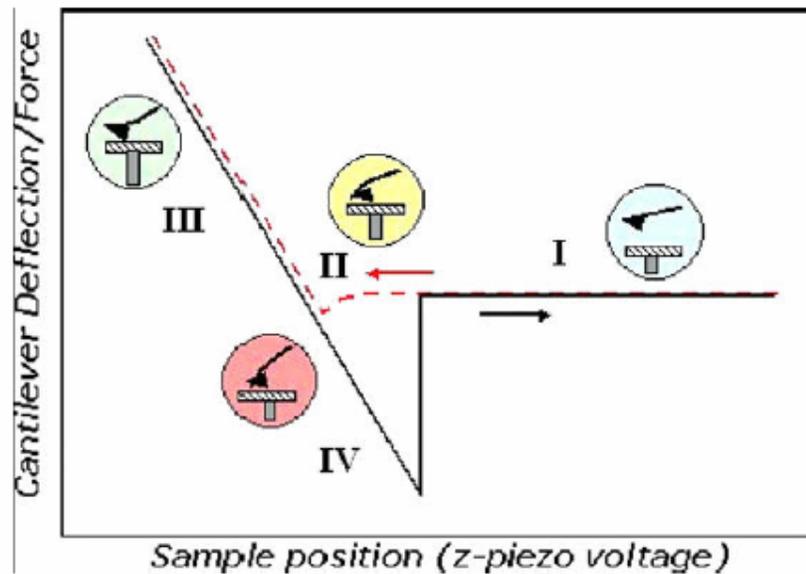


Figura 2.10-Deflexão ideal da haste em função de sua posição vertical.
(CLEMENTE *et al*, 2008)

No trecho I, a ponteira se aproxima da amostra e não há contato, não há nenhuma informação, já que não há forças atrativas ou repulsivas de longo alcance.

No trecho II, ocorre o “mergulho ao contato”, resultante da atração sentida pela haste devido a forças capilares, cargas elétricas e forças de Van der Waals.

O trecho III (vermelho) registra a resposta do sensor que mede a deformação da haste e da amostra em função do deslocamento da haste. A amostra está se deformando em resposta à força da haste e sua inclinação pode ser utilizada para obter informação sobre o módulo de elasticidade da superfície em estudo.

O trecho III (preto) registra o movimento da haste enquanto ela é afastada da amostra.

O trecho IV mostra as forças de adesão. A ponteira fica aderida à superfície até que a força de restauração da mola se iguale a força de adesão. O salto da haste para fora da amostra ocorre quando a força adesiva é inferior à força exercida pela haste. A força no vértice inferior do trecho IV é a força de adesão total entre a ponteira e a amostra. Esta é a chave para a informação necessária a estudos de adesão. Se a interação de adesão é viscosa, a ponteira não consegue deixar a superfície abruptamente e, portanto, irá produzir uma resposta mais gradual e arredondada

Através da curva de força por distância por microscopia de força atômica é possível medir a adesividade (trecho IV) e o módulo elástico superficial (trecho II).

As superfícies hidrofílicas estão cobertas com uma fina camada de água em condições ambientes. Essas camadas unem a agulha e a amostra quando estão próximas resultando numa forte adesão. O menisco de água é formado por contaminantes do ar ambiente e/ou da fina camada de contaminação da superfície da amostra produzidos durante a sua preparação (ZANETE, 2006) e pela umidade relativa, pois a largura do menisco é proporcional à umidade relativa e a geometria da agulha usada. Estudos mostram que o menisco está presente mesmo quando a umidade relativa é de 0%. Quando a umidade relativa é maior que 45% a agulha também é recoberta por uma fina camada de água. O menisco faz com que se origine uma força adesiva intensa (força de capilaridade) que “cola” efetivamente o sistema sonda/superfície (MORRIS *et al.* 2001). Assim, esta propriedade pode ser avaliada através da obtenção de curvas de força por distância.

2.3.2. ÂNGULO DE CONTATO E CINÉTICA DE MOLHABILIDADE

O ângulo de contato é a medida através da qual se determina a hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade de uma superfície. Ele é medido quando se deseja caracterizar o comportamento cinético, em média, da molhabilidade de um material a nível macroscópico (KARBOWIAK *et al.*, 2006). A molhabilidade é a tendência de um líquido espalhar-se sobre uma superfície e é medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície.

Quando uma gota líquida está sobre uma superfície sólida, existem três fases de contato dando origem as interfaces sólido-líquido (SL), líquido-vapor (LV) e a interface sólido-vapor (SV). Em cada uma destas interfaces existirá uma energia de interface γ_{SL} referente à interface sólido-líquido, γ_{LV} para a interface líquido-vapor e γ_{SV} para a interface sólido-vapor.

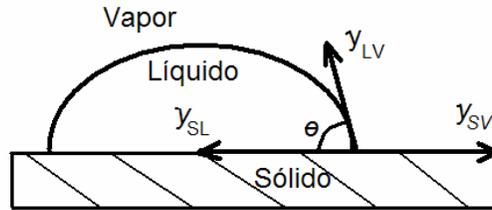


Figura 2.11 - Ângulo de contato da gota de um líquido na superfície sólida e representação das tensões superficiais nas três fases do ponto de contato (LUZ *et al*, 2008).

O equilíbrio de um sistema líquido-sólido é definido a partir de uma gota numa superfície plana e sólida conforme a Figura 2.11. A Equação de *Young* relaciona a tensão superficial do material no ponto de contato entre as três fases (γ) e o ângulo de contato do equilíbrio (θ):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (\text{Equação 2.1})$$

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

Essa gota pode tender a se espalhar pela superfície que está em contato ou pode tender a minimizar essa área de contato. O que vai reger este comportamento será o resultado das forças intermoleculares que se estabelecem entre as fases. Se as forças de adesão prevalecem, a gota tende a se espalhar pela superfície. No entanto, se as forças que prevalecem forem as de coesão, a gota tende a não se espalhar pela superfície. Calculando-se a energia livre de Gibbs (G) para cada interface, tomando a variação (ΔG),

$$G_1 = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \quad (\text{Equação 2.2})$$

$$G_2 = \gamma_{SV} \quad (\text{Equação 2.3})$$

$$\Delta G = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad (\text{Equação 2.4})$$

De acordo com o princípio da minimização da energia, o líquido vai se espalhar pela superfície do sólido quando a energia da interface sólido-vapor (γ_{SV}) for superior a

somas das energias de interface sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-vapor (γ_{LV}), ou seja, $\gamma_{SV} > (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$. Se $\gamma_{SV} < (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$, o líquido não se espalha.

A expressão da variação da energia livre de Gibbs para uma gota sobre uma superfície sólida pode ser escrita como:

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos \theta_c - 1) \quad (\text{Equação 2.5})$$

Onde θ_c é ângulo de contato, definido entre a superfície sólida e o plano tangencial a superfície líquida, medido através do líquido. Se o ângulo esta entre $0^\circ < \theta_c < 90^\circ$, o líquido tem a tendência de molhar a superfície, e a mesma é denominada hidrofílica. É considerada superhidrofílica quando este ângulo é menor do que 5° e, quando o ângulo de contato é maior que 90° , dizemos então que a superfície é hidrofóbica e se torna superhidrofóbica quando este ângulo é maior do que 150° . Quando $\theta = 0^\circ$, o ângulo de contato é nulo então o líquido se espalha facilmente molhando toda a superfície. (CASSIE *et al.*,1954)

Deste modo, a molhabilidade é característica das propriedades de uma superfície e é medida como o ângulo de contato, já que está associada à interação entre um material na fase líquida e a superfície de um material na fase sólida. Essa interação pode acarretar no escoamento do líquido sob a forma de gota sobre a superfície, no espalhamento deste sobre a superfície ou na penetração do líquido nos poros do sólido (JOHNSON & DETTRE,1993).

A Figura 2.12 ilustra uma gota de água em superfície hidrofóbica (a) e em superfície hidrofílica (b).



Figura 2.12 - Gota de água em superfície hidrofóbica e em superfície hidrofílica (SANTOS *et al.*, 2011).

A molhabilidade dos polímeros é determinada por vários parâmetros, dentre os quais se destaca a combinação entre rugosidade e as propriedades químicas da superfície as quais regulam a energia de superficial (TSOUGENI *et al*, 2007).

ELIAS e COUTINHO, (2009), observaram uma tendência na redução da molhabilidade com o aumento da rugosidade em implantes dentários que possuem superfícies anodizadas com cálcio e fósforo, onde a topografia se mostrou bastante heterogênea, composta de picos e vales.

A topografia de uma superfície constitui a rugosidade da mesma, o que influi de modo direto na molhabilidade. De acordo com este conceito, Cassie e Wenzel modificaram a equação de Young (Equação 2.1) resultando nos modelos de Wenzel e Cassie.

O modelo de Wenzel assume que o líquido está em contato com toda a superfície enquanto que o modelo de Cassie considera que o líquido só está em contato com o topo da superfície rugosa. (CASSIE & BAXTER, 1954).

Na natureza existem vários exemplos de superfícies superhidrofóbicas, dentre eles o mais popular é o da folha de lótus (Figura 2.13). Suas características principais são: elevada rugosidade e baixa energia de superfície (FENG *et al*, 2002).



Figura 2.13 - Hidrofobicidade da superfície de uma folha de lótus

<http://info.abril.com.br/noticias/ciencia/lotus-inspira-cobertura-anti-poeira-da-nasa-23092009-29.shl>

Para se avaliar a influência do tratamento por plasma sobre a superfície dos filmes de amido, o ângulo de contato com a água é medido, em temperatura ambiente e são obtidas medidas em três regiões diferentes da amostra.

Os ângulos de contato são calculados automaticamente por meio do software do equipamento.

3. RESULTADOS PRELIMINARES DO LABORATÓRIO DE SUPERFÍCIES E FILMES FINOS DO PEMM/COPPE UFRJ.

No que se refere ao tratamento de termoplásticos de amido por plasma com o intuito de diminuir sua hidrofiliçidade ou de incluir grupos reativos em sua superfície, o Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE apresenta os seguintes resultados:

Simão *et al*, (2005 a) desenvolveram uma nova estratégia para uma redução significativa da sensibilidade à água de filmes de amido de milho revestidos por deposição de vapor químico (CVD). Revestimentos de carbono amorfo (a-CH) produzidos a partir do metano (CH₄) foram submetidos a diferentes tratamentos por plasma de hexafluoreto de enxofre (SF₆). Os melhores resultados foram obtidos para os filmes de amido de milho recobertos com um revestimento de 50 nm de espessura de plasma de CH₄ e tratados com SF₆ por 60 segundos. Esta modificação da superfície levou a um aumento significativo de sua hidrofobicidade, obtendo ângulo de contato de 85°. A Microscopia de força atômica (AFM) foi utilizada para avaliar as modificações superficiais sobre o revestimento de carbono amorfo (a-C: H), após o tratamento por plasma de SF₆. Os resultados indicam que os filmes de amido de milho foram homogeneamente revestidos utilizando-se CH₄ e que o tratamento com plasma de SF₆ promoveu *etching* na superfície, alterando completamente a morfologia observada. Observou-se também que o flúor foi incorporado à superfície.

Thiré *et al* (2004), modificaram com sucesso filmes de amido termoplástico utilizando plasma de 1-Buteno e 1-3 butadieno para reduzir a sensibilidade à água.

Para superar as dificuldades encontradas no revestimento por plasma de substratos com alto teor de água, utilizou-se pressão de base alta antes da introdução do gás de trabalho utilizando-se uma tensão de autopolarização de -60 V. Os

recobrimentos produzidos à pressão 6 Pa eram lisos, livres de oxigênio e apresentaram baixa tensão interna. Após serem revestidos sob estas condições, os filmes de amido de milho foram submetidos a medidas de molhabilidade e avaliações morfológicas por microscopia de força atômica - AFM. Os resultados mostraram que o processo de revestimento melhorou significativamente as propriedades físicas dos filmes de amido. A absorção de água foi reduzida em até 80%, enquanto que o ângulo de contato aumentou mais de 100%.

Imagens de AFM indicaram que os revestimentos produzidos cobriram de forma homogênea todas as diferentes regiões do filme de amido de milho.

Bastos, D. C. (2010), estudou a redução da hidroflicidade de filmes de amido de milho termoplástico com e sem reforço de fibra de bananeira através do tratamento por plasma de SF₆.

Através da cinética de molhabilidade, verificou-se que filmes de amido termoplástico puro que apresentavam ângulo de contato inicial de 35° com a água, tornaram-se hidrofóbicos após o tratamento por plasma. Assim, foi obtido um filme super-hidrofóbico, com ângulo de contato superior a 130° após 900 s de tratamento por plasma de SF₆ utilizando uma tensão de autopolarização de -100 V (Bastos *et al*, 2009).

Na segunda etapa, amido de milho foi utilizado como matriz e a fibra de bananeira como material de reforço na preparação de compósitos biodegradáveis, por meio de extrusão. Nesta etapa também verificou-se o efeito da adição da fibra de bananeira nas propriedades térmicas e mecânicas do compósito. O amido termoplástico, que originalmente apresentou ângulo de contato de 25° com água, teve este valor aumentado após a adição de 10 % de fibra para 35°, mas a superfície ainda continuou hidrofílica.

SANTOS *et al*, (2011), utilizaram o tratamento por plasma para modificar a hidroflicidade dos filmes de amido de milho e torná-los hidrofóbicos. Os filmes foram preparados por evaporação de solvente e os plastificantes utilizados foram glicerol e água destilada a temperatura ambiente. Quatro diferentes processos foram escolhidos para a modificação da superfície a uma tensão de autopolarização de -200 V por 10 minutos: o tratamento por plasma com SF₆, o recobrimento por plasma com HMDSO e a combinação desses dois processos utilizando HMDSO/SF₆ e posteriormente SF₆/HMDSO. Os resultados indicaram que o flúor pode ser preferencialmente incorporado na superfície polimérica a - 200 V e que a superfície morfológica adquirida determina o ângulo de contato medido. Observa-se que todos os filmes

tornaram-se hidrofóbicos e que, os filmes que foram tratados primeiro com SF₆ apresentaram a maior hidrofobicidade. Em condições de tratamento otimizadas o ângulo de contato foi superior a 120°.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Obtenção de filmes de amido por evaporação de solvente:

O amido de milho utilizado neste trabalho foi o Amidex 3000 (Corn Products Brasil Ltda., São Paulo Brasil). É um tipo de amido regular, ou seja, composto por 28% de amilose e de 72% de amilopectina. Os plastificantes utilizados foram o glicerol 15 % p/p (Vetec Química Fina Ltda.) e água destilada à temperatura ambiente.

Para preparação de filmes de amido termoplástico por evaporação de solvente, foram misturados 10 g de amido de milho (5 % p/v), 200 mL de água destilada e 1,5 mL de glicerol (15 % p/p) em reator sob agitação mecânica por 20 minutos (tempo de gelatinização) a 95^o C (temperatura de gelatinização). Cada 20 mL desta suspensão quente foi vertido em placas de petri de polietileno que foram em seguida levadas à estufa a 50^o C até a completa evaporação da água (cerca de 12 horas). Os filmes foram mantidos em dessecador com umidade do ar controlada em 50 ± 5 % por pelo menos 15 dias antes de cada tratamento a plasma.

A Figura 4.1 apresenta uma fotografia do filme de amido termoplástico obtido por evaporação do solvente.

A técnica de evaporação do solvente foi empregada devido à facilidade de processamento em escala de laboratório, possibilitando maior área para a evaporação do solvente e um filme liso, sem marcas de moldes ou de linhas de extrusão.

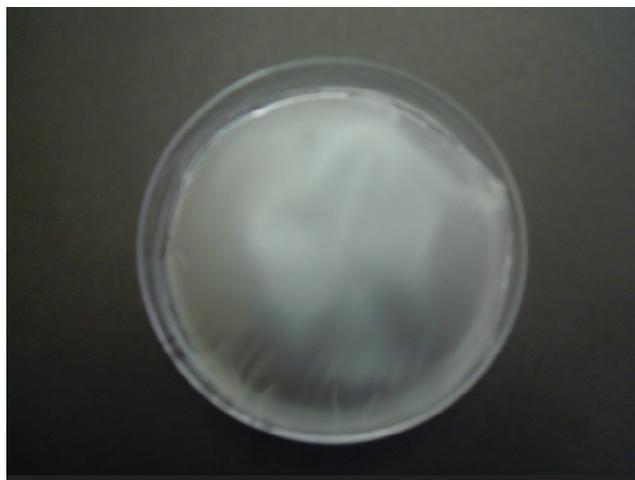


FIGURA 4.1-Fotografia do filme de amido termoplástico obtido por evaporação do solvente

4.2. Tratamento da superfície dos filmes de amido por plasma de Hélio

O gás escolhido neste trabalho para tratamento por plasma foi o hélio (He). O hélio é um gás, inerte, monoatômico, incolor, inodoro e ambientalmente correto. É o segundo elemento químico em abundância no universo, atrás do hidrogênio. Ele é usado para o enchimento de balões e dirigíveis, como líquido refrigerante de materiais supercondutores criogênicos e como gás engarrafado utilizado em mergulhos de grande profundidade.

O sistema para deposição desenvolvido no Laboratório de Superfícies do PEMM/COPPE consiste basicamente de uma câmara circular de vácuo em aço inoxidável com diâmetro interno de 18,5 cm.. Ela possui no seu interior dois eletrodos circulares de aço inoxidável, planos e paralelos. O eletrodo inferior (catodo) é alimentado por uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz; a conexão da fonte ao eletrodo dá-se por meio de um circuito casador de impedâncias. O substrato é fixado no catodo O eletrodo superior (anodo) é aterrado. No catodo, desenvolve-se uma tensão de autopolarização DC (V_b) que varia de 0 a - 400 V dependendo da potência de radiofrequência aplicada e da pressão de operação. Esta tensão de autopolarização, em conjunto com a pressão, determina a energia dos íons que bombardeiam a superfície do substrato durante a deposição.

O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica de alto vácuo. O reator utilizado está esquematizado abaixo (Figura 4.2).

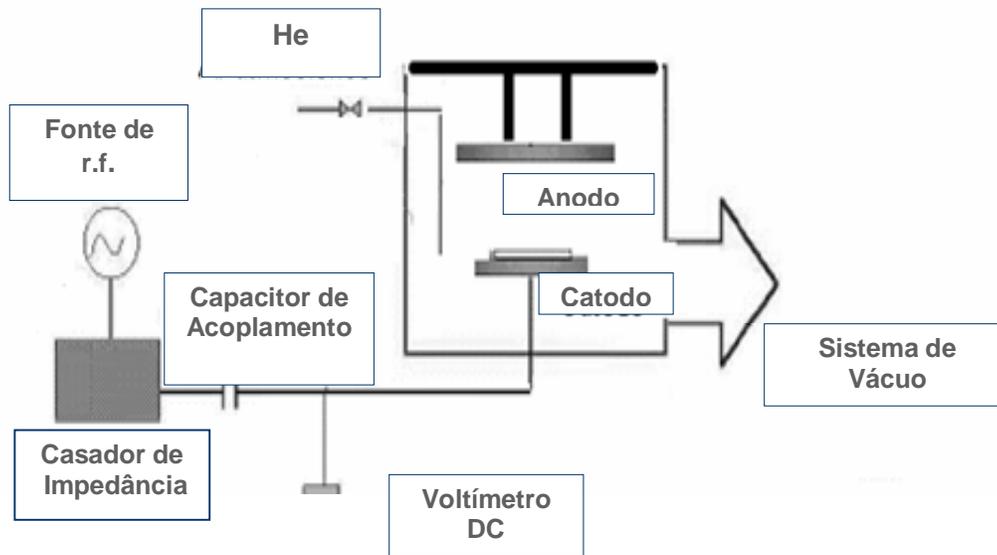


Figura 4.2 - Esquema do reator utilizado para a aplicação do plasma.

Devido à fragilidade do substrato, foi necessário utilizar pressão de base mais elevada (de 8 Pa), pois a pressões muito baixas o filme de amido perde água, condições já estabelecidas por THIRÉ (2003) e BASTOS (2010). Para fazer a limpeza do sistema, introduziu-se o gás precursor deixando-o circular por 15 (quinze) minutos antes da introdução da amostra no reator.

Após a fixação da amostra no catodo, o reator é fechado e submetido a vácuo utilizando-se uma bomba mecânica até a pressão de base de 8 Pa. Abriu-se então a válvula de entrada do gás até a pressão de operação de 15 Pa por 15 (quinze) minutos até a estabilização da pressão no interior do reator.

Após a estabilização da pressão acionou-se a fonte de radiofrequência até uma potência que desenvolva no sistema a tensão de autopolarização desejada (-30 V, -50 V e -100 V). Abriu-se então o plasma e manteve-se a tensão de autopolarização constante durante todo o tempo de tratamento. Findo o tratamento, desligou-se a fonte de radiofrequência e o gás foi deixado circular por mais 15 (quinze) minutos antes da abertura do reator.

Após o tratamento por plasma de hélio, os filmes foram armazenados por três dias em dessecador com umidade do ar controlada em $50 \pm 5 \%$ para depois serem caracterizados.

4.3. Ângulo de Contato e Cinética de Molhabilidade

O grau de hidrofiliabilidade dos filmes a nível macroscópico foi determinado através de medidas de ângulo de contato e da cinética de molhabilidade utilizando-se o goniômetro Ramé-Hart NRL A-100-00, operado em ar e temperatura ambiente, localizado no Laboratório de Superfícies Poliméricas e Asfálticas do PEMM/COPPE. Foram obtidas medidas em três regiões diferentes da amostra.

Uma gota de $2,5 \mu\text{L}$ de água foi colocada sobre a superfície da amostra, sendo a imagem da gota capturada por uma câmera digital, conectada ao equipamento. Os ângulos de contato são calculados automaticamente pelo computador conectado ao equipamento.

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

4.4. Análise Morfológica:

4.4.1. Microscopia Óptica:

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

4.4.2. Microscopia de Força Atômica:

O microscópio de força atômica foi utilizado para obter imagens de alta resolução da superfície dos filmes onde se pode ver diferenças na morfologia da superfície (rugosidade, topografia, presenças de fases distintas, etc.) com resolução em escala atômica e para obter análises da curva de força por distância. Através da análise das curvas de força pode-se avaliar qualitativamente o grau de hidrofiliicidade, a nível microscópico, da superfície dos filmes por meio da adesão da agulha.

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

As amostras foram fixadas em placas de vidro com o auxílio de fita dupla face. As análises foram realizadas em ar no modo contato intermitente para não causar danos à superfície dos filmes. Foram obtidas imagens de alta resolução da superfície dos filmes utilizando-se agulhas Micromasch NSC com constante de mola de 1,75 N/m.

a) Curvas de força por distância

As curvas de força por distância foram obtidas utilizando-se o Microscópio de Força Atômica modelo 1M *plus* da JPK Instruments (Alemanha) localizado no Laboratório de Caracterização de Superfícies do PEMM-COPPE. Através de sua análise pode-se avaliar o caráter hidrofílico ou hidrofóbico da amostra de acordo com a adesão da agulha. As curvas foram obtidas, no modo contato, mapeando-se uma região selecionada de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ da amostra numa matriz de 8 x 8 pontos. As curvas foram automaticamente analisadas pelo coeficiente angular (*slope*) e adesão no retrace proporcionando mapas de distribuição. O mapa consiste em medidas de curvas de força por distância onde a agulha foi aproximada do filme tocando-o no centro de cada grade. Após cada mapa, o modo de não - contato era novamente ativado e em seguida, realizou-se outra varredura para observação das possíveis modificações induzidas na imagem pelas curvas. Nenhuma modificação foi detectada. A agulha utilizada foi da Micromasch NSC 12 com constante de mola de 1,75 N/m.

O programa que acompanha o equipamento fornece automaticamente, para cada mapa, a média dos valores dos coeficientes angulares das curvas e o erro. Para cada amostra são obtidos vários mapas, e calcula-se a inclinação média (S) e o erro médio por amostra (amido; He -30 V, -50 V, e -100 V, todas por 5,10 e 15 min de

tratamento). O coeficiente angular (S^*) para cada amostra é obtido então pela equação 4.1:

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

Onde K_{haste} é a constante de mola da haste. A agulha utilizada possui um K_{haste} de 1,75 N/m.

b) Rugosidade

A rugosidade da superfície das amostras foi expressa em termos de rugosidade média quadrática (RMS), sendo calculada pelo programa do equipamento conforme a Equação 4.2:

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

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

Devido a heterogeneidade da superfície dos filmes de amido tratados e não tratados por plasma de He, foram realizadas 10 (dez) medidas em diferentes áreas de $2 \times 2 \mu\text{m}$ da matriz do filme e feita a média para se chegar ao valor da rugosidade da amostra.

4.5. Difração de Raios X

Filmes de amido de milho sem tratamento e tratados por plasma de Hélio foram analisados por difração de raios-X. Os difratogramas de raios-X das amostras foram obtidos no Laboratório do NUCAT/COPPE com o difratômetro Rigaku, modelo

MiniFlex, operado com comprimento de onda de $\text{CuK}\alpha$ de 1,542 Å. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente e com ângulos de difração (2θ) entre 2,5° e 30°.

Como citado anteriormente, a retrogradação dos termoplásticos de amido está diretamente relacionada à recristalização da amilopectina e da amilose. De acordo com HULLEMAN *et al*, [1999], a organização da amilopectina no amido de milho granular é do tipo B, e a rede cristalina na qual os termoplásticos se recristalizam após o processamento também é do tipo B. A variação da cristalinidade total dos termoplásticos de amido pode então ser representada utilizando-se o índice de cristalinidade do tipo B.

Neste trabalho o índice de cristalinidade do tipo B (X_c) das amostras estudadas foi calculado através do método descrito por HULLEMAN *et al*, (1999) através do qual a altura do pico de difração cristalina (H_c) característico da cristalinidade do tipo B, sob o ângulo de 16-18,5° (2θ), é medida relativamente à altura do pico relativo a fase amorfa, determinado a partir da linha de base ($H_c + H_a$), conforme mostra a Figura 2.11.

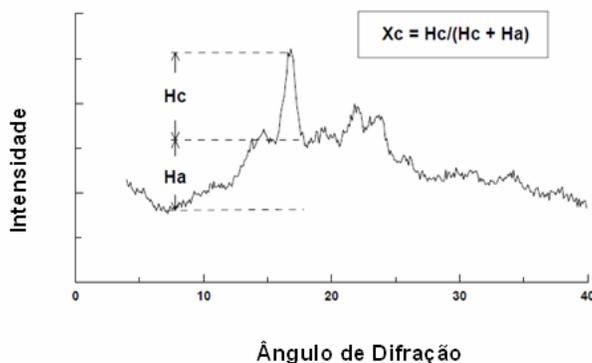


Figura 4.3 -Descrição esquemática para o cálculo do índice de cristalinidade do tipo B, (X_c) (adaptado de HULLEMAN *et al* 1999).

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

A Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) foi utilizada para determinar a composição química superficial das amostras tratadas.

Através desta técnica, a amostra é irradiada com fótons provenientes de uma fonte de raios X. Um fóton de energia conhecida incide num material e é absorvido por um elétron ligado a um átomo do material. Os elétrons com energia de ligação (BE) menor do que a energia dos fótons incidentes são ejetados para fora do átomo. A análise é feita através da medição da energia de elétrons (fotoelétrons) emitidos da amostra atingida pelos raios-x.

A energia cinética (KE) dos elétrons emitidos é dada por:

$$KE = hf - BE - S$$

Onde:

KE = energia cinética

hf = energia do fóton

BE = energia de ligação

S = função trabalho do espectrômetro

A energia do fotoelétron é característica de cada elemento sendo assim a análise do espectro informa quais elementos estão presentes na superfície da amostra

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

Foram analisadas amostras tratadas a -30 V, -50 V e -100 V por 15 minutos para avaliar a composição química superficial das amostras.

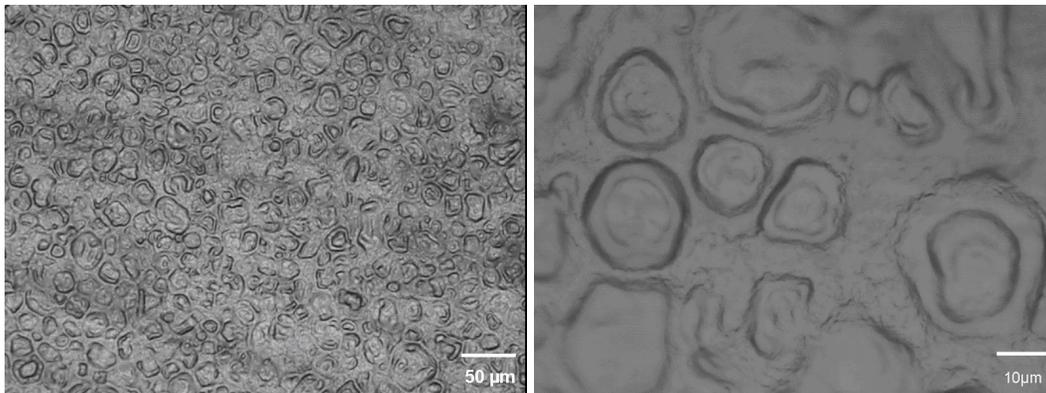
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1-Obtenção dos filmes de amido termoplástico

Os filmes de amido termoplástico obtidos por evaporação do solvente apresentam aspecto claro sendo retirados facilmente das placas de Petri.

A Figura 5.1 apresenta micrografias ópticas dos filmes de amido termoplástico com diferentes aumentos.

As estruturas observadas na superfície dos filmes de amido termoplástico correspondem a grânulos levemente inchados de tamanhos diferentes resultantes da dissolução parcial do amido e apresentam estrutura externa semelhante aos grânulos originais (THIRÉ, 2003). Estas estruturas são chamadas de envelopes granulares (ATIKIN *et al.* 1998b). A matriz deve ser constituída principalmente por amilose, já que as moléculas de amilose são mais facilmente solubilizadas pela água do que as de amilopectina. Temos então um filme constituído de uma solução bifásica de grânulos gelatinizados inchados e uma fase contínua de amilose.



(a)

(b)

Figura 5.1-Micrografias ópticas dos filmes de amido termoplástico: (a)100X, (b) 500X

Da mesma forma que nas micrografias ópticas, pode-se observar através das imagens obtidas por AFM (Figura 5.2) a presença de depressões e de envelopes granulares que não foram totalmente dissolvidos e também da matriz.

De acordo com (THIRÉ, 2003 e DEREK *et al.*,1992), estas depressões podem ser reflexo da tensão superficial desenvolvida pela solução concentrada de amilose em relação aos envelopes granulares durante a evaporação do solvente no processo de formação do filme ou pode estar relacionada com a miscibilidade limitada entre a amilose presente na matriz contínua e a amilopectina, que constitui a camada externa do envelope granular.

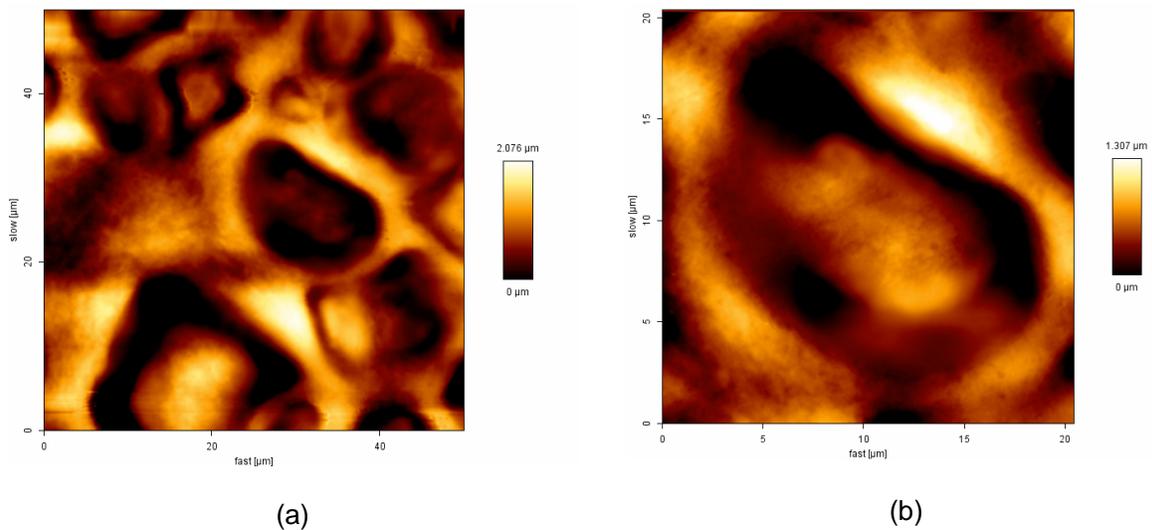


Figura 5.2-Imagens da superfície de um filme de amido obtidas por microscopia de força atômica (AFM). (a) 50X50 μm², (b) 20X20 μm².

5.2-Tratamento por plasma de Hélio

. Neste trabalho o gás Hélio foi utilizado com o intuito de substituir os gases anteriormente utilizados no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM-COPPE por outro ambientalmente correto, que pudesse levar ao mesmo processo de reticulação superficial.

FONSECA, (2011), observou que plasma de hélio com valores de tensão de autopolarização acima de -100 V causam danos à amostra, por este motivo, foram escolhidas condições de tratamento mais brandas.

Os filmes de amido termoplástico foram tratados nas seguintes condições: tensão de autopolarização (V_b) de -30 V, -50 V, e -100 V, durante tempo de 5 (cinco), 10 (dez) e 15 (quinze) minutos. Foi utilizada uma pressão de base de 8 Pa e pressão de operação de 15 Pa pois pressões mais baixas tendem a danificar o substrato (THIRÉ, 2003).

Através da figura 5.3 observa-se que após o tratamento por plasma de hélio, as características topológicas iniciais foram preservadas uma vez que é possível identificar a matriz e a região granular nos filmes e não ocorreu dano à superfície da amostra.

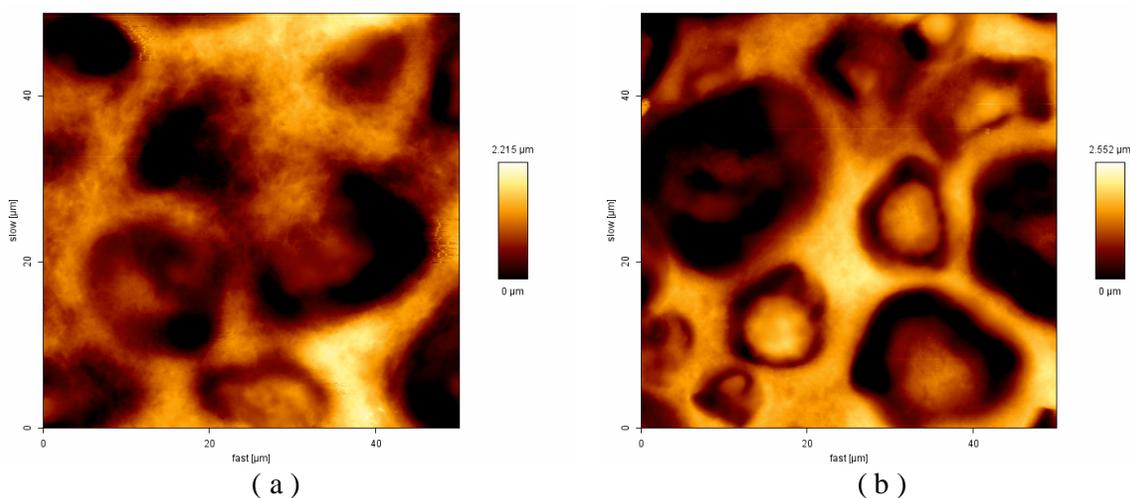


Figura 5.3- (a) Amido não tratado, (b) Amido tratado a - 100 V por 10 minutos.

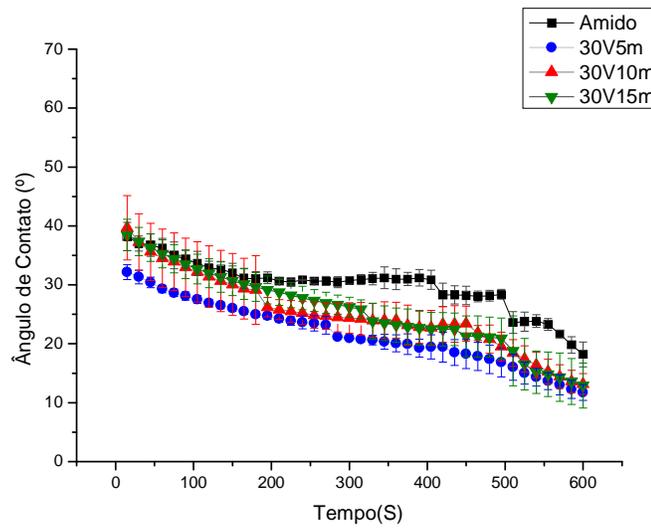
5.3-Ângulo de Contato e Cinética de Molhabilidade.

Através de medidas do ângulo de contato, foi avaliado o grau de hidrofiliicidade dos filmes de amido termoplástico. Com este intuito, foram realizadas medidas por 10 (dez) minutos em um intervalo de 15 segundos entre elas, num total de 40 (quarenta)

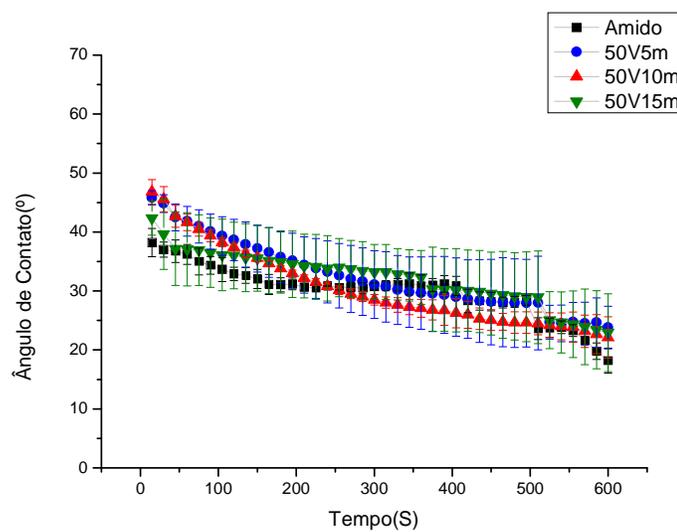
medidas Foram testadas três tensões de autopolarização diferentes (-30, -50 e -100 V) em diferentes tempos de aplicação do plasma (5,10 e 15 min).

As análises foram feitas logo após o tratamento com plasma de hélio.

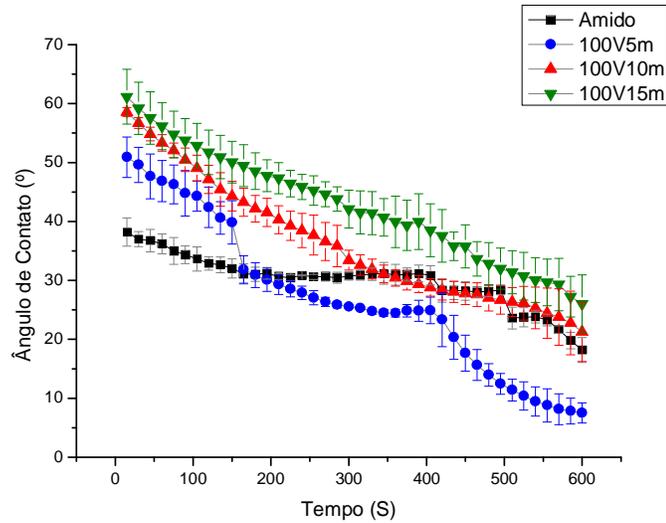
Através da cinética de molhabilidade pode ser observado que os filmes de amido tratados a - 30 V apresentaram ângulos de contato próximos aos do amido não tratado e que o aumento da tensão de autopolarização levou a um pequeno aumento do ângulo de contato, conforme apresentado na Figura 5.4.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.4-Perfil do ângulo de contato dos filmes de amido termoplástico, obtidos por evaporação do solvente, e tratados por plasma de He em diferentes tensões de autopolarização: (a) - 30 V; (b) -50 V e (c) -100 V e por diferentes tempos (5, 10 e 15 min) .

A partir dos gráficos acima pode ser observado através da cinética de molhabilidade, que apenas para uma tensão de autopolarização de -100 V foram obtidos valores de ângulos de contato maiores do que os ângulos de contato obtidos para o amido termoplástico. Os filmes de amido termoplástico que inicialmente apresentavam um ângulo de contato de 38°, tiveram sua hidrofobicidade reduzida, apresentando ângulos de contato iniciais em torno de 60°, mas sem estabilidade.

5.4-Characterização Microscópica

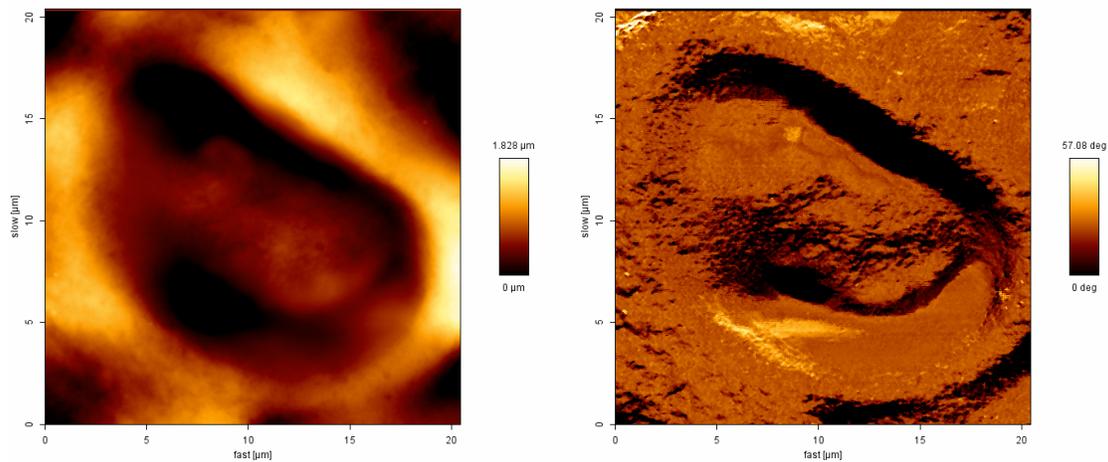
A Figura 5.5, apresenta imagens de 20µm X 20µm feitas entre o grão e a matriz de filmes de amido termoplástico tratados por plasma de He por (a) -30 V 5 min, (b) -30 V 15 min, (c) -50 V 5 min, (d) -50 V 15 min, (e) -100 V 5 min e (f) -100 V 15 min.

Na amostra tratada a -30 V 5 min, Figura 5.5 (a) observa-se um processo de erosão da superfície do filme, mais evidenciado na amostra tratada a -30 V 15 min .Figura 5.5 (b). Observa-se um aumento do contraste de fase na matriz evidenciado pela diferença de cores observada.

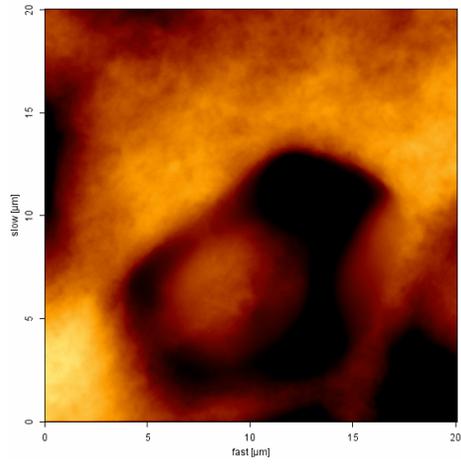
Ao aumentarmos a tensão de autopolarização, há uma tendência da superfície de ficar mais homogênea e densa, Figura 5.5 (c) e (d). Verifica-se nas amostras tratadas a -100 V, Figuras 5.5 (e) e (f), uma superfície com menor contraste de fase e muito mais homogênea. Esta homogeneização da superfície pode ser devida a formação de ligações cruzadas na superfície dos filmes.

Para o tratamento a - 50 V observa-se que, para 5 (cinco) minutos de tratamento a superfície é similar a observada para o tratamento a - 30 V por 15 (quinze) minutos e que aumentando o tempo de tratamento, esta tendência se modifica.

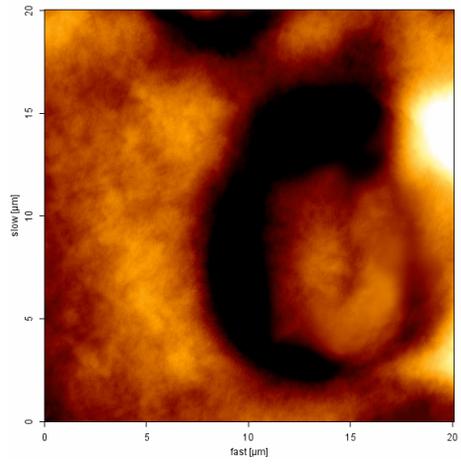
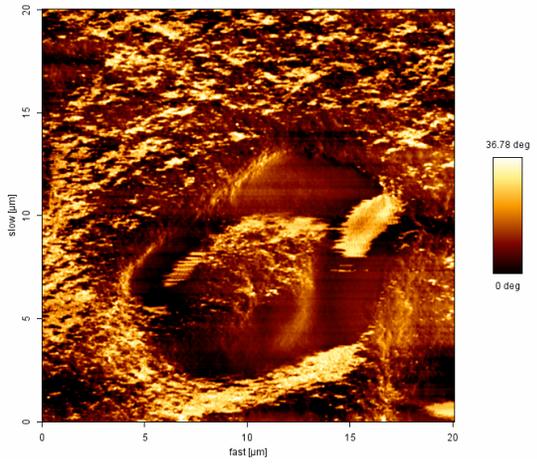
A escala à direita das imagens corresponde a diferenças de altura ou fase na região analisada.



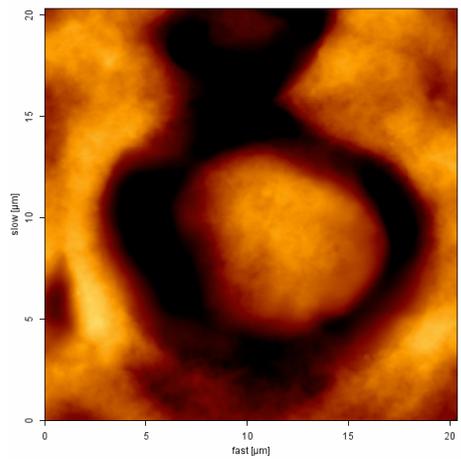
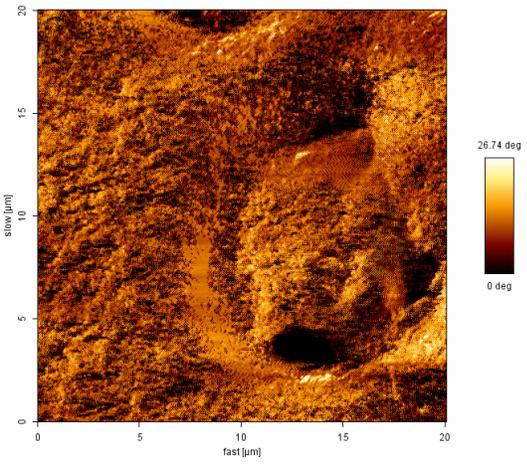
(a)



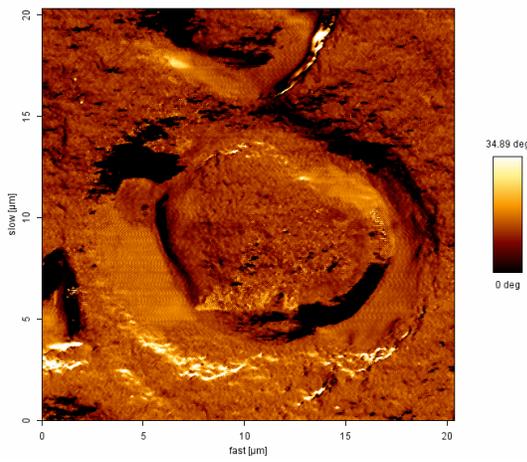
(b)

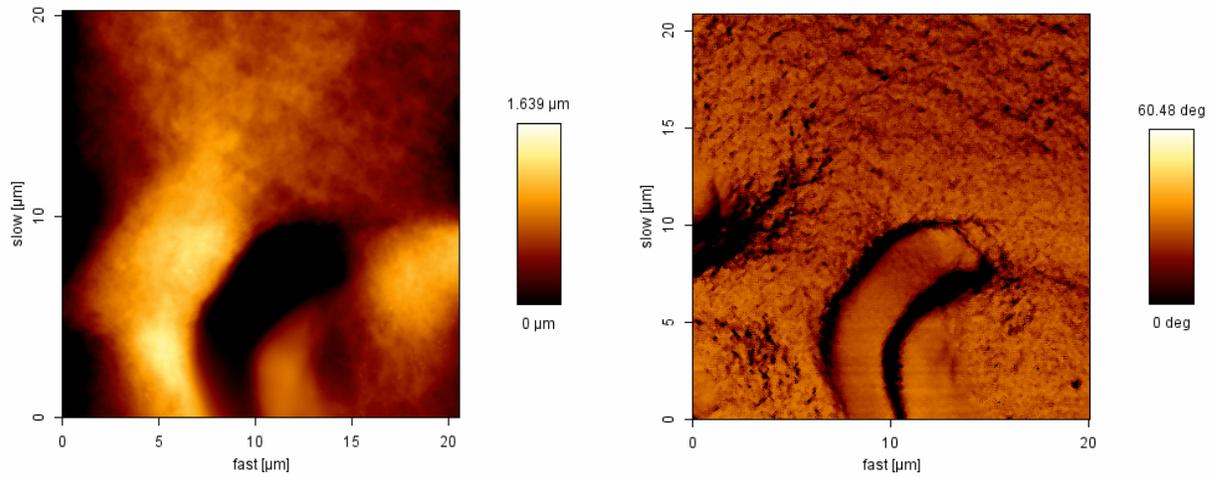


(c)

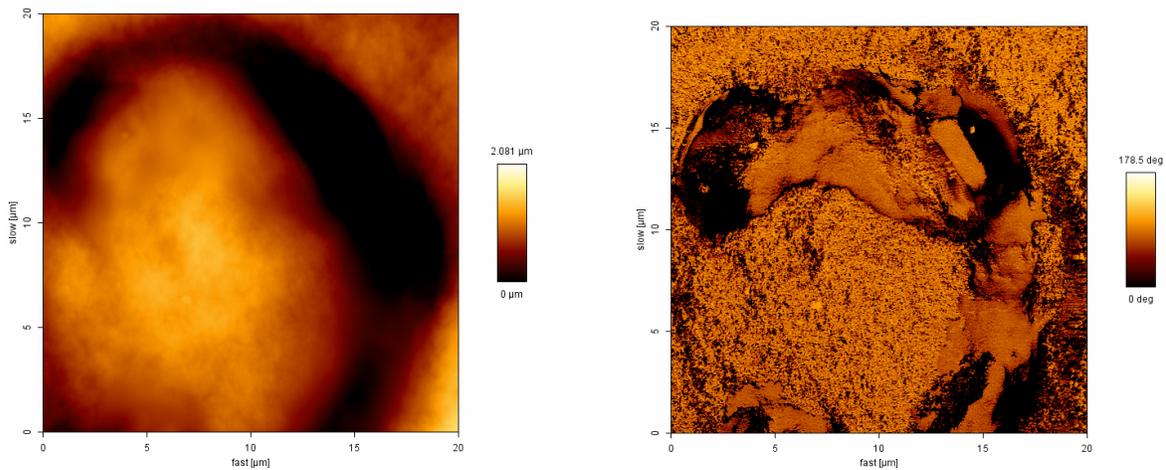


(d)





(e)



(f)

Figura 5.5-Imagens topográficas e de fase de filmes de amido termoplástico após tratamento por plasma de He, (a) -30 V 5 min, (b) -30 V 15 min, (c) -50 V 5 min, (d) - 50 V 15 min e (e) - 100 V 5 min e (f) -100 V 15 min.

Estes resultados estão de acordo com a literatura como se observa através dos estudos de COEN *et al*, (2003) e SLEPICA *et al* (2010).

COEN *et al* (2003] estudaram as modificações na micro e nano topografias de polipropileno causadas por plasma de hélio e concluíram através de técnicas de AFM

e XPS que o principal fenômeno induzido pelo tratamento é o *etching* na superfície do polímero. Observaram também que quanto maior é a tensão de autopolarização ou o tempo do tratamento, melhor se observam a formação de estruturas granulares na superfície do polímero.

A Figura 5.6 apresenta o gráfico de rugosidade da matriz das amostras de amido termoplástico tratadas e não tratadas.

Observa-se que as medidas apresentam uma grande dispersão devido principalmente a não homogeneidade da superfície. É possível notar claramente uma diminuição na rugosidade quando o polímero é tratado por maior tempo e maior tensão.

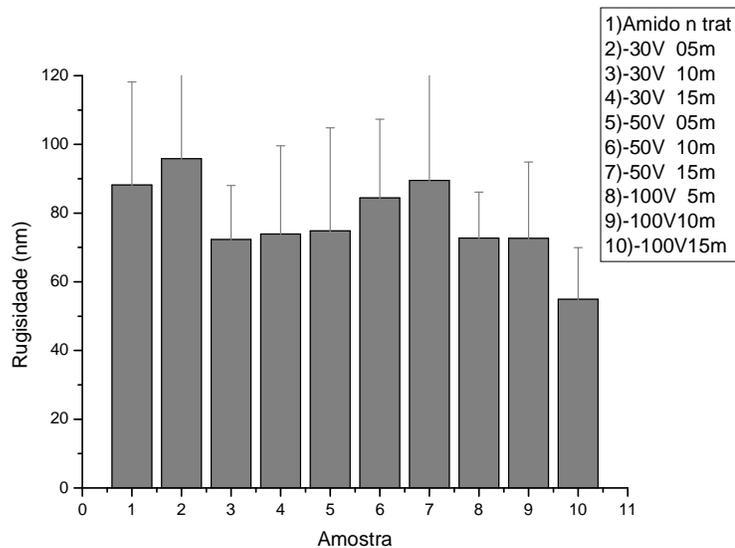


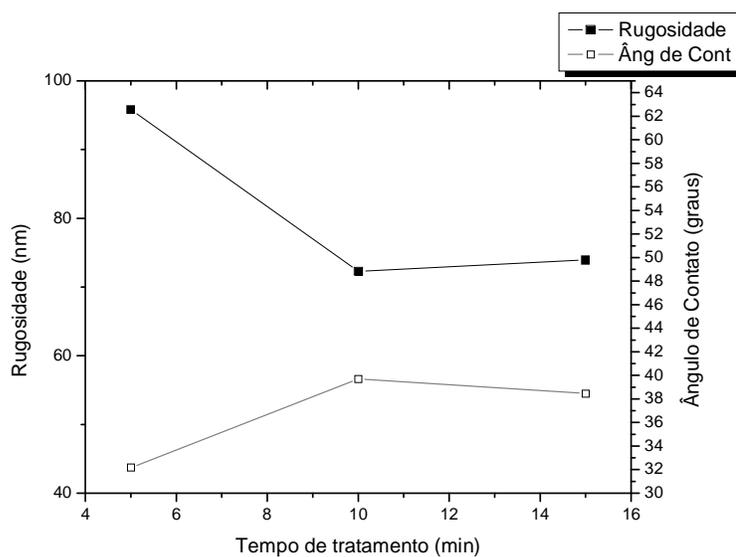
Figura 5.6-Gráfico de rugosidade das amostras de amido termoplástico tratadas e não tratadas por plasma de He

A Tabela 5.1 apresenta a comparação entre os resultados da rugosidade média medida na matriz da superfície dos filmes de amido termoplástico e o ângulo de contato com a água.

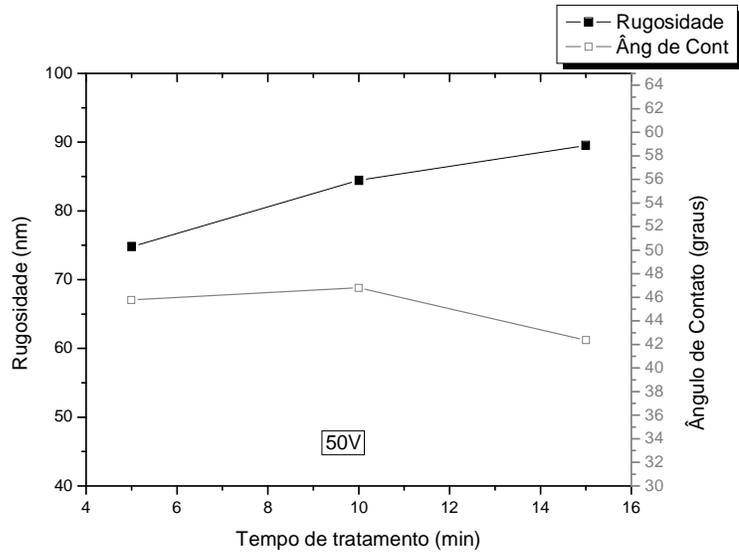
Tabela 5.1-Rugosidade média e ângulo de contato dos filmes de amido termoplástico tratadas e não tratadas por plasma de Hélio X ângulo de contato..

Amostra	Rugosidade (nm)	Ângulo de Contato (°)
Amido n/trat.	88,22 ± 29,9	38,20 ± 2,4
He -30V 05 min	95,82 ± 24,7	32,16 ± 1,3
He -30V 10 min	72,31 ± 15,8	39,70 ± 5,4
He -30V 15 min	73,94 ± 25,6	38,46 ± 2,7
He -50V 05 min	74,82 ± 30,0	45,80 ± 1,2
He -50V 10 min	84,43 ± 22,9	46,80 ± 2,1
He -50V 15 min	89,51 ± 30,1	42,36 ± 2,8
He -100V 5 min	72,74 ± 13,3	50,90 ± 3,4
He -100V 10min	72,64 ± 12,2	58,60 ± 1,7
He -100V 15min	54,89 ± 15,0	61.16 ± 4,6

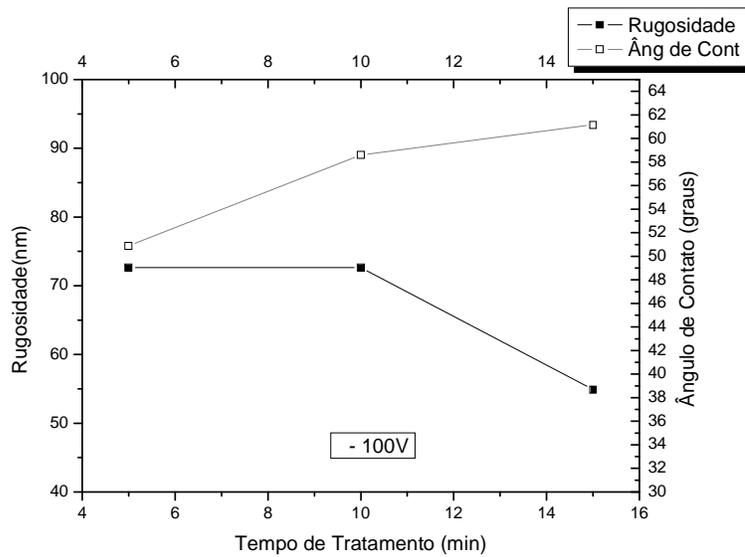
A Figura 5.7 mostra gráficos Rugosidade(nm) X Tempo de tratamento por plasma(min) X Ângulo de contato(°) para tratamentos por plasma (a) – 30 V, (b) – 50 V e (c) – 100 V.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.7-Gráfico de rugosidade (nm) X Tempo de tratamento (min) por plasma de hélio X Ângulo de contato(º), a tensões de autopolarização (a) - 30 V, (b) -50V, (c) -100V.

Observa-se por intermédio da Figura 5.7 (a) que o tratamento por plasma de hélio a uma baixa tensão de autopolarização (- 30 V) por 5 (cinco) minutos leva ao aumento da hidrofiliabilidade da amostra e a um aumento da rugosidade. Tratamentos mais prolongados levam a um decréscimo no ângulo de contato e diminuição na rugosidade acompanhada por um aumento na heterogeneidade da amostra, provavelmente devido à baixa energia de colisão dos íons com a superfície do filme de amido durante o processo de tratamento. Esta energia seria o suficiente apenas para quebrar algumas ligações da superfície do filme.

O aumento da tensão de autopolarização para - 50 V Figura 5.7 (b) implica no aumento da intensidade de quebra das ligações na superfície do filme, aumentando a rugosidade e o ângulo de contato.

Durante o tratamento por plasma de hélio a - 100 V, Figura 5.7 (c), a colisão de íons de maior energia causa a quebra de ligações com conseqüente depleção de H em maior intensidade. Como maior energia é depositada na superfície por estes íons, pode ocorrer a formação de ligações cruzadas e reticulação superficial, diminuindo assim a rugosidade e aumentando o ângulo de contato.

Através da análise do coeficiente angular (*slope*) das curvas de força por distância é possível observar o módulo de elasticidade (S^*) antes e após o tratamento da superfície por plasma de hélio (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Valores do módulo de elasticidade (S^*) obtidos por meio de curvas de força por distância para filmes de amido termoplástico.

<i>Amostra</i>	<i>S</i> (N/m)	<i>Serro</i> (N/m)	<i>S*</i> (N/m)	<i>S*erro</i> (N/m)
Amido n trat	1,15	0,13	3,36	0,12
He30V05m	1,54	0,13	13,262	1,80
He30V10m	1,55	0,14	13,901	2,88
He30V15m	1,51	0,16	11,412	3,14
He50V05m	1,48	0,56	9,536	1,22
He50V10m	1,55	0,12	13,361	0,86
He50V15m	1,56	0,14	14,511	8,74
He100V05m	1,46	0,14	8,920	1,15
He100V10m	1,45	0,15	8,573	1,13
He100V15m	1,37	0,16	6,302	0,90

A Figura 5.8, apresenta o gráfico do módulo de elasticidade das amostras de termoplástico de amido tratadas e não tratadas por plasma de Hélio.

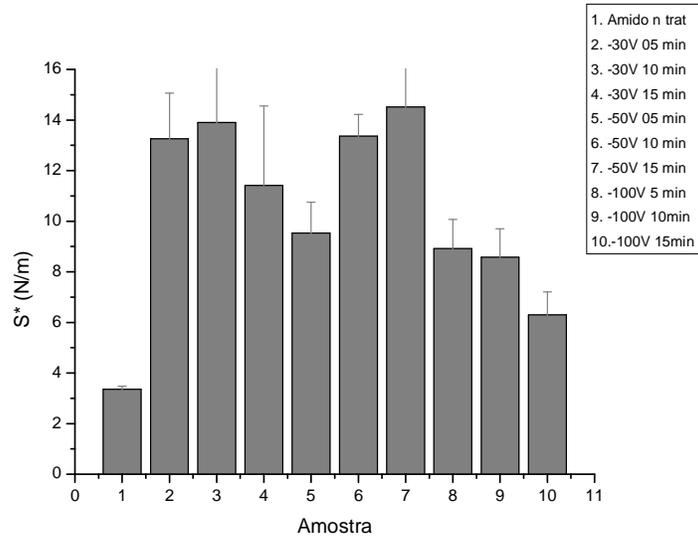


Figura 5.8: Gráfico do módulo de elasticidade das amostras de amido termoplástico tratadas e não tratadas por plasma de He.

O módulo de elasticidade, S^* , aumentou após o tratamento por plasma de He (Figura 5.8), indicando que a superfície dos filmes tornou-se mais rígida,

O aumento no módulo de elasticidade pode ser atribuído principalmente ao processo de reticulação superficial ou a um aumento no índice de cristalinidade dos filmes possivelmente devido à recristalização do amido.

A Figura 5.9 apresenta o gráfico de Adesão das amostras tratadas e não tratadas por plasma de Hélio.

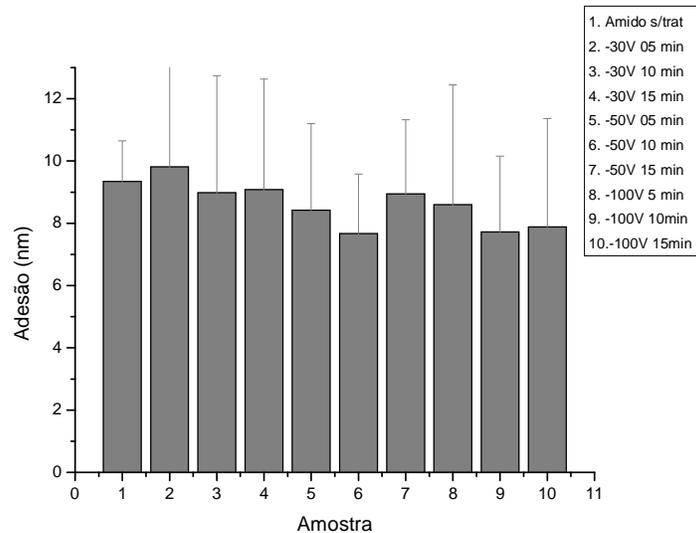


Figura 5.9: Gráfico de adesão das amostras de amido termoplástico tratada e não tratadas por plasma de He.

Superfícies hidrofílicas, como no caso do filme de amido, são cobertas com uma fina camada de água em condições ambientes. Essa camada une a agulha e a amostra quando estão próximas resultando numa forte adesão. O menisco de água pode ser formado por contaminantes do ar ambiente ou por uma fina camada de contaminação da superfície da amostra produzidos durante a sua preparação ou pela umidade relativa do ar.

A diferença na adesividade das amostras não é significativa, provavelmente devido ao alto teor hidrofílico de todas as amostras, como verificado anteriormente através da cinética de molhabilidade.

5.5-Difração de Raios X dos materiais

A figura 5.10 apresenta os perfis de difração de raios X do amido sem tratamento e dos amidos tratados por plasma de Hélio a -30 V, -50 V, e -100 V, todos por 15 minutos.

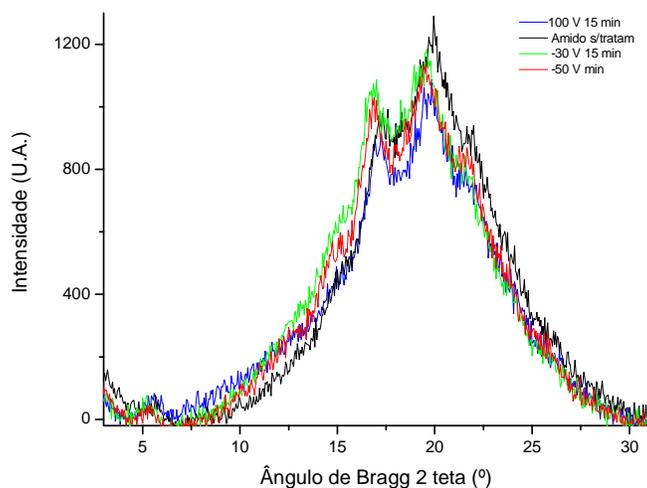


Figura 5.10-Perfis de Difração de raios X para o termoplástico de amido sem tratamento e tratado a -30 V, -50 V e -100 V por 15 minutos após 90 dias de acondicionamento em ambiente com 50% de u.r..

As análises de Difração de Raios X foram feitas após 90 dias de tratamento por plasma de Hélio.

Observa-se a partir da Figura 5.10 a presença de cristalinidade (X_c) do tipo B (pico em torno de 16°) em todas as amostras, o que é esperado devido a retrogradação da amilose e da amilopectina, que ocorre devido ao envelhecimento do filme de amido.

Estes resultados estão de acordo com CORRADINI *et al*, (2005), onde se observa que após 6 semanas de tratamento, há a presença de cristalinidade tipo B (em torno de 16°) e do tipo V.

A Tabela 5.3, mostra o índice de cristalinidade calculado em relação ao ângulo de difração característico de $16,8^\circ$ (2θ) de acordo com o procedimento descrito no item 4.5 para as diversas amostras.

Tabela 5.3—Índice de cristalinidade do tipo B das amostras de termoplástico de amido tratadas e não tratadas por plasma de Hélio – Todas as amostras tratadas por 15 minutos.

<i>Amostra</i>	<i>Índice de cristalinidade tipo B</i>
Amido n/trat	0,065
He -30 V	0,183
He -50 V	0,134
He -100 V	0,114

Filmes tratados a - 30 V e - 50 V mostraram maior índice de cristalinidade. A recristalização de amido termoplástico nestas tensões mais baixas tornou o filme mais rígido e quebradiço, (de acordo com os resultados apresentados para o módulo de elasticidade, Figura 5.8) permitindo maior absorção de água. O filme tratado a uma tensão de autopolarização de -100 V mostrou um índice mais baixo de cristalinidade em relação aos outros filmes tratados à tensões mais baixas, apresentando assim uma menor absorção de água

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

A relação entre as concentrações de oxigênio e de carbono nos filmes foi determinada com base na relação entre as áreas sobre os picos O 1s e C 1s dos espectros obtidos por XPS. Os valores da relação entre as concentrações de oxigênio e de carbono presentes na superfície dos filmes tratados e não tratados encontra-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.4-Concentrações de oxigênio e de carbono nas amostras analisadas por XPS.

<i>Amostra</i>	<i>% C</i>	<i>% O</i>	<i>O: C</i>
Amido n Trat	65	35	0,54
-30 V 15 min	60	40	0,66
-50 V 15 min	60	40	0,66
-100 V 15 min	63	37	0,59

O tratamento dos filmes de amido por plasma de hélio mudou a composição química da superfície do filme aumentando a relação O:C em todos os filmes tratados por plasma de hélio.

REN *et al.*,(2008), também observaram este aumento na concentração de oxigênio em relação ao carbono, e de acordo com estes autores, a incorporação de oxigênio pode ocorrer devido a presença de oxigênio residual no reator, devido à presença de um pequeno teor de oxigênio no gás hélio ou logo após ao tratamento devido à reações da superfície com o oxigênio presente no ambiente

A composição química da superfície de filmes de amido tratados e não tratados por plasma de hélio foi analisada a partir de espectros de XPS das regiões de energia referentes ao nível C 1s.

Os resultados dessas análises estão apresentados na Tabela 5.5

Tabela 5.5- Análise de XPS dos filmes de amido tratados e não tratados em relação ao C 1s.

Energia de ligação(eV)	Quantidade(%)			
	Amido n Trat.	-30 V 15	-50 V 15	-100 V 15
Amostra				
285.6 (C-C; C-H)	46	28	38	55
287.7 (C-O; C-N)	35	55	48	34
290.4 (O-C-O; C=O)	19	17	14	11

O espectro indica que a contribuição do C 1s é composta de 3 picos principais; 285,6 eV, 287,7 eV e 290,4 eV.

SAAD *et al.*, (2011), obtiveram resultados semelhantes apesar de que em seu trabalho as amostras foram analisadas em forma de grãos e não após gelatinização.

O pico a 285,6 eV está relacionado com C fazendo uma ligação simples com C ou H (C-C, C-H) nas cadeias laterais. O pico a 287,7 eV pode estar relacionado com carbono fazendo uma ligação simples com o O (C-O) em álcool. A banda de 290,4 eV corresponde a C fazendo duas ligações simples ou uma ligação dupla com O (O-C-O ou C = O) em funções hemiacetal e acetal em polissacarídeos (SAAD *et al.*, 2011, SANTOS *et al.*, 2012).

Verificou-se através da tabela 5.5 que as amostras tratadas a -30 V apresentaram uma diminuição da quantidade de ligações C-C e C-H em relação ao

amido não tratado. Além disto, observou-se uma clara oxidação superficial da amostra. Isto pode ser devido à quebra das ligações C-H e a incorporação de oxigênio com formação de ligações C-O. Aumentando a tensão de autopolarização para -50 V, observou-se uma tendência de aumento das ligações C-C ou C-H. Como a energia depositada na superfície aumenta com a tensão de autopolarização é improvável que tenha havido menos quebra de ligações C-H com este tratamento, quando comparado ao tratamento a -30 V. Assim, esta tendência só pode estar relacionada a um aumento da reticulação superficial, com aumento das ligações C-C. Este resultado se confirma observando a relação de intensidades para o tratamento a -100 V. Observa-se um aumento na quantidade de ligações C-C maior ainda, o que indica que o efeito do tratamento por plasma de hélio é a retirada de H (*etching*) e a formação de ligações cruzadas entre cadeias. Neste caso, a oxidação superficial diminui significativamente.

5.7. Mecanismo Proposto

ZOU *et al* (2004), trataram filmes de amido por plasma de Argônio e observaram através de análise por RMN (Ressonância Nuclear Magnética) que não há muita diferença entre o amido tratado e o não tratado por plasma, e concluíram que o tratamento não leva a quebra das unidades básicas da glicose, apenas diminui o número de grupos hidroxila.

Um dos mecanismos possíveis para se explicar o efeito causado na superfície do termoplástico de amido pelo tratamento por plasma de hélio está na figura 5.10.

Na zona de plasma são gerados uma grande quantidade de elétrons de alta energia. Esses elétrons podem se chocar com os átomos de He e convertê-los a um estado mais excitado ou ionizado (He^* , He^-). A estrutura helicoidal do amido leva a canais hidrofóbicos nos quais espécies carregadas podem ser absorvidas e carga e energia podem ser transferidas através de colisões do He^- com grupos hidroxila.

Ao mesmo tempo, o efeito do campo elétrico do plasma poderia induzir a uma polarização das ligações O-H em alguns dos grupos hidroxila transformando assim ligações covalentes em eletrovalentes em algum grau. Desta forma, dois grupos O-H tendem a se combinar, perdendo água (H_2O) com conseqüente formação de ligação cruzada entre unidades de α -D glicose. Esta reação é irreversível já que o canal helicoidal do amido tende a tornar-se hidrofóbico. Acredita-se que o local mais provável para a ocorrência da ligação cruzada é no carbono C_2 .

Para tratamentos a mais alta potência (- 100 V), ligações C-C são propostas, modificando fortemente a estrutura superficial do amido,

A falta de espécies reativas no plasma favorece a recombinação C-C, o que não acontece nos plasmas de gases reativos, os quais favorecem a incorporação de novos grupos funcionais.

Os dois parâmetros mais importantes para se ter conseguido apenas um pequeno aumento da hidrofobicidade utilizando plasma de hélio são: a ausência de moléculas reativas no plasma e a quantidade total de energia depositada na superfície do filme (ZOU, 2004). Assim, a energia depositada na amostra durante o tratamento por plasma de hélio diminui significativamente quando comparada à depositada por plasma de SF₆ ou de argônio.

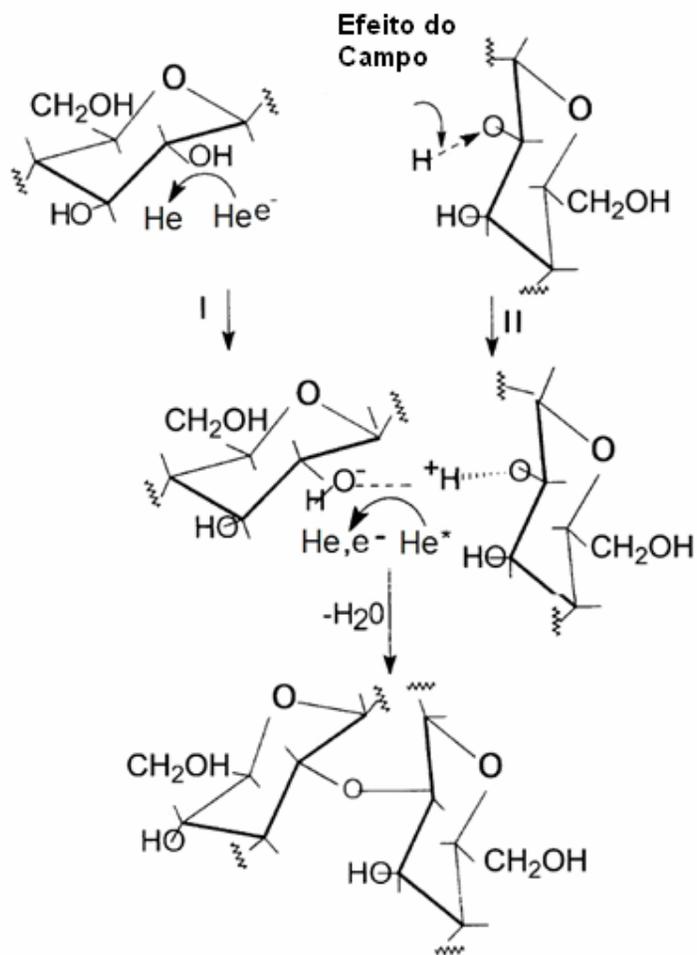


Figura 5.11-Mecanismo proposto (adaptado de Zou et al 2004)

6.CONCLUSÃO

Após submeter a superfície do amido termoplástico a tratamentos por plasma frio utilizando-se hélio como gás precursor, em diferentes tensões de autopolarização, de - 30, -50 e -100 V, foi possível concluir que:

- Plasma de hélio induziu uma modificação morfológica na superfície do amido termoplástico.
- Filmes tratados em baixas tensões de autopolarização (- 30 V e - 50 V) tornam-se rígidos e quebradiços, absorvendo mais água, o que foi atribuído à recristalização superficial do filme de amido conforme foi observado pelas medidas do módulo de elasticidade e de Difração de Raios X.
- O aumento da taxa O/C nos filmes tratados a baixas tensões indica uma oxidação superficial dos filmes após tratamento por plasma de hélio.
- Os melhores resultados podem ser atribuídos aos filmes de amido tratados a - 100 V, que se apresentaram menos rugosos e menos hidrofílicos.
- Nos filmes tratados a - 100 V ocorreu um aumento das ligações C-C, um menor aumento da taxa O/C, em relação ao amido tratado a baixas tensões de autopolarização (conforme análises de XPS), indicando que, possivelmente, ocorreu a formação de ligações cruzadas na superfície do amido, inibindo a incorporação de oxigênio nas ligações quebradas.
- Um modelo de modificação superficial por plasma de hélio foi proposto para tratamentos a baixas tensões de autopolarização (- 30 V e - 50 V). Neste modelo, ligações C-O-C entre cadeias são feitas provavelmente entre carbonos C2 com a liberação de água. Para tratamentos a mais alta potência (- 100 V), ligações C-C são propostas, modificando fortemente a estrutura superficial do amido,
- As condições de tratamento não foram suficientes para que os filmes apresentassem uma hidrofobicidade para utilização do termoplástico de amido como embalagem. Entretanto, a nova topografia gerada na superfície pode ser considerada propícia a um tratamento posterior com um gás reativo, o que irá viabilizar o uso do termoplástico de amido no setor de embalagens.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Após tratamento por plasma de hélio o amido termoplástico deve ser submetido a um tratamento com um gás reativo a fim de torná-lo hidrofóbico.
- Realizar testes de envelhecimento nos filmes.
- Modificar superficialmente filmes de amido termoplástico produzidos por extrusão para comparar os resultados.
- Realizar testes mecânicos nos filmes extrusados

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

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

ATIKIN, N.J., ABEYSEKERA, R.M., ROBARDS, A.W., "The Events to the formation of Ghosts Remnants from the Starch Granule Surface and the Contribution of the Granule Surface to the Gelatinization Endotherm", *Carbohydrate Polymers*, v. 36, pp. 193-204, 1998b.

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

BAKER, A., MILES, M.J., HELBERT, W., "Internal Structure of Starch Granule Revealed by AFM", *Carbohydrate Research*, v. 330, pp. 249-256, 2004.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. "Avaliação da biodegradação em solo simulado de poli (ϵ -caprolactona), acetato de celulose e suas blendas" *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, São Paulo, v. 26, n. 1, p.43-47, 2007.

BASTOS, D; SANTOS, A; SILVA, M; SIMÃO,R; " Hydrophobic corn starch thermoplastic films produced by plasma treatment" ,*Ultramicroscopy*, v.109, pp. 1089-1093, 2009.

BERNARDES, R. F; MATTOSO, L. H. C. "Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica", Comunicado Técnico 53, ISSN 1517-4786 EMBRAPA, 2003.

BOGAERSTS, A.; NEYTS, E.; GIJBELS, R; MULLEN, J; "Gas discharge plasmas and their applications", *Spectrochimica Acta Part B* v 57 pp 609-658, 2002.

BRVYAK, M; GANCARZ, I; SMOLINSKA, K; "Plasma nanostructuring of porous polymer membranes", *Advances in Colloid and Interface Science*, v 161, i 1-2, pp 2-9, 2010.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. "Mini review: Starch granules structure and biosynthesis" *International Journal of Biological Macromolecules*, Guildford, v23, p. 85-112, 1998.

CANEVAROLO JR, S., V.; "Ciência dos Polímeros" 2ª Edição, São Paulo, Artliber editora, 2006.

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

CHAIWAN, N. ;PASAJA, D; BOONYAWAN, P; SUANPOOT ; VILAITONG "Low-temperature plasma treatment for hydrophobicity improvement of silk" *Surface and Coatings Technology* v 193 i 1-3, pp 356-360, 2005.

CHAIWONG, C; RACHTANAPUM, P; WONGCHAIYA P; AURAS, R; BOONYAWAN "Effect of plasma treatment on hydrophobicity and barrier property of polylactic acid" *Surface and Coatings technology* v. 204 pp. 2933-2939, 2010.

CHIEN, H. ; MA, K.; CHUNG, P; CHAO, C "The study of surface modification of e-PTFE materials and their applications in micro-arrayed chips" *Chung Hua Journal of Science and Engineering*, v 6 , 2, pp 45-51, 2008.

CLEMENTE, A,V; GLOISTEIN, K; " Principles of Atomic Force Microscopy (AFM)" Physics of Advanced Materials Winter School, Aristotle University, Thessaloniki, Greece 2008.

COEN, M. C.; LEHMANN, R.; PIERANGELO, G.; SCHLAPBACH, L. "Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments" *Applied Surface Science* V 207, pp 276–286, 2003.

CORRADINI, E ; LOTTI, C.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. "Estudo Comparativo dos amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose", *Polímeros Ciência e Tecnologia* V 15 pp 268-273, 2005.

CORRADINI, E.; TEIXEIRA, E.; AGNELLI, J.; MATTOSO, L., "Amido Termoplástico", In: Report ISSN 1518-7179 Embrapa, 2007.

CURVELO, A. A.; CARVALHO, A. J. F. de; AGNELLI, J. A. M., "Thermoplasticstach-cellulosic fibers composites: Preliminary results", *Carbohydrate Polymers*, v. 45, pp. 183-188, 2001.

DECKER, E.L., FRANK, B., SUO, Y., *et al.*, "Physics of Contact Angle Measurement", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 156, pp. 177-189, 1999.

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

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

DORRER, C; RUHE, J.; "Advancing and Receding Motion of Droplets on Ultrahydrophobic Post Surfaces" *Langmuir* v 22, pp 7652-7657, 2006.

DUFRESNE A, VIGNON MR. "Improvement of starch film performances using cellulose microfibrils". *Macromolecules*, v 31 pp 2693–6, 1996.

ELIAS, C. N.; COUTINHO, M. P., "Rugosidade e molhabilidade do titânio usado em implantes dentários com superfícies tratadas", *Revista Brasileira de Odontologia*, v 66, 2, pp 234-8, 2009.

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. "Starch production and industrial use (Review)" *Journal of Science Food and Agriculture*, London, v.77, i 3, pp.289-311, 1998.

FAVIA, P ; SARDELLA, E ;GRISTINA, R; NARDULLI, M; D"AGOSTINO "Low temperature plasma processes for biomedical applications and membrane processing", *Euromembrane, Desalination*, v199, l 1-3, pp 268-270,, 2006.

FAVIA, P; D"AGOSTINO, R; "Plasma treatments and plasma deposition of polymers for biomedical applications", *Surface and Coatings Technology*, v 98, pp 1102-1106, 1998.

FENG, L.; LI, S.; LI, Y.; LI, H.; ZHANG, L.; ZHAI, J.; SONG, Y.; LIU, B.; JIANG, L.; ZHU, D. *Advanced. Materials*, v 15, pp1857-1860, 2002.

FERREIRA, A. A. P; YAMANAKA, H. "Microscopia de Força Atômica Aplicada em Imunoensaios". *Química. Nova* ISSN 0100-4042, v 29, n.1, pp. 137-142, 2006.

FISHIMAN L.; COFFIN, D. R.; KONSTANCE, R ; ONWULATA, C. L. "Extrusion of pectin-Starch blends plasticized with glycerol" *Carbohydrate Polymers* v 41, pp 317, 2000.

FONSECA: M.D., 2011 "*Análise de adesividade e molhabilidade em superfícies de filmes finos de amido tratados por plasma*" Seminário de Doutorado, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil,

FORSSELL, P; HULLEMAN,S; MYLLARINEM, I; MOATES,G; PARKER, R "Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches" *Carbohydrate Polymers* v 39 pp 43-51, 1999.

GARBASSI, F., MORRA, M., OCCHIELO, E. "Polymer Surfaces – from Physics to Technology", England, John Wiley & Sons Ltd, 1999.

GIDLEY, M.J., "Molecular mechanisms underlying amylose aggregation and gelatination", *Macromolecules*, v. 22, pp 351-358, 1989.

GUIMARÃES J L, WYPYCH F, SAUL C K, RAMOS L P, SATYANARAYANA K G; "Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil" *Carbohydrate Polymers* v 80, pp 130-138, 2010.

HERRMANN, P.S; SILVA, P.; M. A. P.; BERNARDES, R. F ;JOB, A. E . ; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H. C; "Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros " *Polímeros, Ciência e Tecnologia* out - dez 1997.

HOCHART ,F; LEVALOIS-MITJAVILLE, R; DE JAEGER "Application of a cold plasma process for polymerization and copolymerization of fluorinated and hydrogenated (meth)acrylates", *Polymer*, l 41, v 9, pp 3159-3166, 2000.

<http://info.abril.com.br/noticias/ciencia/lotus-inspira-cobertura-anti-poeira-da-nasa-23092009-29.shl>, acessado em 17.02.2011.

HULLEMAN, S. H. D., KALISVAART, M. G., JANSSEN, F. H. P., FEIL, H., VLIEGENTHART, J. F. G., "Origins of B-type Crystallinity in glycerol-plasticized,

compression-moulded potato starches”, *Carbohydrate Polymers*, v. 39, pp. 351-360, 1999.

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

JOHANSSON, K.; “Improved Barrier Properties of Biodegradable Polymers by means of Plasma Deposition of Glass-like SiO_x Coatings”, YKI Institute of Surface Chemistry, Final Report Project nº P2029. Institute of Surface Chemistry, Suécia, 1997.

KARBOWIAK, T., DEBEAUFORT, F., CHAMPION, D., VOILLEY, A, “Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films” *Journal of Colloid and Interface Science* v 294, pp 400-410, 2006.

LAI, J; SUNDERLAND, B; XUE, J; YAN, S; ZHAO, W; FOLKARD, M; MICHAEL, B; WANG, Y “ Study on hydrophilicity of polymer surfaces improved by plasma treatment” *Applied Surface Science* v, 252 pp, 3375-3379, 2006.

LAWTER, M; FISCHER, G. “Potential of starch based packaging for the food industry”, The food biopack conference. 2000 Copenhagen Apud: Vilpoux et Averous 2004.

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

MAGONOV, S. N; WHANGBO, M .H., “Surface Analysis with STM and AFM”, VCH, New York, 1996.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. “Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização”, Seminário: Ciências Agrárias, Londrina, v. 31, n. 1, pp 137-156, jan./mar. 2010.

MEYER, E. “Atomic Force Microscopy”. *Progress in Surface Science*, Oxford, v. 41, pp 3-49, 1992.

MORRIS V., MACKIE A., WILDE P., *et al.*, “Atomic Force Microscopy as a Tool for Interpreting the Rheology of Food Biopolymers at the Molecular Level”, *Lebensm.-Wiss. U.-Technology*, v. 34, pp. 3-10, 2001.

MORENT, R ; De GEYTER, N; DESMET, T; DUBRUEL, P; LEYS, C; “Plasma Surface Modification of biodegradable polymers: a review” *Plasma Processes and Polymers*, v 8, i 3 pp 171-190 , 2011

PRADELLA, J. “Biopolímeros e intermediários químicos” Relatório Técnico nº 84396-205. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. SP, Brasil, pp 1-6, 2006.

RANGEL, E; CRUZ, N; LEPIENSKI ,C “ Effect of helium implantation on the properties of plasma polymer films” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, v 191, pp 704-707, 2002

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

REN, Y; WANG, C; OIU,Y “Aging of surface properties of ultra high modulus polyethylene fibers treated with He/O₂ atmospheric pressure plasma jet” *Surface & Coatings Technology* v 202, pp 2670-2676, 2008.

ROSA, D. S.; FRANCO, B. L. M.; CALIL, M. R. “Biodegradabilidade e propriedades Mecânicas de Novas Misturas Poliméricas” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 2, pp 82-88, 2001.

RUIZ, A; VALSESIA, A; CECCONE, G; GILLILAND, D; COLPO, P; ROSSI, F; “Fabrication and Characterization of Plasma Processed Surfaces with Tuned Wettability” *Langmuir*, v 23, pp 12984-12989, 2007.

SAAD, M.; GAIANI, C.; MULLET, M.; SCHER, J.; CUQ, B. “X-ray Photoelectron Spectroscopy for Wheat Powders: Measurement of Surface Chemical Composition” *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, V 59, pp 1527–1540, 2011

SANTOS, A., E., F.; BASTOS, D. C. SILVA, M. L.V.J.; THIRÉ, R. M. S.M.; SIMÃO, R.A. “Chemical analysis of a cornstarch film surface modified by SF₆ plasma treatment” *Carbohydrate Polymers* V 87, i 3, pp 2217-2222, 2012.

SARMADI, A.M.; YING, T.H.; DENES, F.; “HMDSO-plasma Modification of Polypropylene Fabrics “, *European Polymer Journal*, v. 31, n. 9, pp. 847-857, 1995.

SATYANARAYANA K, GREGORIO G.C. ARIZAGA, F WYPYCH- "Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers - An overview" *Progress in Polymer Science* v 34, pp. 982-1021, 2009.

SETSUHARA, Y; Cho, K; SHIRATANI, M; SEKINE, M; HORI, M.!, "X-Ray photoelectrons spectroscopy analysis of plasma-polymer interactions for developments of low-damage plasma processing of materials", *Thin solid films* 2010.

SHOGREN, R., "Effect of Orientation on the Physical Properties of Potato Amylose and High-Amylose Corn Starch Films", *Biomacromolecules*, v. 8, pp. 3641-3645, 2007.

SHOGREN, R.L., "Effect of Moisture on The Melting and Subsequent Physical Aging of Cornstarch", *Carbohydrate Polymers*, v 19, pp. 83-90, 1992.

SHOGREN, R.L., "Effects of Moisture and Various Plasticizers on the Mechanical Properties of Extruded Starch". In: Ching, C., Kaplan, D., Thomas, E.L. (eds.), *Biodegradable Polymers and Packaging*. Chapter 10, Pennsylvania, USA, Technomic Publishing Company, 1993.

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

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

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

SLEPICKA, P; VASINA, A; KOLSKA, Z; LUXBACHER, T; MALINSKY, P; MACKOVA, A; SVORCIK, V; "Argon plasma irradiation of polypropylene" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v 268, pp. 2111-2114, 2010.

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

TENDERO, C.; TIXIER, C.; TRISTANT, P.; DEMAISON, J.; LEPRINCE, P.: "Atmospheric pressure plasmas: A review" *Spectrochimica Acta Part B* v 61, pp 2-30, 2006.

THIRÉ, R. M. S. M, "Obtenção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido de Milho com Reduzida Sensibilidade à Água" - Tese de Doutorado – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE – UFRJ, 2003, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

TSOUGENI, K.; TSEREPI, A.; BOULOUSIS, G.; CONSTANTOUDIS, V.; GOGOLIDES, "E. Plasma Process. *Polymer*, v 4, pp 398-405, 2007.

VAN SOEST, J. J. G.; S.H.D. HULLEMANN, S. H. D.; DE WIT, D.; VLIEGENTHARTB, J., F., G., "Crystallinity in Starch Bioplastics" *Industrial Crops and Products* V.5, 11 pp I-22, 1996.

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J., F., G., "Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties" *Trends in Biotechnology*, v. 15, n. 6, pp 208-213, 1997.

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

VASQUEZ-BORUCKI, S., JACOB, W., ACHETE, C.A., "Amorphous Hydrogenated Carbon Films as Barrier for Gas Permeation through Polymer Films", *Diamond and Related Materials*, v. 9, pp. 1971-1978, 2000.

VILPOUX O., AVEROUS L., "Starch based plastics", Technology, use and potentialities of Latin American starch tubers. Collection: Latin American Starchy Tubers. Eds: Cereda M. P. et Vilpoux O., SP, Brazil. Book 3 v 18 pp.521-553, 2004

WENZEL, R "Resistance of solid surfaces to wetting by water" *Industrial and Engineering Chemistry* V 8 pp 988-994 1936.

WERTHEIMER, M.R., MARTINU, L., LISTON, E.M., "Plasma Sources for Polymer Surface Treatment". In: Handbook of Thin Film Process Technology, pp. E3.0:1-E3.0:21, USA, IOP Publishing Ltd,1996

www.fundacentro.gov.br/conteudo.asp?D=nano, acessado em 17.11.2010.

www.mudancasclimaticas.andi.org.br/content/gases-de-efeito-estufa, acessado em 19.04.2011.

YASUDA, H., "Glow Discharge Polymerization", *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews*, v. 16, pp 199-293, 1981.

YU L, DEAN K, Li L. "Polymer blends and composites from renewable resources". *Progress in Polymer Science* v 31, pp 576–602, 2006.

ZANETTE S. Apostila: "Funcionamento de um Microscópio de Força Atômica" *site do CBPF, 2006* Disponível em: < www.cbpf.br/~nanos/Apostila/index.html >.Acessado em: 04.09.2012.

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

ZOU, J; LIU, C; ELIASSON, B; "Modification of starch by glow discharge plasma" *Carbohydrate Polymers* v. 55 pp. 23-26, 2004.