



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

TECNOLOGIA PARA PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS EM
FILMES DE AMIDO DE MILHO TERMOPLÁSTICO POR PLASMA

Monica Luiz Vicente Julio da Silva

Projeto de Graduação apresentado ao curso de Engenharia de Materiais da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro
Agosto de 2010

TECNOLOGIA PARA PRODUÇÃO DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS EM
FILMES DE AMIDO DE MILHO TERMOPLÁSTICO POR PLASMA

Monica Luiz Vicente Julio da Silva

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO
DE ENGENHARIA DE MATERIAIS DA ESCOLA POLITÉCNICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
ENGENHEIRO DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof^ª. Renata Antoun Simão, D.Sc.

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

Dr^ª. Daniele Cruz Bastos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ- BRASIL

AGOSTO DE 2010

Silva, Monica Luiz Vicente Julio

Tecnologia para Produção de Superfícies Hidrofóbicas
em Filmes de Amido de Milho Termoplástico por Plasma/
Monica Luiz Vicente Julio da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/
Escola Politécnica, 2010.

Orientador:

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/
Curso de Engenharia de Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p.71.

In memoriam de minha mãe e de Vovó Justa,
que me transmitiram os mais importantes
preceitos que carrego comigo e me ensinaram a ser sempre feliz.

AGRADECIMENTOS

A Jesus Cristo e à Maria Santíssima pois tudo é Graça.

À Profª. Renata Antoun Simão pela oportunidade para criar e pela orientação.

Aos colegas do Grupo Superfícies e Filmes Finos/UFRJ, em especial ao Técnico Heleno.

À Profª. Rossana Thiré pela constante parceria.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários a obtenção do grau de Engenheiro de Materiais.

Tecnologia para Produção de Superfícies Hidrofóbicas em Filmes de Amido de Milho Termoplástico por Plasma

Monica Luiz Vicente Julio da Silva

Agosto/2010

Orientador: Renata Antoun Simão, D.Sc.

Curso: Engenharia de Materiais

Neste trabalho, realizado nos laboratórios do Grupo Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE, uma inovadora metodologia para alterar o inerente caráter hidrofílico exibido pela superfície de bioplásticos de amido de milho termoplástico (TPS) foi desenvolvida. O objetivo era obter filmes que apresentassem superfícies super-hidrofóbicas, similares às do politetrafluoretileno (PTFE). Inicialmente, filmes de amido foram recobertos com filmes de a:C-H a partir da exposição dos mesmos a tratamento via plasma por “*glow discharge*” sob baixo vácuo utilizando o hidrocarboneto metano (CH₄) como gás precursor. Em seguida, os filmes recobertos foram submetidos a tratamento similar plasma similar via plasma de hexafluoreto de enxofre (SF₆). Várias combinações entre os referidos parâmetros de deposição foram empregadas. Os efeitos químicos e físicos do plasma de SF₆ nos filmes como produzido e nos recobrimentos foram avaliados através de medidas de ângulo de contato, espectroscopia de fotoelétrons (XPS) e por microscopia de força atômica (AFM). O melhor resultado obtido para o ângulo de contato entre essas superfícies e uma gota sessil de água foi igual a 120° pra superfícies tratadas via plasma de SF₆ a -100 V de “*self-bias*” durante 900 s. Superfícies poliméricas com rugosidade e energia similares às verificadas no PTFE foram sintetizadas.

Palavras-chave: Filme de amido, Plasma, Ângulo de Contato, AFM, Hidrofóbico, Super-hidrofóbico.

Abstract of Undergraduate presented to POLI/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Engineer.

TECHNOLOGY TO PRODUCE HYDROPHOBIC SURFACES IN CORN-STARCH FILMS BY PLASMA

Monica Luiz Vicente Julio da Silva

Agosto/2010

Advisor: Renata Antoun Simão

Course: Materials Engineering

In this work, realized in the Surfaces and Thin Films Research Group of PEMM/COPPE, a new strategy was developed to change the inherent hydrophilic characteristic observed on the thermoplastic cornstarch films. The aim of this work was to obtain super-hydrophobic bioplastics starch-based similar to polytetrafluoroethylene. Firstly, the corn-starch films were coated with a:C-H films by glow discharge plasma under low vacuum. The methane was the plasma precursor gas. Subsequently, the same technology was used to treat these surfaces with sulfur hexafluoride (SF₆). Several combinations between depositions parameters were performed. The chemical and physical effects of SF₆ plasmas on the corn-starch films with non-treated surfaces were analyzed and the results were compared to those a:C-H coated surfaces. Contact angle measurements, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM) were performed. Results were obtained successfully after treatment with SF₆ plasma at -100 volts self-bias during 900 seconds. This treatment resulted on contact angles higher than 120 degrees, stable for more than 10 minutes of substrate exposure to a sessile water droplet. Polymeric surfaces with roughness and energy similar to polytetrafluoroethylene were created.

Keywords: Corn-Starch Films, Plasma, Contact Angle, AFM, Hydrophobic, Super-Hydrophobic.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	2
2.1. OS BIOPOLÍMEROS.....	2
2.2. O AMIDO.....	14
2.3. MOLHABILIDADE DE SUPERFÍCIES E ÂNGULO DE CONTATO.....	17
2.4. PLASMA.....	28
2.5. TRATAMENTO DE AMIDO POR PLASMA.....	29
3. METODOLOGIA DA PESQUISA.....	33
3.1. PREPARAÇÃO DOS FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO.....	33
3.2. TRATAMENTOS POR PLASMA.....	33
3.3. MEDIDA DE ESPESSURA DOS RECOBRIMENTOS.....	35
3.4. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA POR AFM.....	35
3.5. MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO.....	36
3.6. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5. CONCLUSÃO.....	69
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	71

1. INTRODUÇÃO

Os plásticos biodegradáveis derivados de recursos renováveis suplantam os sintéticos nos requisitos ambientais e econômicos. A seleção de matéria-prima biodegradável aliada a esses aspectos viabiliza a síntese de material plástico atrativo para diversas aplicações.

A utilização do amido como matéria-prima para a produção de plásticos biodegradáveis é promissora haja vista que esse material pode ser facilmente extraído da natureza com baixo custo além de apresentar excelente biodegradabilidade.

Plásticos biodegradáveis processados a partir de amido de milho termoplástico (TPS) são matérias-primas estrategicamente interessantes à indústria de embalagens para alimentos e à agricultura. Os plásticos de amido podem ser aplicados tecnologicamente como matéria-prima para a manufatura de pequenos artefatos rígidos ou flexíveis tais como copos, pratos, talheres, embalagens para alimentos e objetos comestíveis para animais. Os plásticos biodegradáveis também são utilizados pela indústria farmacêutica onde são utilizados como matrizes para medicamentos (BASTIOLI, 1998).

Filmes de amido de milho termoplástico parcialmente gelatinizados podem ser produzidos por diferentes técnicas quando utiliza-se um plastificante com glicerol. Esses materiais contêm grande quantidade de água. A elevada hidroflicidade dos filmes à base de amido representa uma séria limitação tecnológica à comercialização dos mesmos, uma vez que as propriedades mecânicas desses materiais são vulneráveis tanto à absorção de água como à permeação de gases orgânicos. As propriedades dos filmes são afetadas pela variação da umidade relativa do ar durante a armazenagem e o uso.

Uma solução possível para reduzir a hidroflicidade dos filmes após o processamento foi proposta por THIRÉ *et. al* (2000), GUIMARÃES *et. al* (2006) e SIMÃO *et. al* (2006a) e consiste na aplicação de um fino recobrimento protetor polimerizado por plasma na superfície dos filmes, de acordo com indicações da literatura. Os autores mencionaram que as técnicas de deposição via plasma frio poderiam ser utilizadas para gerar camadas protetoras nas superfícies poliméricas pois

conferem inércia química, biocompatibilidade e outras propriedades às superfícies (CHAN *et al.* 1996).

Hidrocarbonetos tais como metano, etano, eteno, acetileno e benzeno são largamente utilizados na geração de filmes de carbono amorfo hidrogenado polimerizados por plasma (a-C:H). Propriedades físicas tais como microdureza, índice de refração e impermeabilidade são inerentes a esses filmes (CHAN *et al.*, 1996).

No processo de deposição num reator a vácuo, as ações química e física do plasma sobre a superfície do substrato variam de acordo com a combinação entre o gás precursor do plasma e os parâmetros de deposição. As combinações entre pressão do gás, potencial de autopolarização (ou “*self-bias*”) e tempo de exposição ao plasma determinam as características do filme depositado (THIRÉ, 2003).

Os filmes a:C-H apresentam propriedades de barreira a moléculas de água e a gases inorgânicos, são quimicamente inertes, modificam quimicamente a superfície do filme que é recoberto e alteram a energia superficial diminuindo a hidrofiliidade e a molhabilidade sem que a morfologia original dos filmes de amido como produzidos (substratos) e a biodegradabilidade dos mesmos sejam alteradas (THIRÉ, 2003). O recobrimento contém apenas carbono e hidrogênio. Esses elementos químicos não acarretam problemas do ponto de vista ambiental. Nesse contexto, o hexafluoreto de enxofre (SF₆) foi eleito com intuito de que superfícies super-hidrofóbicas fossem formadas em filmes de amido de milho termoplástico (TPS).

Plasmas de gases inorgânicos e de monômeros que contém flúor são utilizados para incorporar átomos desse elemento químico na superfície do polímero a fim de que materiais hidrofóbicos sejam produzidos (CHAN *et al.*, 1996).

O trabalho precursor ao presente foi aquele desenvolvido durante a tese de doutorado de THIRÉ (2003). O desafio era estabelecer uma metodologia para processar plásticos biodegradáveis a base de amido conformados como filmes e que fossem sintetizados a partir de recursos renováveis de baixo custo. Os filmes deveriam ser reprodutíveis industrialmente. Materiais para essas finalidades deveriam apresentar superfícies com reduzida sensibilidade à água e a estabilidade mecânica deveria ser garantida. O objetivo do trabalho era ampliar a utilização industrial do amido de milho

termoplástico, ou seja, hidrofobizar plásticos biodegradáveis já processados que constituiriam matéria-prima para a aplicação na indústria de artigos descartáveis. Esses materiais, além de serem e potencialmente aplicáveis nos setores de embalagens e de medicamentos, poderiam ser processados como filmes moldados para sacolas, sacos para lixo, filmes para cobertura temporária de plantas, etiquetas entre outros. Ângulos de contato com a água de até 82° foram obtidos para recobrimentos de 100 nm de espessura produzidos a partir de hidrocarbonetos.

Assim, o objetivo do presente trabalho é dar continuidade àquele desenvolvido no Grupo de Pesquisa buscando modificar a superfície de filmes de amido recobertos via plasma de CH_4 ou mesmo de filmes de amido sem recobrimento utilizando plasma de SF_6 , buscando a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Os Biopolímeros

Há uma grande quantidade de lixo gerada após o consumo e descarte dos materiais plásticos. Esse lixo pode gerar sérios problemas ambientais pois alguns plásticos precisam de 100 anos para degradar. O Brasil produz cerca de 240 mil toneladas de lixo por dia. Grande parte desse material é encaminhado para lixões a céu aberto. O lixo sem tratamento constitui grave problema sanitário e de saúde pública pois contamina o solo, os lençóis freáticos e as águas além de expor a população a parasitoses e outras doenças.

Os fragmentos hidrofóbicos e degradáveis oriundos dos plásticos degradáveis e dos parcialmente degradáveis apresentam altas áreas de superfície. Quando descartados na natureza podem migrar para o lençol d'água e para o solo onde podem atrair e reter elementos altamente tóxicos como o PCB (bifenil policlorado) e o DDT (dicloro-difenil-tricloroetano), ou seja, funcionam como um sistema de transporte para elementos químicos tóxicos no ambiente (STEPTO *et al.*, 2004). Dessa maneira, a criação de aterros sanitários, a adoção de programas de coleta seletiva e de reciclagem, ações dos poderes públicos, campanhas de conscientização da sociedade são importantes.

A produção de plásticos biodegradáveis oferece uma solução interessante para combater o problema causado pelos resíduos de materiais plásticos. A eliminação dos materiais biodegradáveis, aqueles que são completamente assimilados pela população microbológica, é considerada como um processo de reciclagem pois muitos desses materiais passam por um processo de compostagem. A compostagem é um processo bio-oxidativo controlado que, em condições adequadas de umidade, produz a degradação de resíduos heterogêneos por ação de uma flora bacteriana variada. Durante a compostagem, os microorganismos degradam aerobicamente parte da fração orgânica para produzir monóxido de carbono (CO), água (H₂O) e sais minerais. O material restante sofre um processo de humificação, resultando num composto estável que possui características apropriadas para a utilização como biofertilizante. Os materiais biodegradáveis não são necessariamente compostáveis, porém devem também desintegrar durante o ciclo de compostagem para que não sejam causados problemas ao

processo de compostagem ou ao composto que é o produto final resultante desse processo. Para que a biodegradação ocorra, o material polimérico deve estar em ambiente apropriado e com enzimas adequadas (ROSA *et al.*, 2002). A biodegradabilidade dos plásticos é dependente da estrutura química da matéria-prima e da constituição do produto final. Como os produtos plásticos devem satisfazer a requisitos de performance de acordo com a finalidade do uso, muitas blendas contendo plásticos biodegradáveis e polímeros sintéticos processadas a fim de que os requisitos de funcionalidade sejam atendidos. Entretanto, os bioplásticos estão sendo processados para diversas aplicações em substituição a diversos plásticos não-biodegradáveis. Nesse contexto, os polímeros ambientalmente degradáveis (PAD's) têm papel fundamental.

Os polímeros ambientalmente degradáveis são aqueles que degradam via bioerosão, os que são hidrobiodegradáveis e os foto-biodegradáveis. Os plásticos biodegradáveis podem ser processados a partir de resinas sintéticas ou de materiais extraídos da natureza.

Os polímeros biológicos ou biopolímeros são aqueles que podem ser produzidos a partir de materiais naturais oriundos da cadeia de produção agrícola ou através da ação de microorganismos são materiais orgânicos de cujos carbono é proveniente de recursos biológicos (não-fósseis). Nesses materiais, o carbono é atacado por outros átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio ou outros elementos em uma cadeia, anel ou estrutura tridimensional (nomenclatura IUPAC) (NARAYAN, 2006).

O carbono é o elemento majoritário na formação das cadeias poliméricas e está presente na atmosfera como gás carbônico (CO₂). Seres vivos autotófricos como algas, plantas e algumas bactérias transformam o carbono inorgânico em carbono orgânico (carboidrato) usando a energia oriunda da luz solar, conforme Equação 1.



O processo de fossilização dessa matéria orgânica leva mais de 10⁶ anos e pode se transformar em petróleo, gás natural ou carvão. Esses recursos fósseis são consumidos para sintetizar polímeros, produtos químicos e combustíveis. Após esses processos é liberado na atmosfera como CO₂ em um tempo relativamente curto (entre 1 e 10 anos). Assim, há um balanço entre a taxa segundo a qual o carbono é consumido

pelos seres autotróficos e a taxa com que ele é liberado na atmosfera, o que constitui um problema cinético.

O uso de recursos renováveis ou de biomassa para manufaturar os polímeros baseados em carbono, os produtos químicos e os combustíveis conduz ao equilíbrio dessas taxas gerando sustentabilidade no consumo de carbono (NARAYAN, 2006). Os PADs também são chamados de biopolímeros, porém esse termo também é utilizado na literatura para se referir a polímeros biocompatíveis utilizados em aplicações biomédicas. Neste trabalho, quando o termo “polímero biodegradável” for citado abrangerá todos os polímeros ambientalmente degradáveis e “biopolímero” significará “polímero biodegradável”.

Para que o desenvolvimento e utilização dos PAD's sejam viabilizados, é necessário gerenciar resíduos no que diz respeito à emissão de gás carbônico na atmosfera e o uso de recursos não-renováveis.

Diversas indústrias estão manufaturando produtos baseados em polímeros com diferentes características. Os bioplásticos presentes no mercado são oriundos principalmente de amido, com 85 a 90% do mercado (BASTIOLI, 2000). Há bioplásticos fabricados com amidos nativos ou pouco modificados. O amido pode estar isolado ou em conjunto com moléculas naturais ou sintéticas.

Os polímeros que são biologicamente degradáveis estão ganhando grande importância econômica devido à demanda pela redução do consumo dos materiais processados a partir de combustíveis fósseis e de descartáveis não recicláveis. Os biopolímeros e os outros polímeros biodegradáveis devem preencher as mesmas especificações em termos das suas propriedades térmicas e mecânicas para (PFEIFER *et al.*, 2006).

2.2. O amido

O amido é um polímero natural (polissacarídeo) que é encontrado em vegetais tais como milho, arroz, cevada, ervilha e tubérculos dos quais a reserva energética é composta por aquele polímero. Há abundância de fontes de amido no Brasil e esse polímero é matéria-prima de baixo custo quando comparada a polímeros sintéticos. Apresenta-se sob a forma de pequenos grânulos com tamanho entre 0,5 e 175 μ m . Os

grãos de amido são formados por duas macromoléculas distintas: amilose (linear ou levemente ramificada) e amilopectina (altamente ramificada). Unidades de α -D-glicose compõem tanto a amilose como a amilopectina (THIRÉ, 2003).

Os segmentos lineares da amilopectina encontram-se em conformação helicoidal e agregam-se em regiões semicristalinas. A região amorfa é composta pelas cadeias de amilose e pelas ramificações da amilopectina. O amido de milho nativo contém de 20-30% de amilose e 70-80% de amilopectina e essa razão varia com a fonte botânica do amido.

O peso molecular da amilose é em torno de 10^5 a 10^6 . O peso molecular da amilopectina é em torno de 10^7 - 10^9 . O grau de cristalinidade dos amidos nativos varia na faixa de 20 a 45%. Os grânulos de amido apresentam birrefringência quando observados em microscópio óptico sob luz polarizada, o que indica certo grau de organização molecular. Os grânulos semicristalinos podem ser convertidos em materiais termoplásticos por métodos convencionais (“*casting*” ou vazamento, extrusão, injeção-moldagem) na presença de plastificantes tais como água e polióis de baixo peso molecular (BULÈON *et al.*, 1998; SOUZA & ANDRADE, 2000; THIRÉ, 2003).

A estrutura do amido nativo apresenta termossensibilidade quando o material é disperso em excesso de água sob cisalhamento moderado, mas não é solúvel na maioria dos solventes orgânicos e em água a temperatura ambiente.

O uso do amido para produzir bioplásticos começou nos anos 70. Inicialmente, o amido foi usado como agente de carga para poliolefinas e como componente em misturas com polímeros sintéticos. Segundo GUIMARÃES *et al.* (2006), o amido foi modificado por reticulação com monômeros vinílicos como o acrilato de metila, originando materiais que podem ser injetados em moldes ou extrusados.

Por outro lado, o uso de amido como matriz polimérica exige a presença de um plastificante (água, glicerina, sorbitol e outros) já que ele não é naturalmente termoplástico. Na presença de plastificantes a altas temperaturas (90 a 180°C) e cisalhamento ocorre a fusão do material que começa a fluir. Logo, o amido

termoplástico (“*termoplastic starch*” ou TPS) pode ser processado por diversas técnicas diferentes tais como injeção, extrusão e sopro (Curvelo *et al.*, 2001).

A produção de filmes de amido termoplástico envolve as etapas de gelatinização e secagem dos filmes. Quando os grânulos de amido são aquecidos sob cisalhamento moderado e em presença de excesso de água, ocorre o processo de gelatinização do amido.

A gelatinização é o processo de transformação do amido granular em pasta viscoelástica. É, portanto definida como o colapso das ordenações moleculares dentro do grão de amido com mudanças irreversíveis nas propriedades, como inchamento do grão, fusão cristalina, solubilização do amido e desenvolvimento de viscosidade (DORRER & RÜHE, 2006; NOSONOVSKY & BHUSHAN, 2008a; 2008b).

O processo de gelatinização é caracterizado por dois estágios. No primeiro, ocorre hidratação da região amorfa dos grânulos seguida do inchamento dos mesmos. No estágio seguinte ocorre a perda de birrefringência e da cristalinidade. Posteriormente ocorre o rompimento dos grânulos (DORRER & RÜHE, 2006; NOSONOVSKY & BHUSHAN, 2008a; 2008b). A suspensão de amido, inicialmente fina e opaca, a partir de determinada temperatura, se torna viscosa, semi-opaca e transparente. A temperatura onde ocorrem estas modificações drásticas é denominada temperatura de gelatinização do amido. O processo de gelatinização pode ser incompleto devido a curto tempo de aquecimento, nesse caso a gelatinização é dita parcial.

Parâmetros fundamentais para a determinação da morfologia e da estrutura dos filmes após o processamento do biopolímero são o tempo e a temperatura de gelatinização do amido e o tempo do processo global. Essa temperatura depende do tipo de amido, da concentração da dispersão e da taxa de cisalhamento. A água e o glicerol atuam como plastificantes e o último reduz a temperatura de transição vítrea.

A hidrofiliabilidade dos filmes de amido impõe limitação tecnológica a estes materiais pois eles perdem as propriedades mecânicas originais observadas subseqüentemente ao processamento. Em contato com a água, as moléculas de amido incham e um processo de reestruturação na conformação das cadeias moleculares que compõem o filme é desencadeado. Devido a esse processo, o filme tende a retornar ao

estado gelificado, característico das fases finais do processamento, acarretando prejuízos nas propriedades mecânicas (THIRÉ, 2003). Os primeiros filmes de amido comercializados foram na Escandinávia e no mediterrâneo amido complexado com poliésteres termoplásticos tais como o PCL para formar produtos biodegradáveis e compostáveis (BASTIOLI, 2000). Nesses países, onde a coleta de lixo orgânico já existia, foram fabricados as primeiras sacolas plásticas biodegradáveis e também os sacos de compostagem usados para a coleta seletiva.

A moldagem por injeção e por extrusão de vários tipos de amido e de outros polímeros hidrofílicos têm sido executadas (STEPTO, 1997). O primeiro produto comercial tendo como matéria-prima o TPS processado por injeção foi uma cápsula para a liberação controlada de fármacos (STEPTO, 1997). Diversos produtos estão surgindo tais como talheres, pratos, bandejas para alimentos e alguns produtos baseados em blendas com outros termoplásticos. A extrusão é aplicada para produzir expandidos (esponjas e espumas) rígidos, adequadas para embalagens, por exemplo.

De acordo com NARAYAN (2006) são desenvolvidos processos de extrusão para manufaturar polímeros biodegradáveis para espumas de amido na forma de folhas e blocos para embalagem. A tecnologia envolve uso de água como plastificante e agente de sopro. Os biopolímeros fabricados apresentam características similares àquelas baseadas em polietileno para aplicações específicas. Esses materiais foram dispostos no solo após o uso ou submetidos a compostagem e serviram como nutrientes para os microorganismos do solo. Foi verificado que os bioplásticos passaram pelo processo de compostagem.

Artigos para envolver pára-choques e outros materiais para isolamento são produzidos. Embalagens protetoras destinadas à proteção de vidros de pára-brisas automotivos e mercadorias eletrônicas como impressoras.

2.3. Molhabilidade de Superfícies e o Ângulo de Contato

A molhabilidade e a repelência das superfícies dos materiais sólidos são propriedades importantes quando se deseja selecionar materiais para muitas aplicações industriais. A molhabilidade está associada à interação entre um material na fase líquida e a superfície de um material na fase sólida. Essa interação pode acarretar o escoamento

do líquido sob a forma de gota sobre a superfície, o espalhamento desse sobre a superfície ou a penetração do líquido nos poros do meio (JOHNSON & DETTRE, 1993). Interfaces trifásicas surgem em sistemas como esses. As tensões superficiais características dos materiais sólido e líquido são os parâmetro de maior relevância na determinação da tensão interfacial global do sistema e, conseqüentemente, do comportamento da molhabilidade. A atmosfera onde o sistema está inserido constitui a terceira componente de tensão interfacial global que interfere na energia interfacial total do sistema trifásico.

Para exemplificar o efeito da tensão superficial em materiais sólidos, é válido supor que, quando um líquido é colocado em contato com uma superfície sólida (uma gota de água sobre um filme de amido, por exemplo), a superfície do líquido comporta-se como uma membrana elástica. Quando uma molécula da superfície é ligeiramente elevada, as ligações entre a molécula e suas vizinhas são alongadas e há uma força restauradora que tende a recolocar a molécula deslocada de novo na superfície. Um exemplo deste fenômeno é mostrado na Figura 1 uma imagem de uma gota de água presa a um fio é exibida sob a ação da força da gravidade. A gota não cai devido do efeito da tensão superficial.



Figura 1: Gota presa a um fio sob a ação da gravidade (ADAMIAN & ALMENDRA, 2002)

Nos materiais sólidos cristalinos, há diferenças entre a estrutura cristalina que forma a superfície e a que compõe a região interior. Na estrutura cristalina definida para cada material (que pode ser constituída por átomos, moléculas ou íons) cada átomo se liga aos seus vizinhos. A Figura 2 ilustra as forças que atuam em átomos, íons ou moléculas no interior e na superfície de um material. Na superfície, o número de átomos

que se liga aos seus vizinhos é inferior ao número de vizinhos existentes no interior do sólido cristalino.

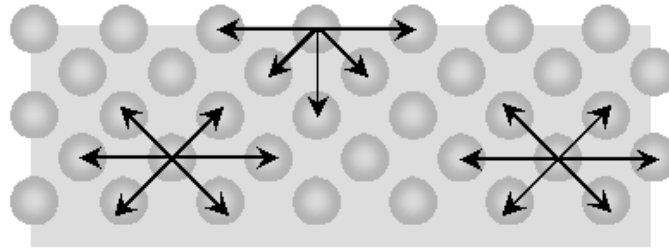


Figura 2: Forças atuando em átomos, íons ou moléculas no interior e na superfície de um material (ADAMIAN & ALMENDRA, 2002)

A energia superficial γ é aquela necessária para que 1m^2 de área superficial seja criada em um corpo sólido ou líquido quando o material é deformado (para que átomos sejam transportados do interior para a superfície é necessário ceder energia para que ligações químicas sejam quebradas). Assim, ocorre um acréscimo na energia de um material mediante aumento da superfície do mesmo. Uma parcela do trabalho realizado sobre o sistema é utilizada para a formação da nova superfície. O corpo resiste à formação dessa nova superfície por meio de uma força contra a qual devemos realizar esse trabalho (ADAMIAN & ALMENDRA, 2002).

Quando uma pequena quantidade de líquido é colocada sobre um sólido plano (Figura 3) se observa que sob o líquido há uma interface sólido-líquido na qual há uma tensão interfacial, característica do par de substâncias em questão. Sobre o líquido haverá uma interface líquido-gás (ar) na qual existe também uma tensão interfacial (a tensão superficial do líquido). A parcela da superfície do sólido que não é coberta pelo líquido constitui uma interface sólido-gás, caracterizada pela ação da tensão superficial no sólido. O contato simultâneo ocorre somente na linha que define o perímetro da superfície do sólido molhada pelo líquido.

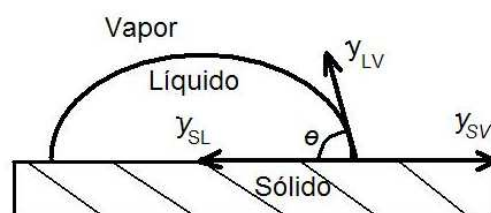


Figura 3: Interface típica formada entre um sólido, um líquido e um gás; θ é o ângulo de contato.

A tensão interfacial sempre atua no sentido de diminuir a energia interfacial total entre todas as interfaces formadas. Assim, na linha de contato entre as três fases atuarão três forças $F_{\text{SOL-LIQ}}$, $F_{\text{SOL-GAS}}$ e $F_{\text{LIQ-GAS}}$. Essas forças são resultantes, respectivamente, da ação das tensões interfaciais sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás. Como a linha de ação dessas forças é a mesma, vem a Equação 2.

$$\gamma_{\text{SOL-GAS}} = \gamma_{\text{SOL-LIQ}} + \gamma_{\text{LIQ-GAS}} \cdot \cos \theta \quad (2)$$

Dessa maneira se define o ângulo θ , característico do trio de substâncias em contato. Esse ângulo, convencionalmente medido no interior da fase líquida, é chamado de ângulo de contato. O valor do ângulo de contato é dado pela Equação de Young (Equação 3).

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\text{SOL-GAS}} - \gamma_{\text{SOL-LIQ}}}{\gamma_{\text{LIQ-GAS}}} \quad (3)$$

Quando o sólido não é plano ou apresenta rugosidade superficial, a medição do ângulo de contato pode ser dificultada ou até inviabilizada. O mesmo pode ocorrer em materiais na forma de pequenas partículas.

O ângulo de contato como um fenômeno de molhamento foi inicialmente definido superfícies sólidas, não porosas, não absorventes considerando o equilíbrio termodinâmico. O ângulo de contato é medido quando se deseja caracterizar o comportamento cinético, em média, da molhabilidade de um material a nível macroscópico (KARBOWIAK, *et al.*, 2006).

O ângulo de contato utilizado no estudo da molhabilidade da superfície está ilustrado na Figura 4. Quando ângulo θ é menor que 90° a superfície apresenta molhabilidade considerável quando exposta ao contato com a água e esta superfície é chamada hidrofílica. Caso este ângulo seja menor que 5° , a superfície molha completamente e a superfície é denominada super-hidrofílica. Quando θ é maior que 90° a superfície não molha e esta é chamada hidrofóbica. Superfícies que apresentam ângulo de contato com a água entre 120 e 150° são chamadas superfícies super-hidrofóbicas (CASSIE *et al.*, 1954).

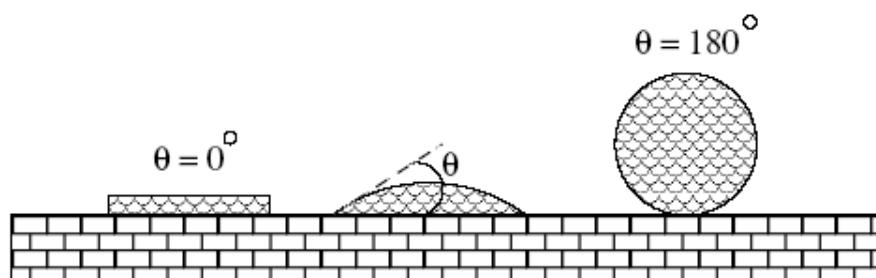


Figura 4: Condições de molhabilidade de uma superfície

Superfícies que não molham são caracterizadas por baixa energia superficial conjugada com alta rugosidade. A avaliação da hidrofobicidade da superfície através da medida de forças superficiais é uma técnica para quantificar a “afinidade superficial” com a água (KARBOWIAK, *et al.*, 2006).

A demanda por materiais hidrofóbicos é crescente no setor têxtil para a fabricação de roupas impermeáveis, na microeletrônica e para a construção de artefatos de biopolímeros naturais. Existem superfícies naturalmente hidrofóbicas, porém superfícies sintéticas que apresentam essa mesma característica podem ser obtidas a partir de superfícies hidrofílicas por funcionalização química, funcionalização física ou por recobrimentos (filmes).

A rugosidade de uma superfície constitui a topografia da mesma que influencia diretamente na molhabilidade. A partir desse conceito, Wenzel e Cassie modificaram a Equação de Young (CASSIE & BAXTER, 1954).

Wenzel propôs um modelo descrevendo o ângulo de contato θ' entre um fluido e uma superfície rugosa (Equação 4). A equação de Young foi modificada conforme a equação abaixo, onde r é um fator rugosidade definido como a razão entre a área real de uma superfície rugosa e a área aparente, r à área sólido-líquido projetada no plano isento de rugosidade.

$$\cos \theta' = r \gamma_{\text{SOL-GAS}} - \gamma_{\text{SOL-LIQ}} / \gamma_{\text{LIQ-GAS}} = r \cos \theta \quad (4)$$

De acordo com a equação acima, que relaciona ângulo de contato com rugosidade, se o líquido molha uma superfície lisa ($\cos \theta > 0$), a área da superfície onde

há rugosidade será também molhada com ângulo de contato $\theta' < \theta$, desde que $r > 1$. Além disso, quando o líquido não molha a superfície ($\cos \theta < 0$), o ângulo de contato com a superfície rugosa será maior que o ângulo com a superfície plana, $\theta' > \theta$. Dessa maneira, a partir da avaliação da rugosidade é possível quantificar as propriedades de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade de uma superfície.

A rugosidade e heterogeneidade das superfícies geram a histerese do ângulo de contato que é um fenômeno que ocorre devido à diferença entre o avanço e espalhamento do ângulo de contato, ou seja, é a diferença entre o ângulo de contato de avanço (que surge quando o líquido é adicionado) e o ângulo de contato de retrocesso (quando o líquido é removido). A histerese caracteriza a quantidade de energia que é irreversivelmente dissipada durante o fluxo da gota de água sobre a superfície sólida. Por exemplo, a histerese do ângulo de contato acarreta uma assimetria fundamental de molhamento e remolhamento em superfícies super-hidrofóbicas, além da irreversibilidade do ciclo molhamento/remolhamento.

É indicado na literatura que em superfícies super-hidrofóbicas ocorre molhabilidade segundo o modelo de Cassie ou no modo composto/combinado. O modelo considera os efeitos da rugosidade. Cassie propôs uma equação descrevendo o ângulo de contato θ' para uma superfície onde são considerados os efeitos da fase sólida e gasosa da topografia da superfície. O ângulo estático entre a gota e a superfície é derivado da equação de Cassie original (CASSIE & BAXTER, 1954) conforme definido pela Equação 5.

$$\cos \theta' = \phi \cos \theta + (\phi - 1) \quad (5)$$

Onde ϕ é a fração da gota espalhada sobre um sólido rugoso em contato com a região sólida que compõe a topografia da superfície. Consequentemente, $(1 - \phi)$ é a fração da área da gota espalhada sobre a região onde o ar fica retido, θ é o ângulo de contato que deveria ser medido num material de mesmas características químicas, porém com superfície lisa. A Figura 5 ilustra o efeito da rugosidade na hidrofobicidade de uma superfície sólida.

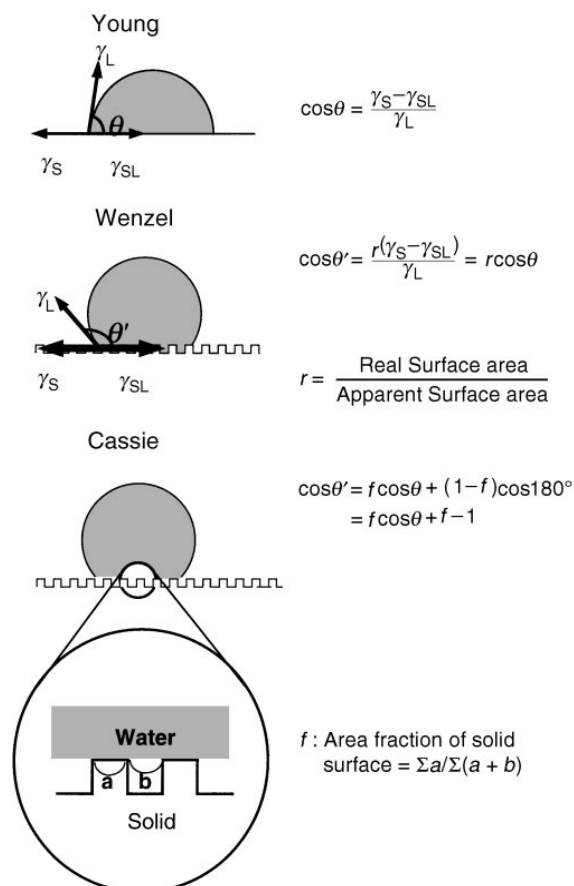


Figura 5: Efeito da rugosidade na hidrofobicidade de uma superfície sólida

A hidrofobicidade de uma superfície pode ser avaliada com acurácia a partir das medidas ângulos de avanço e de retrocesso (DORRER *et al.*, 2006). O ângulo de avanço é associado com a molhabilidade de uma área adicional a da topografia da superfície e varia de acordo com a maneira segundo a qual a gota se expande. O ângulo de retrocesso é relacionado às áreas da superfície que não foram molhadas mediante expansão da gota.

Quando uma superfície é verdadeiramente hidrofóbica, o ângulo de retrocesso é alto e a histerese do ângulo de contato é elevada. Por isso, é possível que uma gotícula de água se mova livremente haja vista que o movimento da gotícula sobre a superfície plana é contínuo quando comparado ao realizado sobre uma superfície estruturada. Nesse caso, a linha de contato vazante tem que pular de uma ondulação para outra segundo movimentos discretos, pois há uma seqüência de estados metaestáveis separados por barreiras de energia. No caso de superfícies super-hidrofóbicas com histerese do ângulo de contato com a água baixo, a gota de água rola e desliza na superfície e, durante esse movimento, contaminantes são incorporados à mesma.

Johnson *et al.* (1996) simularam o ângulo de contato de uma gota de água numa superfície idealizada e verificaram que durante o regime onde o modo Wenzel é dominante, o ângulo de contato e a histerese influenciam no acréscimo da hidrofobicidade da superfície hidrofóbica subordinadamente ao aumento do fator rugosidade.

O avanço da tecnologia tem estimulado o desenvolvimento de novos materiais que requerem superfícies hidrofóbicas e interfaces com baixa adesão (baixa energia de superfície) e fricção. Em vários sistemas de engenharia a demanda por superfícies super-hidrofóbicas é crescente. Ainda, artefatos de biopolímeros naturais (que são hidrofílicos) podem ser recobertos com filmes super-hidrofóbicos para que a umidade do ar não acarrete perdas das propriedades mecânicas daqueles materiais.

Nas superfícies super-hidrofóbicas ocorrem algumas restrições às reações químicas com moléculas de água assim como à formação de ligações com essas moléculas. Fenômenos diversos tais como a aderência, a oxidação e a condução de corrente, a aderência e a oxidação são inibidas por estas superfícies.

Superfícies sintéticas que simulam a propriedade de auto-limpeza característica de algumas plantas que apresentam um fantástico sistema de repulsão à água, dentre as quais se destaca a flor de lótus, têm sido fabricadas (BHUSHAN & JUNG, 2008).

O efeito observado nas flores de lótus, que combina repulsão à água com a propriedade de auto-limpeza, ficou conhecido como Efeito Lótus pois estas propriedades são vistas na planta *Nelumbo Nucifera Lótus* (OTTEN *et al.*, 2000). A Figura 6 ilustra o Efeito Lotus na superfície da folha de uma planta mediante derramamento de água.



Figura 6: Superfície de uma planta super-hidrofóbica.

Os resultados do trabalho de OTTEN *et al.* (2000), obtidos a partir de medidas de ângulo de contato e de microscopia eletrônica, associam a hidrofobicidade da superfície das folhas dessas plantas à rugosidade observada na superfície de algumas estruturas elásticas tais como a de fios de cabelo, conforme Figura 7.

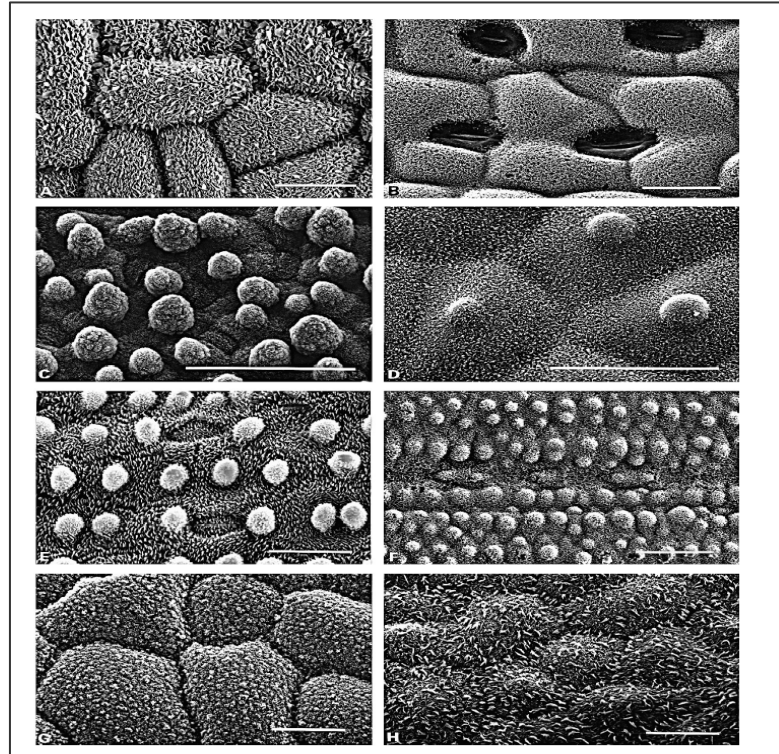


Figura 7: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura: superfícies de algumas plantas onde se verifica o Efeito Lótus (OTTEN *et al.*, 2000).

Os micronódulos observados não oferecem área de superfície suficiente para que as moléculas de água se apoiem. Então, a água se contrai em gotas e rola sobre a superfície. Em superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas, a água cobre a superfície e assume uma estrutura hemisférica, deixando o material "molhado".

Superfícies que naturalmente repelem água tais como as das folhas de lótus ou aquelas onde o deslocamento da gota de água ocorre num suporte. Nessas superfícies a rugosidade é composta por estruturas inchadas em microescala ou micronódulos (denominadas *papillae* para muitas folhas de plantas) e, em nanoescala, se observa estrutura com aspecto áspero sobre o topo desses micronódulos (Figura 7).

O deslocamento da água sobre essas nanoestruturas que funcionam como suportes para o avanço do líquido permitem o aumento da área de contato líquido-ar e viabilizam aumento da quantidade de ar aprisionado nos entalhes. Isso pode facilitar a repulsão macroscópica e microscópica de gotas.

A presença da rugosidade na superfície é mais importante que o fato da superfície apresentar baixa energia pois não é necessário que tenha uma energia de superfície extremamente baixa para que a super-hidrofobicidade seja atingida.

Nas folhas das plantas normalmente são observados recobrimentos hidrofóbicos constituídos por cera composta por cristais parafínicos contendo predominantemente grupos CH_2 que contém moderadamente baixa energia. Logo, não há grupos que conferem energia de superfície significativamente baixa tais como os grupos CH_3 ou os fluorcarbonos. A rugosidade pode ampliar as propriedades de hidrofobicidade de superfícies de moderadamente baixa e de muito baixa energia de superfície para os níveis correspondentes à super-hidrofobicidade. Há casos em que superfícies hidrofílicas exibem super-hidrofobicidade após rugosidade (JOHNSON *et al.*, 1993).

Uma gota sobre uma superfície rugosa é um sistema multiescala no sentido de que propriedades em macroescala tais como o ângulo de contato e a histerese de ângulo de contato não podem ser determinadas somente por equações em macroescala. Assim, o sistema em macroescala não pode ser tratado como se fosse fechado. A análise termodinâmica em macroescala permite prever o ângulo de contato tanto para o regime de Wenzel como para o de Cassie, porém a transição entre esses dois estados e a histerese de ângulo de contato envolvem processos e instabilidades em escala micrométrica assim como em escala molecular que são inerentes propriedades de adesão da superfície (JOHNSON *et al.*, 1993).

Superfícies super-hidrofóbicas sintéticas podem ser obtidas por funcionalização química, funcionalização física ou recobrimentos (filmes). Esses métodos viabilizam a modificação química de superfícies hidrofílicas. através de vários métodos que levam ao aumento da rugosidade superficial conjugada com moléculas de baixa energia superficial, e enrugamento de superfícies de materiais hidrofóbicos. Estes tratamentos geram superfícies com microestrutura completamente ordenada e com uma pequena taxa de área de contato na interface líquido-sólido.

Dorrer *et al.* (2006) analisaram as variações nos ângulos de contato exibidos pelas superfícies de amostras de Si com rugosidade artificialmente preparadas. As superfícies foram quimicamente modificadas através da incorporação de grupos fluorados. Os autores mostraram que há variações locais dos ângulos de contato entre uma gota de água e a superfície. Essas variações são atribuídas a diferentes padrões de rugosidades locais de acordo com os tamanhos das colunas que formam a topografia e da distância entre elas. Logo, há variações nas áreas sobre o ar aprisionado sobre as quais as gotas de água se espalham.

Alguns filmes polimerizados por plasma podem apresentar baixa energia de superfície e esta superfície pode ser semelhante a do poli-tetrafluoretileno – PTFE (Teflon) - apresenta ângulo de contato com a água igual a 120° , conforme Figura 8. Neste contexto, recobrimentos fluoropoliméricos produzidos por plasma são extensamente utilizados devido às suas características tais como: baixa energia de superfície, alta estabilidade térmica, biocompatibilidade e resistência química.

Diversos tipos de fluoromonômeros assim como hexafluorpropileno, tetrafluoretileno, tetrafluormetano, perfluorbenzeno entre outros têm sido usados para produzir superfícies super-hidrofóbicas de diferentes tipos.

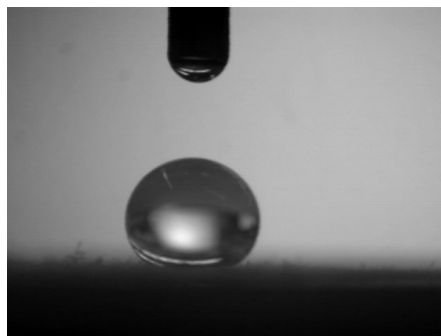


Figura 8: Gota de água em contato com a superfície do Teflon

O ângulo de contato que é fornecido a partir das equações de Wenzel e Cassie é um parâmetro em macroescala e é conhecido como “ângulo de contato aparente”. O ângulo verdadeiro, sobre o qual a interface líquido-vapor entra em contato com a superfície sólida em micro e nanoescala pode ser diferente. Há diversas razões para isso.

2.4. Plasma

A síntese de recobrimentos poliméricos constitui um importante campo da ciência contemporânea já que essa técnica é aplicada quando se deseja alterar algumas propriedades de superfície ou microestruturais diversas classes de materiais. Diferentes tecnologias são utilizadas, dentre as quais as tecnologias de plasma plasma via “*glow discharge*” (descarga luminescente ou plasma frio) sob baixo vácuo. Esses plasmas têm sido utilizados para modificar materiais orgânicos pois, devido à baixa capacidade calorífica dos elétrons, as amostras expostas ao tratamento (substratos) permanecem nessa faixa de temperatura ou próximos dela (ZANINI *et al.*, 2008).

A proteção dos bioplásticos sintetizados a partir de amido contra a umidade tem sido obtida através da aplicação de uma finíssima camada de recobrimento polimérico sobre os mesmos utilizando a tecnologia de deposição por plasma sob baixo vácuo (THIRÉ *et al.*, 2005; SIMÃO *et al.*, 2006a).

Os recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) possuem propriedades físicas relacionadas a micro-dureza, índice de refração óptica e repelência à água. O plasma de baixa frequência pode induzir a polimerização de um gás precursor sobre a superfície de um substrato polimérico e grupos funcionais tais como hidroxila e carboxila podem ser incorporados ao material sob condições específicas de plasma (CHAN *et al.*, 1996).

Compostos fluorados são muito utilizados para criar superfícies hidrofóbicas e super-hidrofóbicas (ângulo de contato com uma gota séssil de água entre 120 e 150° e baixa histerese de ângulo de contato). O hexafluoreto de enxofre (SF₆) é um composto eletronegativo atóxico. Possui alta capacidade de atacar elétrons e, por isso, é utilizado em descargas elétricas como fonte de flúor (LIEBERMAN & LICHTENBERG, 1994). Descargas a baixas pressões (abaixo de 10⁻³ mbar) são muito utilizadas para promover “*etching*” em silício e em superfícies de óxido de silício (materiais que são aplicados na indústria eletrônica). Conforme reportado na literatura, processos similares em materiais poliméricos também podem inserir flúor nas cadeias poliméricas (CRUZ-BARBA *et al.*, 2002).

Os plasmas que contêm átomos de flúor são largamente utilizados na indústria de semicondutores quando se deseja introduzir grupos funcionais fluorados em superfícies e formação de ligações C–F. Esses plasmas também atuam como agentes de desbaste químico de superfícies. Quando é aplicado em condições específicas, geralmente acarreta hidrofobização das superfícies, ou seja, o aumento da repelência à água (redução da permeação e absorção de água) através da incorporação de espécies hidrofóbicas tais como átomos de flúor e grupamentos CF_x . Durante o processo de tratamento por plasma de SF_6 , um dos fenômenos que ocorrem é a ionização do gás, formando espécies F^* e SF_x^+ . Essas espécies são incorporadas à superfície do material. No caso de plasmas de hexafluoreto de enxofre (SF_6) ocorre o desbaste químico da superfície concomitantemente à incorporação de grupos fluoretados e à formação de ligações C–F. Durante o processo de desbaste há formação de gases voláteis tal como o tetrafluormetano (CF_4).

2.5. Tratamento de Amido por Plasma

Filmes finos de a:C-H foram depositados sobre os filmes de amido através da exposição da superfície dos mesmos a um tratamento via plasma por “*glow discharge*” (plasma via descarga luminescente ou plasma frio) de hidrocarbonetos gasosos em um sistema de deposição a vácuo.

A deposição de filmes finos por plasma frio apresenta inúmeras vantagens: quase todos os componentes químicos voláteis podem ser utilizados como monômeros, o processo de recobrimento ocorre em apenas uma etapa de reação, são necessárias somente pequenas quantidades do monômero para dar início ao processo e o método não é energeticamente intenso (SARMADI *et al.*, 1995).

Os hidrocarbonetos precursores do plasma testados foram o 1-buteno (C_4H_8) e o 1,3-butadieno (C_4H_6) que sofreram polimerização induzida por plasma. Antes da deposição os filmes foram envelhecidos por 7 a 30 dias sob umidade relativa do ar (U.R.) de $(50 \pm 5)\%$. A escolha dos gases e das condições de deposição foram baseadas em experiências realizadas no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE e nos trabalhos de VIDAURRE (2001).

Em ambiente de vácuo, os filmes à base de amido podem perder água. Após a deposição por plasma, quando a câmara de deposição a vácuo é aberta, a pressão no interior do reator entra em equilíbrio com a pressão atmosférica. Pode ocorrer, conseqüentemente, o inchamento do filme de amido devido à absorção de água (THIRÉ *et al.*, 2003). Isso justifica o controle da pressão de base no interior da câmara, que foi mantida acima de 6 Pa, o que evita o excesso de perda de solvente. Esse procedimento era descrito em outros trabalhos (THIRÉ *et al.*, 2005).

Assim, no processo para o recobrimento dos filmes de amido por plasma foram empregadas condições de deposição mais brandas para não comprometer a integridade estrutural do substrato. Esse processo incluiu o emprego de pressão de base mais elevada (acima de 6 Pa), um método de limpeza do sistema utilizando o próprio gás precursor do plasma e a introdução contínua deste gás na câmara após o desligamento da radiofrequência.

Os autores justificaram a escolha da pressão de base mostrando que quando o sistema de bombeamento de gás mantinha a pressão de base no reator a 10^{-3} Pa antes da introdução do gás de trabalho a 8 Pa os substratos trincavam. Foram utilizadas no sistema uma bomba mecânica e uma bomba difusora. Comportamento similar é citado na literatura por LII *et al.* (2002) para grânulos de amido submetidos a severas condições de vácuo. Para evitar o trincamento dos substratos os mesmos foram submetidos a altas condições de vácuo. Então a pressão de bombeamento do gás na câmara foi mantido a 6 Pa com a adição de somente uma bomba mecânica. Para garantir a limpeza do ambiente antes da deposição, a câmara de vácuo foi mantida a pressão de operação de 8 Pa durante 15 min controlando o fluxo de gás a fim de manter a pressão constante.

Para o recobrimento dos filmes de amido por plasma foi empregada pressão de base de 6 Pa. A pressão total dentro do reator e a energia entregue ao plasma, medida em termos do “*self-bias*”, foram mantidas constantes em 8 Pa e -60 V, respectivamente. Esses parâmetros de operação são considerados brandos. O tempo de exposição dos filmes ao plasma foi variado.

Nos filmes gelatinizados durante 5 min e expostos ao plasma de 1,3-butadieno a absorção de água apresentou redução de até $(82 \pm 4)\%$ quando recoberto com um filme

de 100 nm de espessura. No entanto, os recobrimentos produzidos a partir de plasma de 1-buteno apresentaram uma redução média da absorção de água de $(52 \pm 4)\%$, em média, independentemente da espessura do recobrimento.

Quando os filmes gelatinizados durante 90 min foram utilizados como substrato para a deposição a partir de 1-buteno, observou-se uma variação significativa da redução do teor de água absorvida pelos filmes em função do tempo de exposição ao plasma. Concomitantemente, houve diminuição da espessura do recobrimento. Quando o plasma de 1-buteno foi utilizado, o maior percentual para a redução no teor de absorção de água foi de $(90 \pm 5)\%$ quando os recobrimentos apresentavam espessura de, aproximadamente, 80 nm.

O aumento da absorção de água em filmes com recobrimentos mais espessos pode ser atribuído à formação de trincas decorrentes do relaxamento de tensões internas do filme depositado, como foi observado por outros autores (VIDAURRE, 2001).

Uma gota séssil de água ($20\mu\text{l}$) foi colocada em contato com a superfície dos filmes durante 30 s. Os ângulos de contato entre a superfície e uma gota de água obtidos para os filmes gelatinizados durante 5 min eram iguais a $(37\pm 3)^\circ$, dependendo do filme e das condições ambientais durante a análise. Após serem recobertos com plasma de 1,3-butadieno, exibiram ângulo de contato de $(81 \pm 6)^\circ$. Após serem expostos ao plasma de 1-buteno resultou em ângulos de contato de $(82 \pm 5)^\circ$. Os ângulos de contato nos filmes gelatinizados durante 90 min eram de $(53\pm 4)^\circ$, dependendo do filme e das condições ambientais durante a análise. Após serem recobertos com plasma de 1-buteno, exibiram ângulo de contato de $(82 \pm 5)^\circ$.

As melhores condições de tratamento por plasmas tanto de 1-buteno como de 1,3-butadieno originaram recobrimentos da ordem de 100 nm o que atenuou a inerente sensibilidade à água inerentes aos filmes de amido de milho. Os melhores resultados obtidos foram com o plasma de 1,3-butadieno sob pressão de trabalho de 8 Pa e -60V de “*self-bias*”. Conforme mostrado em trabalhos correlatos realizados pelo mesmo grupo de pesquisa os recobrimentos produzidos a pressão de base de 6 Pa são lisos, livres de oxigênio e exibem baixa tensão interna (COUTINHO *et al.*, 2003; SIMÃO *et al.*, 2006a) Isso foi verificado após a deposição de recobrimentos de diferentes espessuras depositados sob as mesmas condições.

Os autores justificaram a escolha daquela pressão de base após observarem que os substratos trincavam quando o sistema de bombeamento de gás mantinha a pressão de base no reator a 10^{-3} Pa antes da introdução do gás de trabalho a 8 Pa. Foram utilizadas no sistema uma bomba mecânica e uma bomba difusora. Quando grânulos de amido foram submetidos a severas condições de vácuo, Lii *et al.* (2002) verificaram comportamento similar. Para evitar o aparecimento de trincas nos substratos os mesmos foram submetidos a altas condições de vácuo. Então a pressão de bombeamento do gás na câmara foi mantido a 6 Pa com a adição de somente uma bomba mecânica. Para garantir a limpeza do ambiente antes da deposição, a câmara de vácuo foi mantida a pressão de operação de 8 Pa durante 15 min com simultâneo controle do fluxo de gás para que a pressão fosse mantida constante. Após medidas de ângulo de contato foi verificado que a superfície era hidrofílica. A absorção de água pelos filmes foi reduzida em até 80% ao passo que o ângulo de contato exibiu acréscimo maior que 100%.

3. METODOLOGIA DA PESQUISA

3.1. Preparação dos Filmes de Amido Termoplástico

A matéria-prima para a produção dos plásticos processados como filmes filmes foi o amido de milho produzido por Refinações de Milho Brasil Ltda (São Paulo, Brasil). O amido foi lavado, seco e armazenado para uso nos Laboratórios do Grupo Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE. A técnica de processamento por “*casting*” (vazamento) foi o adotado para a obtenção dos filmes de amido termoplástico. O processamento foi iniciado a partir de uma dispersão contendo 5 g de amido de milho e 0,75g de glicerol suspensos em 100 ml de água destilada (5% p/v) aquecida sob refluxo com agitação mecânica a 150 rpm durante de 300 s.

Em seguida, porções de 20 ml foram vertidas em placas de Petri. As amostras foram levadas à estufa sob 67°C durante 12 h a fim de promover a evaporação do solvente. Após a secagem, os filmes foram acondicionados em dessecador com umidade relativa do ar (UR) controlada em $50 \pm 5\%$ durante 10 dias. Após esse período, os filmes foram submetidos a tratamentos por plasma ou à realização de medidas.

Através deste processo, foram obtidos filmes homogêneos, flexíveis e transparentes. Esses bioplásticos apresentaram estruturas características de um processo de gelatinização incompleta, conforme descrito por THIRÉ *et al.* (2003).

A presença de grânulos de amido na superfície do filme é dependente do tempo, temperatura e condições de cisalhamento durante o processamento. Foram escolhidos parâmetros de processamento que levassem à gelatinização parcial do amido pois a microestrutura do material após o processamento seguido de secagem apresenta topografia heterogênea, o que facilita a avaliação dos efeitos dos plasmas compostos por diferentes espécies químicas.

3.2. Tratamentos por Plasma

O sistema para tratamento por plasma utilizado era composto por um reator a plasma com acoplamento capacitivo a diodo de radiofrequência. O reator consistia de uma câmara de vácuo de tipo campânula em cujo interior estão montados dois eletrodos

circulares e planos de aproximadamente 370 cm², dispostos paralelamente e espaçados de 3,5 cm. Os eletrodos foram fabricados com aço inoxidável. O eletrodo inferior (catodo) era alimentado por uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz. A conexão da fonte ao eletrodo era feita por meio de um circuito casador de impedâncias, enquanto o eletrodo superior (anodo) era aterrado. No catodo era desenvolvida uma diferença de potencial de auto-polarização (ou “*self-bias*”) negativa e que variava de acordo com a potência de radiofrequência aplicada ao sistema e com a pressão de operação que determinavam a energia com a qual os íons positivos que bombardeavam a superfície do substrato durante a deposição. O sistema de vácuo era constituído por uma bomba mecânica de alto vácuo e uma bomba difusora a óleo. Apenas a bomba mecânica era utilizada durante o presente trabalho devido às pressões de base e de operação empregadas. Todos os processos por plasma foram iniciados a pressão de base acima de 6 Pa.

Os filmes de amido foram fixados ao catodo do reator e expostos a plasmas via “*glow discharge*” sob baixo vácuo de metano (CH₄) para que recobrimento de carbono amorfo hidrogenado (a:C-H) fosse depositado. Filmes de amido como produzidos e recobertos foram tratados por plasmas similares de hexafluoreto de enxofre (SF₆) segundo diferentes parâmetros de operação. Houve variações na potência de radiofrequência fornecida ao plasma, no “*self-bias*” e nos intervalos de tempo dos tratamentos.

A fim de que as propriedades químicas dos recobrimentos fossem posteriormente caracterizadas, pequenas amostras (“*wafers*”) de silício eram submetidas aos mesmos tratamentos que os filmes de amido simultaneamente. Os substratos de Si foram colocados dentro da câmara de deposição ao lado filmes de amido. Esses substratos foram presos ao catodo do reator e próximos aos filmes de amido.

Um estudo sistemático dos efeitos do plasma de SF₆ foi estabelecido após análise dos resultados observados como consequência da ação do “*etching*” do SF₆ sobre os filmes recobertos com a:C-H.

Após o recobrimento a-C:H, a superfície dos filmes de amido de milho e os “*wafers*” de Si foram submetidos a tratamento via plasma frio de hexafluoreto de

enxofre (SF₆). Ao final da deposição do a:C-H a fonte de radiofrequência era desligada e a entrada de CH₄ no reator impedida pelo fechamento de uma válvula. Em seguida, a introdução de SF₆ gasoso no reator era feita através da abertura de outra válvula e, então, a fonte era religada. Todos os tratamentos foram realizados com pressão de operação igual a 8 Pa.

3.3. Medida da Espessura dos Recobrimentos

A espessura dos recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) foi medida a partir de amostras de silício recobertas de maneira idêntica a que os filmes de amido de milho foram recobertos. A altura do degrau produzido nos substratos de silício durante o procedimento foi medida com o auxílio de um perfilômetro Stylus, modelo Dektak II.

3.4. Caracterização Morfológica por AFM

Imagens da superfície dos filmes foram obtidas com o microscópio ótico Olympus, modelo BX60M, equipado com câmara CCD acoplada a um computador e pertencente ao Laboratório de Microscopia Óptica e Análise de Imagens do PEMM/COPPE.

As superfícies também foram analisadas morfológicamente através da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM). As análises foram realizadas ao ar e à temperatura ambiente.

Na primeira etapa, quando os filmes de amido foram expostos à plasma frio de CH₄ posteriormente submetidos ao tratamento com plasma similar de SF₆, foi utilizado o Microscópio Topometrix Accurex IIL (Topometrix, Santa Clara, USA), do Laboratório de Microscopia de Ultra Alta Resolução do PEMM/COPPE. O microscópio foi operado em contato intermitente usando um “*tip*” de silício (MikroMaschTM NSC16) preso a uma haste (sistema massa-mola) com uma constante de mola de 40 N/m e frequência de ressonância na faixa de 170 kHz. A varredura da superfície foi executada com a haste operando com frequência de oscilação livre e diferentes amplitudes, dependendo da estabilidade e do contraste de fase obtidos. A amplitude foi mantida acima de 80 nm e o “*set point*” foi fixado de 10 a 30% da amplitude livre de oscilação a fim de garantir que o microscópio operasse no modo de

contato intermitente. As amostras foram fixadas em placas de vidro através de fitas adesivas dupla-face e imagens geradas por microscopia de força atômica foram obtidas ao ar.

Na segunda etapa, onde os efeitos do “*etching*” via plasma de SF₆ sobre os filmes de amido de milho como produzidos (sem recobrimento) foram sistematicamente estudados, algumas imagens das amostras foram capturadas através de um microscópio de força atômica *JPK Instruments* (Alemanha), do Laboratório de Microscopia de Ultra Alta Resolução do PEMM/COPPE. As mesmas foram obtidas em modo dinâmico usando um “*cantilever*” *Micromasch* NSC16 com uma constante de mola de 5N/m. A frequência de oscilação livre da haste durante a varredura foi livre e a diferentes amplitudes. O “*set point*” foi fixado em aproximadamente 50% da amplitude de oscilação livre.

3.5 Medidas de Ângulo de Contato

O comportamento da molhabilidade da superfície de todas as amostras de filmes de amido de milho como produzidos (como produzido) assim como a dos filmes expostos aos diferentes plasmas foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contato. O goniômetro A-100-00 Ramé-Hart (Mountain Lakes, USA), modelo NRL, pertencente ao IMA/UFRJ foi utilizado. O equipamento foi operado em ar e à temperatura ambiente.

Sobre a superfície de cada amostra foi aplicada uma gota séssil de água (2,5 µl). A imagem da gota foi captada por uma câmara digital. Os ângulos de contato foram medidos automaticamente por meio de um computador acoplado ao equipamento. A absorção da gota de água pelos filmes recobertos foi acompanhada com base na evolução da gota após serem coletadas medidas a cada 15 s durante intervalo de tempo máximo de 600 s. A partir desses dados obtidos foram obtidos gráficos que representam o comportamento da molhabilidade da superfície durante 600 s.

3.6 Caracterização Química

Na caracterização química das superfícies expostas aos diferentes plasmas a espectroscopia de fotoelétrons (XPS) foi utilizada. O equipamento utilizado na análise consiste em um sistema SPECS equipado com um analisador hemisférico PHOIBOS-

100 usando radiação Al K α no raio-X usando pressão de fundo na faixa de 10⁻⁸ Pa. A análise dos picos ocorreu após subtração do “*background*” usando picos *Gaussian-Lorentzian* padrões obtidos do software Casa XPS incluso no equipamento. O sinal do carbono 1s, a 285 eV, foi selecionado para a energia de calibração.

A incorporação de diferentes espécies químicas nas superfícies dos filmes de amido de milho foi analisada através da análise das mudanças na composição química das superfícies das amostras (“*wafers*”) de Si mantidas no interior do reator em todos os processos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A micrografia óptica da superfície dos filmes de amido termoplástico parcialmente gelatinizados (durante 300 s) e processados por vazamento é apresentada na Figura 9. A superfície dos filmes é composta por uma morfologia bifásica, constituída por estruturas de tamanhos e formas variadas irregularmente dispersas em uma matriz contínua. Essas duas fases são compostas por uma região granular e uma região contínua. A primeira é formada por grânulos de amido levemente inchados (região rica em amilopectina). A região contínua, denominada matriz, é composta principalmente por moléculas de amilose. Essa morfologia é descrita em outros trabalhos (THIRÉ, 2003).

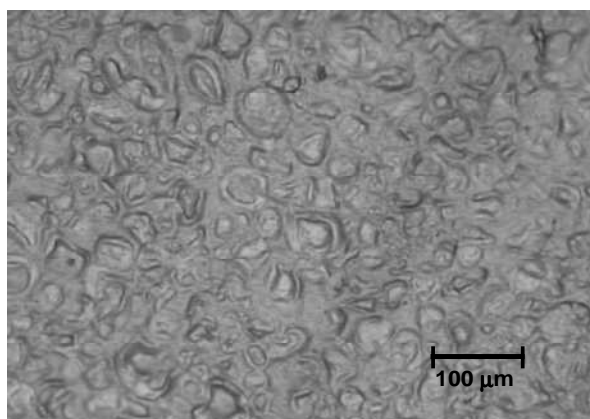


Figura 9: Micrografia óptica (200x) de superfície típica de filme de amido parcialmente gelatinizados

Imagens obtidas através de microscopia de força atômica (AFM) confirmam a morfologia anteriormente descrita. Imagens do perfil topográfico dos filmes de amido de milho termoplástico (Figura 10) e do contraste de fase desses materiais corroboram a distinção entre matriz e região granular (Figura 11).

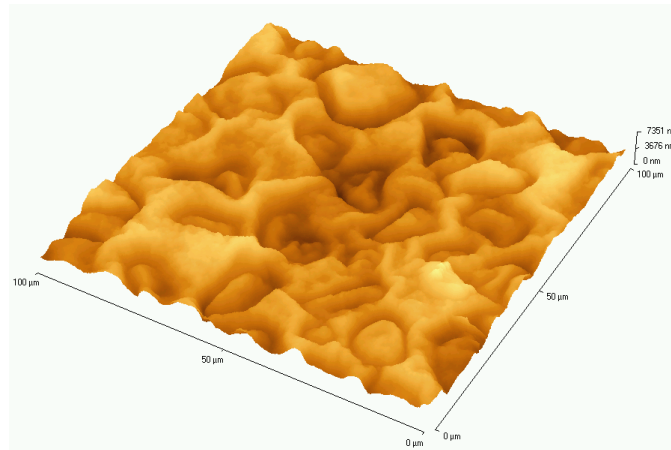


Figura 10: Morfologia de filmes de amido de milho termoplástico parcialmente gelatinizados (representação tridimensional da topografia)

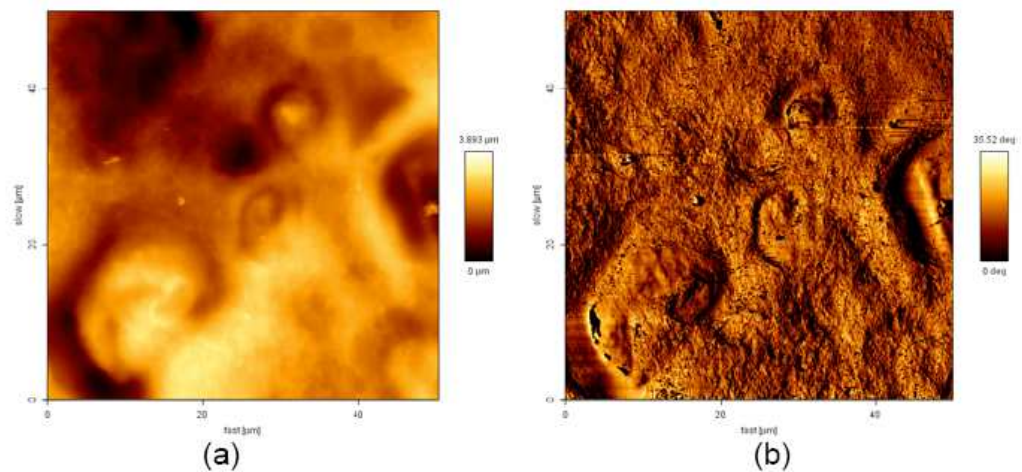


Figura 11: Morfologia de filmes de amido de milho termoplástico parcialmente gelatinizados (a) imagem de AFM da topografia e (b) imagem de contraste de fase da região mostrada em (a).

O resultado do comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido produzidos por vazamento está apresentado no gráfico da Figura 12. Medidas de ângulo de contato entre a superfície destes filmes e uma gota séssil de água ($2,5\mu\text{ l}$) mostram ângulos de contato iniciais de $(37 \pm 3)^\circ$, dependendo do filme e das condições ambientais durante a análise. O valor do ângulo de contato inicial declina rapidamente

com o tempo de exposição à água. Após 600 s a gota é totalmente absorvida pelo filme. Esse comportamento indica que esses bioplásticos são hidrofílicos.

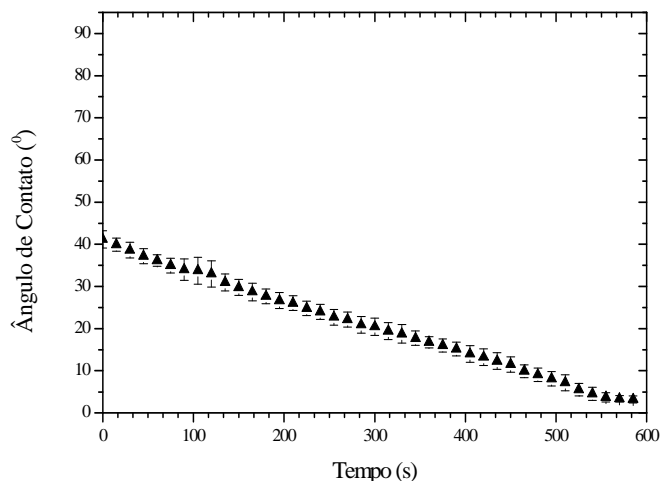


Figura 12: Comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido de milho termoplástico como produzidos (sem recobrimento).

Para atenuar a afinidade com a água característica dos filmes como produzidos (sem recobrimento), as superfícies desses bioplásticos foram recobertas com filmes de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) depositados via plasma frio de CH₄ a diferentes condições e tempos de deposição.

O comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido de milho recobertos via plasmas de CH₄ durante 30 min a -60 V e a -100 V de “*self-bias*”, respectivamente, sem controle da potência é mostrado nos gráficos da Figura 13. As superfícies que originalmente apresentavam ângulos de contato de $(37 \pm 3)^\circ$, dependendo do filme e das condições ambientais durante a análise, exibem ângulo de contato inicial de 85° após serem recobertas com a:C-H a -60 V. Quando os recobrimentos foram depositados a -100 V o ângulo de contato inicial é igual a 80° . A hidrofobicidade das superfícies não é permanente, ou seja, as superfícies recobertas não apresentam estabilidade quando em contato com a água. O ângulo de contato retorna ao valor inicial após 540 s de contato entre a superfície recoberta a -100 V e a gota de água. Em contrapartida, a queda foi de apenas 30 % quando o recobrimento foi produzido a -60 V.

Os recobrimentos depositados a potenciais menores que -100 V são majoritariamente poliméricos pois a ablação física (“*etching*”) produzida pelo plasma é mais branda. Quando os recobrimentos são produzidos a potenciais acima de -60 V tendem a ser do tipo diamante (mais rígidos). A superfície polimérica apresenta molhabilidade menor que a do tipo diamante pois a interface entre o substrato e o recobrimento de a:C-H é menos tensionada, ou seja, a energia interfacial é baixa.

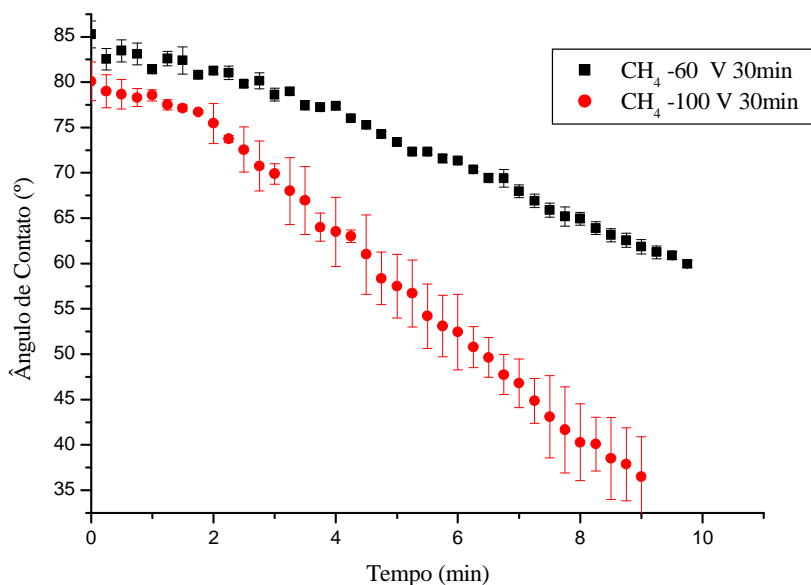
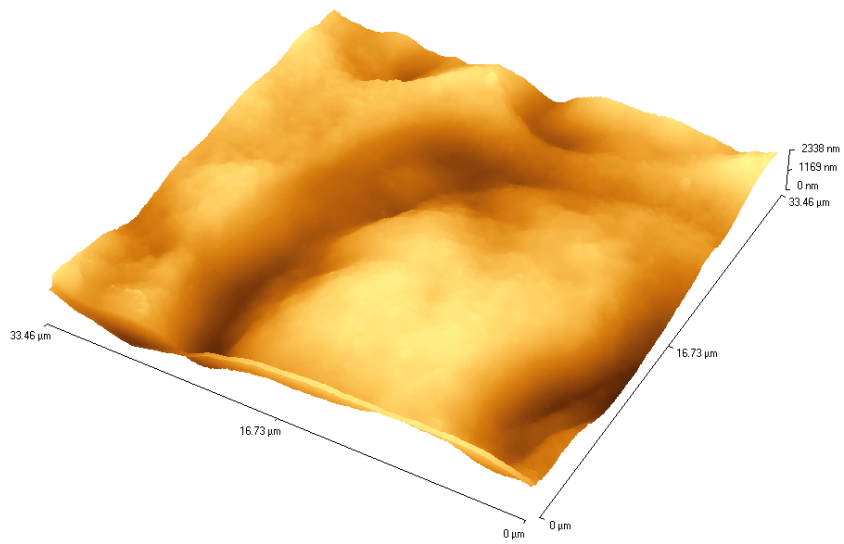
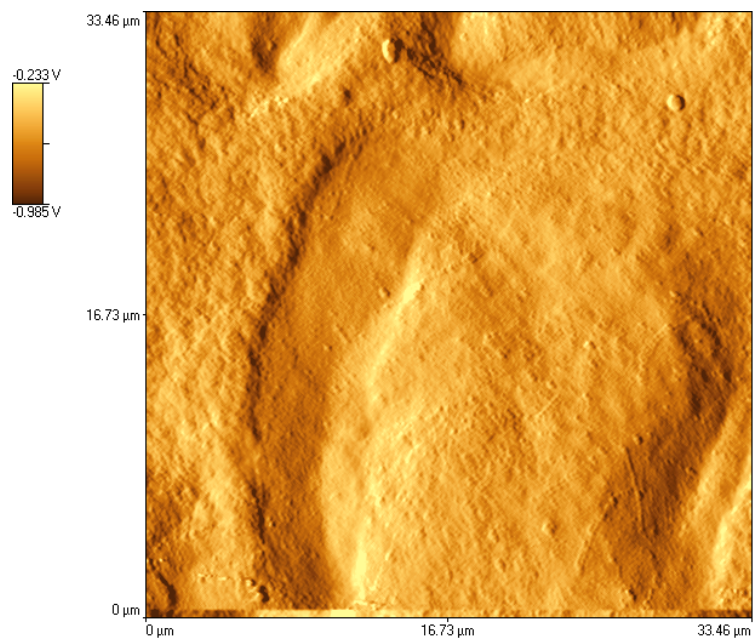


Figura 13: Comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido de milho termoplástico recobertos via plasmas de CH₄ durante 30 min a -60 V e a -100 V de “*self-bias*”, respectivamente.

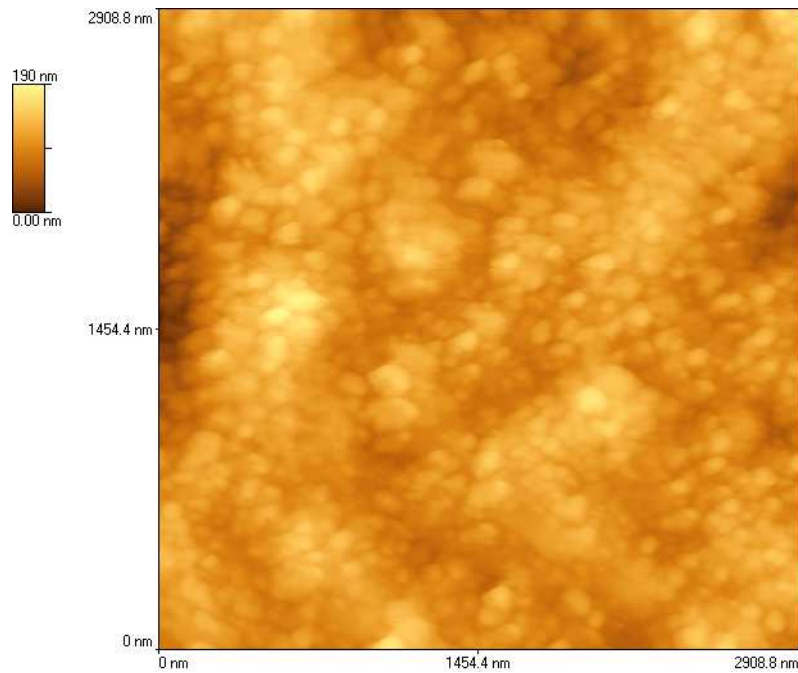
A espessura dos recobrimentos de a:C:H produzidos a partir do plasma de CH₄ a -100V de “*self-bias*” sem o controle da potência é de 50 nm. Imagens geradas por AFM típicas desses recobrimentos são exibidas na Figura 14 e indicam que os recobrimentos de a:C:H não alteram a morfologia original dos filmes de amido. Observa-se nas Figuras 14(a) e 14(b) os envelopes granulares. Na Figura 14(c) está a matriz contínua composta majoritariamente por amilose. É possível visualizar estruturas arredondadas dispersas na matriz.



(a)



(b)



(c)

Figura 14: Imagens geradas por AFM da superfície de filmes de amido de milho parcialmente gelatinizados e recobertos por filmes a:C-H produzidos a -100V de “*self-bias*”. (a) e (b) superfície da matriz e região de envelopes granulares. (c) Imagens geradas por AFM dos detalhes da matriz. Barra de escala = 400 nm. Z-scale amounts 190 nm.

Após recobrimento com a-C:H depositado sob diferentes condições, esses filmes foram tratados por plasma de SF₆ e o resultado está apresentado nos gráficos da Figura 15. Observou-se que quando os filmes poliméricos foram depositados a -60 V de “*self-bias*” e 40 W durante 30 min e subsequentemente tratados com tratamento com SF₆ durante 60 s, ocorreu surpreendente transformação no comportamento cinético apresentado por essas superfícies nas quais foi medido ângulo de contato inicial de 95°. O mesmo fenômeno foi apresentado sobre os recobrimentos poliméricos depositados a -100 e a -120 V de “*self-bias*” durante 30 min. A -100 V, houve significativo aumento do ângulo de contato inicial para níveis que caracterizam hidrofobicidade e a superfície mostrou maior estabilidade após 600 s. O ângulo de contato inicial aumentou para 94° e caiu para 89° após 600 s. O aumento mais significativo no ângulo de contato inicial foi observado nos recobrimentos depositados entre -100 e -120 V de “*self-bias*” e

posteriormente tratados via plasma de SF₆ durante 60 s. As superfícies recobertas a -120 V exibiram ângulo de contato inicial de 99°.

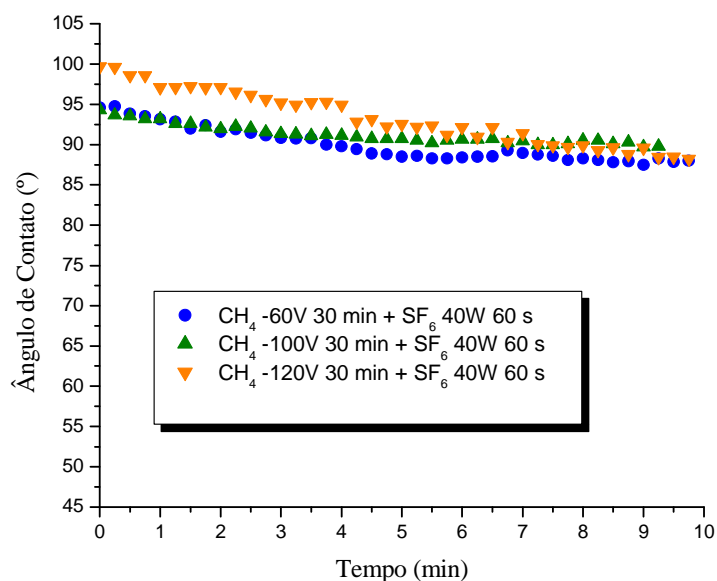


Figura 15: Comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido de milho termoplástico recobertos via plasmas de CH₄ durante 30 min a -60 V, -100 V e -120 V de “*self-bias*” (respectivamente) e 40 W expostos a subsequente tratamento via plasma de SF₆ durante 60 s.

O aumento dos ângulos de contato iniciais é atribuído à grande quantidade de átomos de flúor que pode ser incorporada quando a superfície é tratada durante 60 s aliada à alteração da morfologia do material.

SHIU *et al.* (2004) mostraram que a presença de compostos carbonofluorados na composição química de alguns materiais que exibem superfície plana apresentam baixa energia livre e ângulos de contato com uma gota séssil de água de 120°. NOSONOVSKY *et al.* (2008) observaram que superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas são formadas a partir da estruturação da rugosidade como corrugações locais. De acordo com os autores, o perfil de rugosidade da superfície do material superhidrofóbico (topografia de dimensões) deve ser controlado de maneira que as gotas de água possam ficar apoiadas no topo das estruturas que dão origem às corrugações e assim deslizar. A área dos apoios deve ser pequena e o ar deve ficar aprisionado na parte inferior às gotas.

A diminuição da área de contato sólido-líquido previne que a superfície seja molhada pela água que forma gota quando essa se espalha nos vales (NOSONOVSKY *et al.*, 2008). Esse comportamento na molhabilidade é chamado modo de Cassie ou modo composto (CASSIE *et al.*, 1954).

O comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido expostos ao plasma de CH_4 a -100 V de “*self-bias*” durante 30 min e posteriormente tratados via plasma de SF_6 a potenciais entre -60 e -100 V de “*self-bias*” durante diferentes intervalos de tempo (entre 20 e 100 s) foi influenciado pelo tempo de tratamento com plasma de SF_6 (gráficos da Figura 16) pois a conformação que o biopolímero adquire muda de acordo com essa variável.

Houve aumento do ângulo de contato inicial quando comparado com o verificado na amostra somente recoberta com a:C-H segundo as mesmas condições, porém a superfície não se tornou hidrofóbica. A estabilidade das superfícies após 600 s foi diversa.

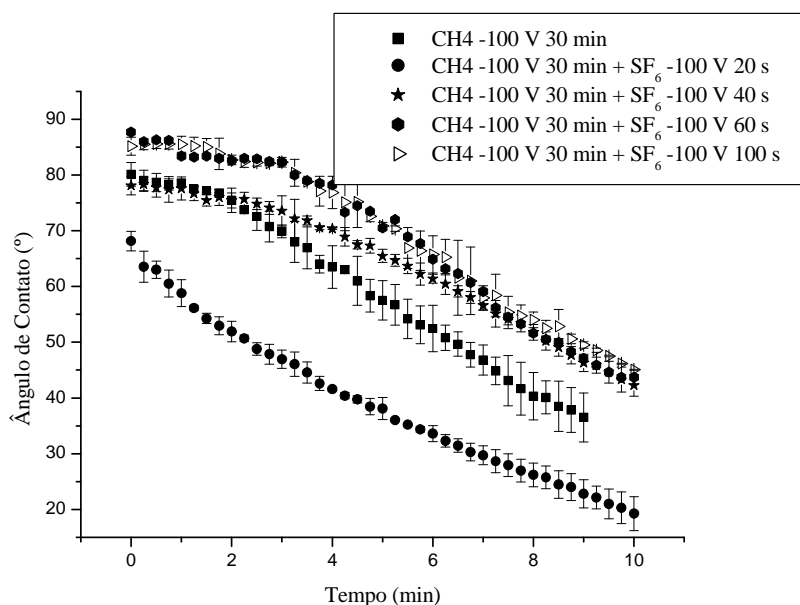


Figura 16: Comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido de milho termoplástico recobertos via plasmas de CH_4 durante 30 min a -100 V de “*self-bias*” e expostos a subsequente tratamento via plasma de SF_6 a -100 V durante 60 s intervalos de tempo entre 20 e 100s.

O comportamento observado no gráfico da Figura 16 pode ser explicado através do entendimento dos processos que ocorrem quando um filme de carbono é tratado por plasma de SF₆. A colisão das espécies altamente reativas presentes no plasma de SF₆ promove desbaste na superfície do bioplástico e essa dinâmica se torna mais intensa proporcionalmente ao aumento do tempo de exposição ao tratamento. Quando recoberto com a:C-H, o filme de amido apresenta ângulo de contato inicial de 80°. Esse valor sofre redução de 15% após 20 s de tratamento com SF₆ o que é atribuído à remoção das primeiras camadas atômicas superficiais do recobrimento devido ao desbaste da superfície provocado pelo “*etching*”. Porém, se observa que se o tratamento for prorrogado por mais 10 s, o valor o ângulo de contato inicial aumenta em 20%. O ângulo atinge valores próximos a 80° pois a superfície livre deve ser a interface entre o filme de amido e o recobrimento. A interface é a região mais tensionada, por conseguinte, a superfície é molhada pela água apesar da redução da hidrofobicidade.

Durante o intervalo de 30 a 40 s de tratamento ocorre ligeira queda no ângulo inicial (4%) que, seguidos mais 20 s, é acrescido de 12% e atinge 88° (maior ângulo verificado). Nesse período, ocorreram alterações na morfologia dos filmes de amido devido à ablação provocada pelo plasma de SF₆. Esse processo conduz à reestruturação da superfície devido à reticulação e posterior evolução à cristalização das cadeias de amido, de acordo com o tempo de exposição ao tratamento. O gráfico da Figura 19 mostra que as superfícies formadas se tornaram mais estáveis com o aumento do tempo de tratamento e que no material reticulado essa característica é mais pronunciada.

A dinâmica de reestruturação das cadeias poliméricas dos filmes de amido ocorre subsequentemente aos processos de desgaste dos recobrimentos de a:C-H devido à ação do “*etching*”. O comportamento cinético da molhabilidade das superfícies livres após o tratamento confirma o fenômeno. A pronunciada redução da molhabilidade que é atribuída à conformação adquirida pelo biopolímero é ilustrada pela evolução do ângulo de contato em função do tempo. A evolução dos ângulos de contato iniciais e finais e da estabilidade das superfícies tratadas, medida em termos das diferenças entre esses ângulos, são mostradas nos gráficos das Figuras 17, 18 e 19, respectivamente. A redução do ângulo de contato inicial (gráfico da Figura 17) após 20 s devido à remoção do recobrimento de a:C-H é acompanhada da redução da estabilidade da superfície pois o ângulo de contato final é o menor dentre os medidos (gráfico da Figura 18). Observa-

se a maior disparidade entre os valores do ângulos de contato inicial e final (gráfico da Figura 19) que atinge 50%. Quando o tratamento é estendido por mais 10 s, essa diferença é reduzida em 66% (ponto mínimo do gráfico da Figura 19).

Após 30 s de tratamento houve queda da molhabilidade que é justificada pelo aumento dos ângulos de contato inicial e final (gráficos das Figuras 17 e 18) acompanhados da elevação da estabilidade da superfície que se tornou menos sensível à absorção de água (a partir do ponto mínimo do gráfico da Figura 19). Este comportamento é similar ao descrito por CHAN *et al.* (1996) que mostraram que o tratamento por plasma em superfícies poliméricas conduz ao efeito de envelhecimento devido à reorientação de grupos funcionais ou de segmentos de cadeia na região exposta ao plasma.

O processo de reestruturação do filme de amido sob ablação é nitidamente dependente do tempo. As alterações às quais é atribuída a progressiva diminuição da estabilidade da superfície livre (em termos de redução à absorção de água) são comprovadas mediante análise da evolução dos valores referentes à diferença entre os valores dos ângulos de contato inicial e final. A exposição dos filmes de amido recobertos com a:C-H e ao “*etching*” de SF₆ durante um intervalo de tempo entre 30 e 60 s implica, ao final do tratamento, aumento de 2,7 vezes nessa diferença (gráfico da Figura 19). Observa-se que ocorre progressivo aumento dos ângulos de contato iniciais (gráfico da Figura 17) e finais (gráfico da Figura 18), simultaneamente, em todos os filmes tratados.

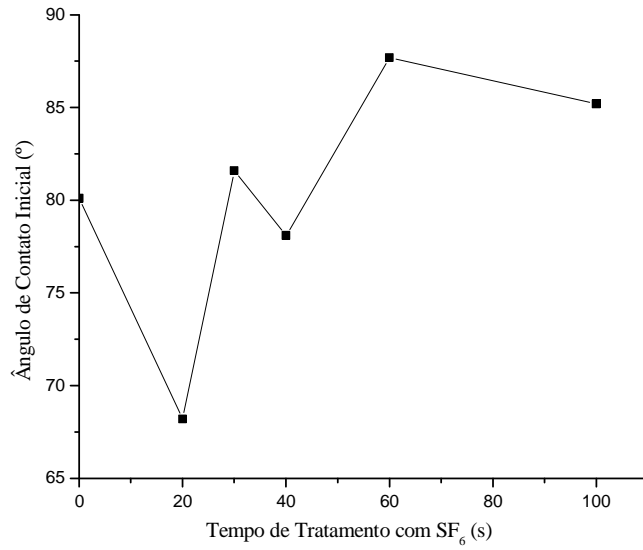


Figura 17: Evolução dos ângulos de contato iniciais apresentados na Figura 16: filmes de amido de milho termoplástico recobertos via plasmas de CH₄ durante 30 min a -100 V de “*self-bias*” e expostos a subsequente tratamento via plasma de SF₆ a -100 V de “*self-bias*” intervalos de tempo entre 20 e 100s.

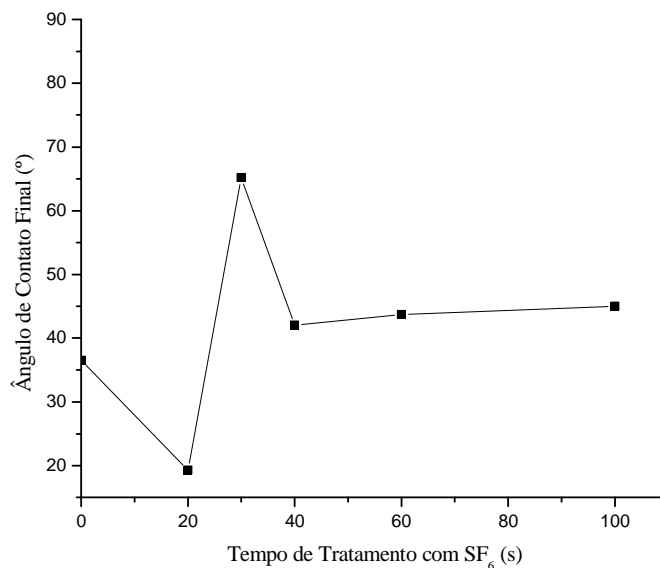


Figura 18: Evolução dos ângulos de contato iniciais apresentados na Figura 16: filmes de amido de milho termoplástico recobertos via plasmas de CH₄ durante 30 min a -100 V de “*self-bias*” e expostos a subsequente tratamento via plasma de SF₆ a -100 V durante intervalos de tempo entre 20 e 100s.

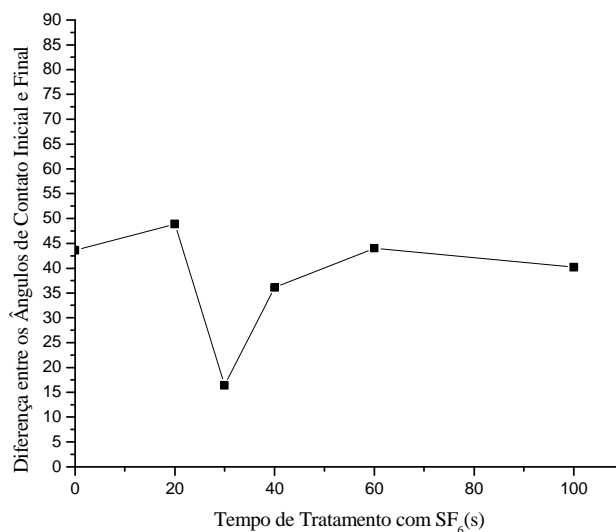
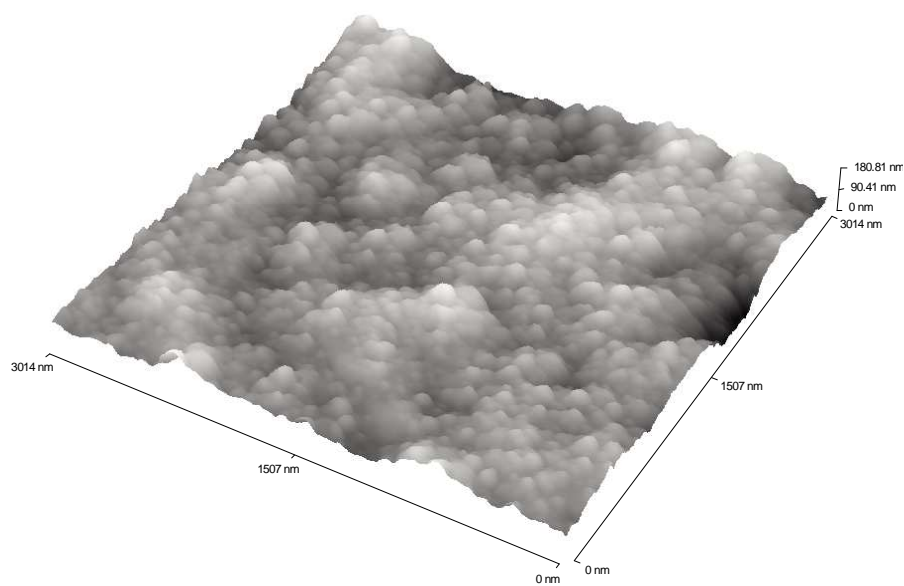


Figura 19: Evolução da estabilidade das superfícies tratadas, medida em termos das diferenças entre os ângulos de contato iniciais e finais, apresentados na Figura 16: filmes de amido de milho termoplástico recobertos via plasmas de CH₄ durante 30 min a -100 V de “*self-bias*” e expostos a subsequente tratamento via plasma de SF₆ a -100 V durante intervalos de tempo entre 20 e 100s.

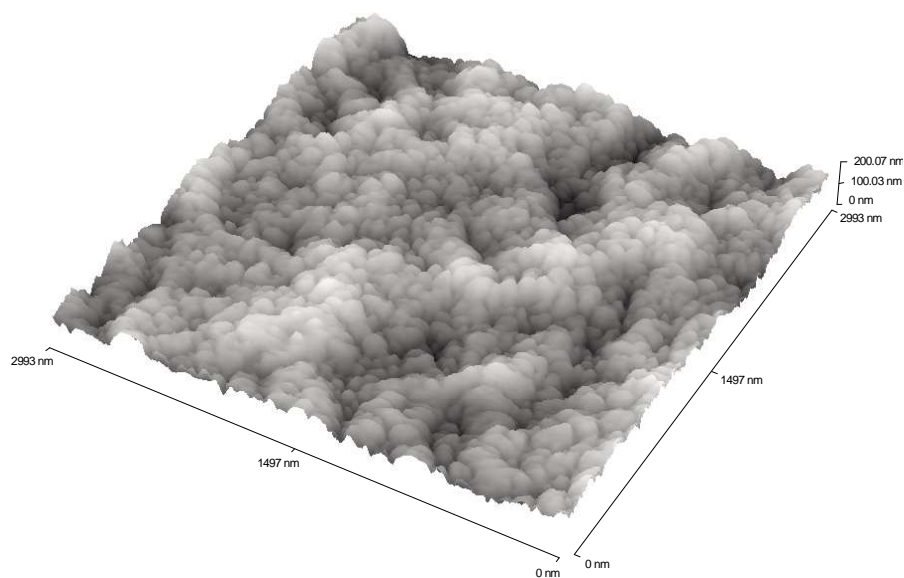
Imagens geradas por AFM da superfície dos filmes de amido recobertos com a:C-H a -100 V de “*self-bias*” durante 30 min (a) e daqueles que foram posteriormente tratados com plasma de SF₆ a -100V de “*self-bias*” durante 20 s (b) e 40 s (c) estão na Figura 20. As imagens correspondem à regiões da matriz e confirmam a influência do tempo de exposição aos tratamentos via plasma de SF₆ na reestruturação do biopolímero e justificam comportamento cinético da molhabilidade exibidos nos gráficos da Figura 16.

A rugosidade do filmes recoberto com a:C-H (Figura 20(a)) aumenta de 181 nm para 200 nm após 20 s de tratamento com plasma de SF₆ (Figura 20(b)). Observa-se que o filme sofre um desgaste seletivo depois de tratamentos durante esse intervalo de tempo de tratamento e que uma superfície bastante irregular é formada pois possivelmente os átomos de carbono do recobrimento formam ligações cruzadas que acarretam a densificação das camadas atômicas. Após 40 s, uma homogeneização da superfície é observada (Figura 20 (c)) e após 40s, o aparecimento de estruturas

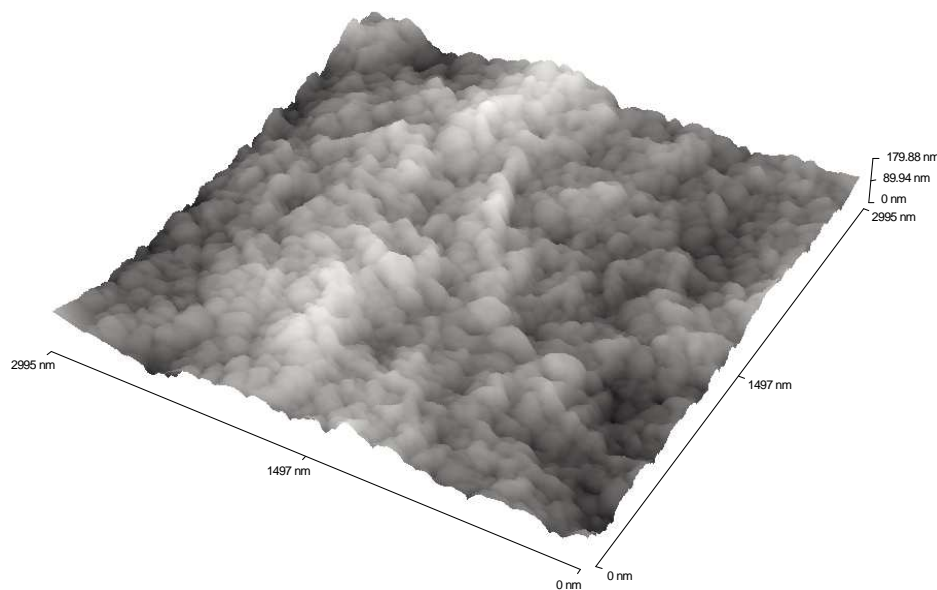
alongadas e mais organizadas, indicando o início do fenômeno de reorientação similar ao descrito por CHAN *et al.* (1996).



(a)



(b)



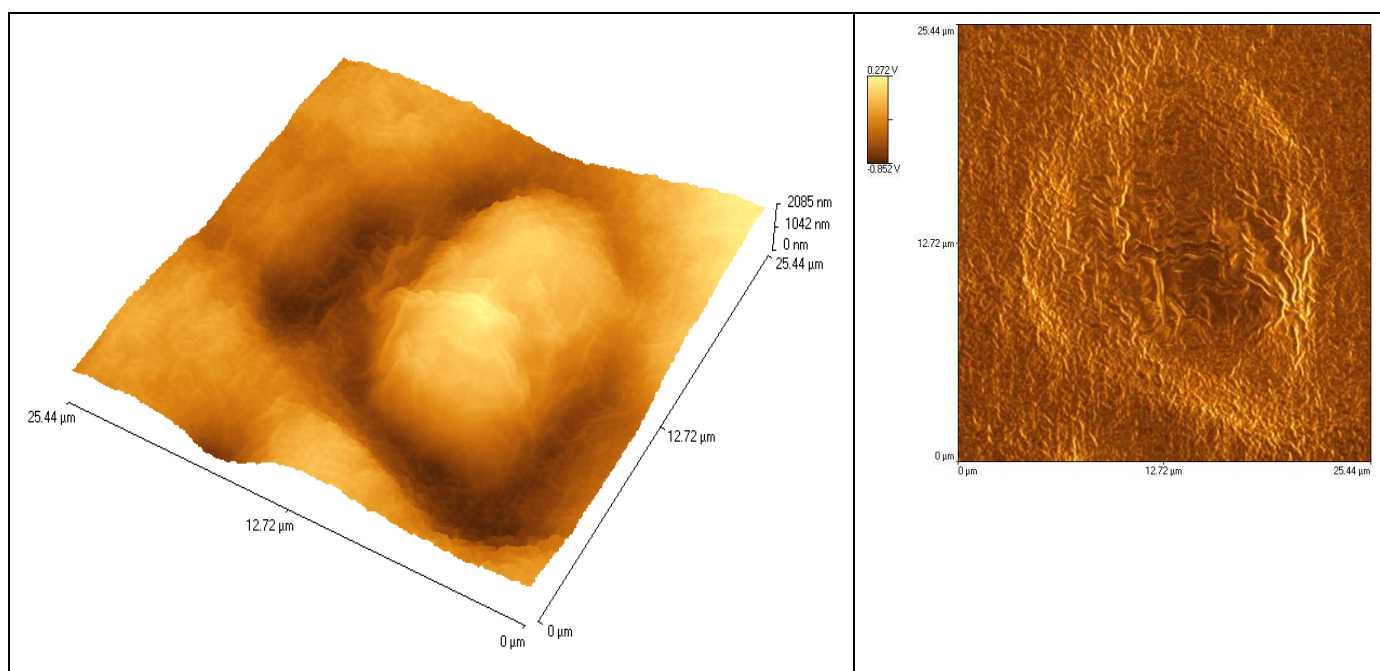
(c)

Figura 20: Imagens geradas por microscopia de força atômica (AFM) da superfície de filmes de amido de milho tratados com CH_4 a -100V “*self-bias*” durante 30 min (a) e daqueles que foram posteriormente tratados com plasma de SF_6 a -100V de “*self-bias*” durante 20 s (b), 40 s (c) estão na Figura 20.

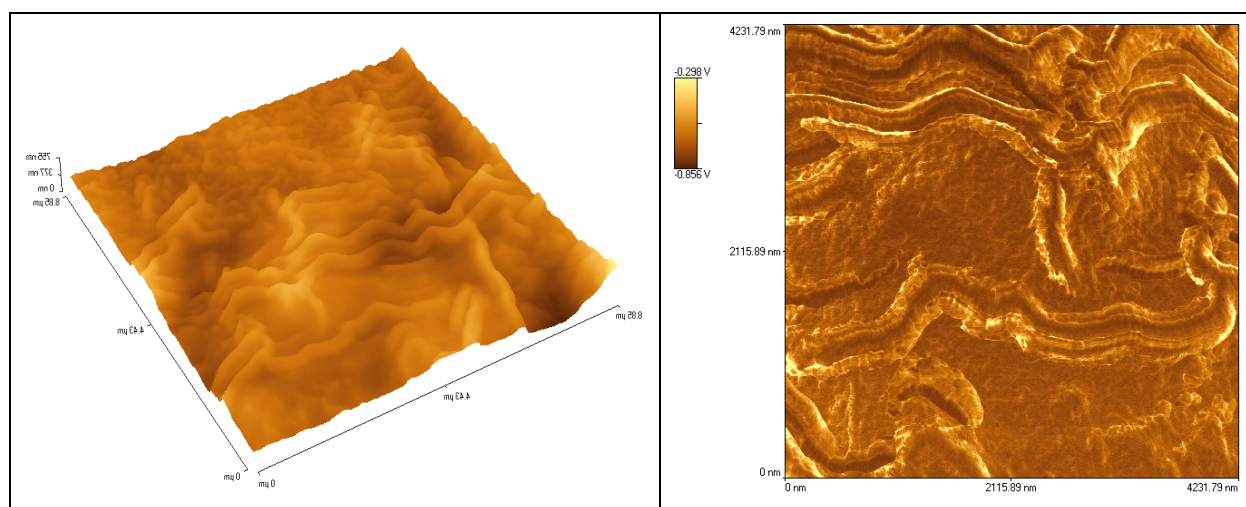
Imagens da Figura 21 (obtidas por AFM) mostram as evidentes alterações sofridas pelo material após 60 s de tratamento com SF_6 . Comparativamente à configuração morfológica do material como produzido, houve formação de longas estruturas alinhadas, denominadas “*bundles*”, tanto na região dos grânulos (Figura 21 (a)) como na matriz (Figura 21 (b)). Essas estruturas podem ser relacionadas à formação de conjuntos de cadeias poliméricas agrupadas (envelhecimento). As dimensões laterais delas foram, em média, iguais de 200nm. A reorientação das cadeias poliméricas que ocorre sob a ação do plasma durante intervalos de tempo grandes (acima de 60 s) justifica o aumento do ângulo de contato inicial e da estabilidade da superfície menos hidrofílica apresentada nos gráficos das Figuras 17 e 19, respectivamente.

Observa-se o alinhamento dos “*bundles*” o que pode ser atribuído a tensão interna criada no recobrimento devido ao processo de “*etching*” promovido pelo plasma de SF_6 . Os arranjos das moléculas de amilose e de amilopectina podem ter determinado a conformação dos arranjos das cadeias poliméricas. Estruturas de formas arredondadas

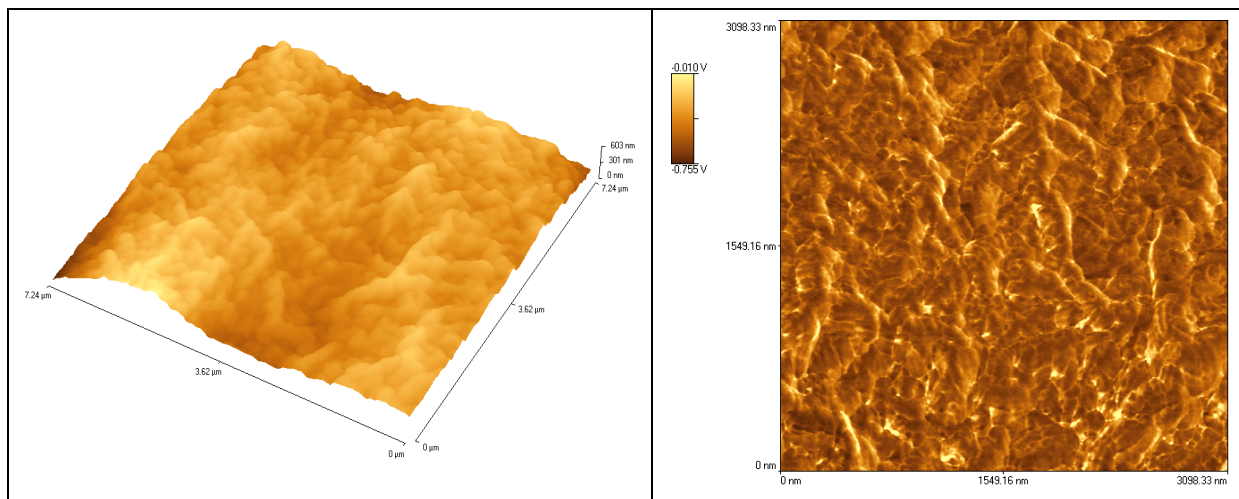
que compunham superfície dos envelopes granulares presentes nos filmes recobertos com a-C:H desaparecem.



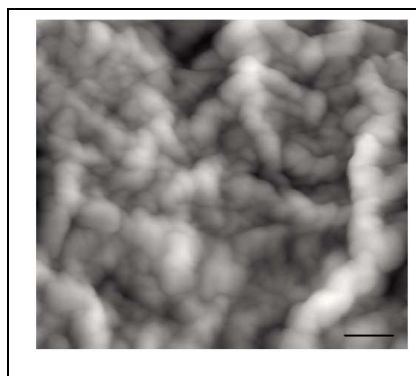
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 21: Imagens geradas por AFM da superfície de filmes de amido de milho recobertos com 50 nm de a:C-H produzidos a -100V de “*self-bias*” e, em seguida, tratados com plasma de SF₆ a -100V de “*self-bias*” durante 60 s: regiões granulares (a) e (b) e região da matriz (c) e detalhe em (d) barra de escala = 400 nm. Escala em Z: 250 nm

Na avaliação das propriedades físicas e químicas das superfícies recobertas com a:C-H e posteriormente submetidas ao tratamento via plasma por descarga luminescente de SF₆ a diferentes condições foi utilizada a espectroscopia de fotoelétrons no raio-X (XPS). Nessa técnica, as amostras a serem analisadas são expostas à ambiente de ultra alto vácuo. A estrutura desses materiais pode sofrer alterações durante o procedimento e a veracidade dos resultados pode ser comprometida pois esses materiais apresentam elevado teor de água na composição. Por conseguinte, a incorporação de diferentes espécies químicas foi analisada através dos resultados que mostravam as mudanças na

composição química das superfícies dos filmes de carbono amorfo com os quais amostras (“*wafers*”) de Si foram recobertos após serem submetidas aos mesmos tratamentos.

No gráfico da Figura 22 estão apresentados os resultados das análises por XPS realizadas nos recobrimentos de a-C:H (50 nm) após serem tratados via plasma de SF₆ a -20 V e a -100 V de “*self-bias*” durante 60 s.

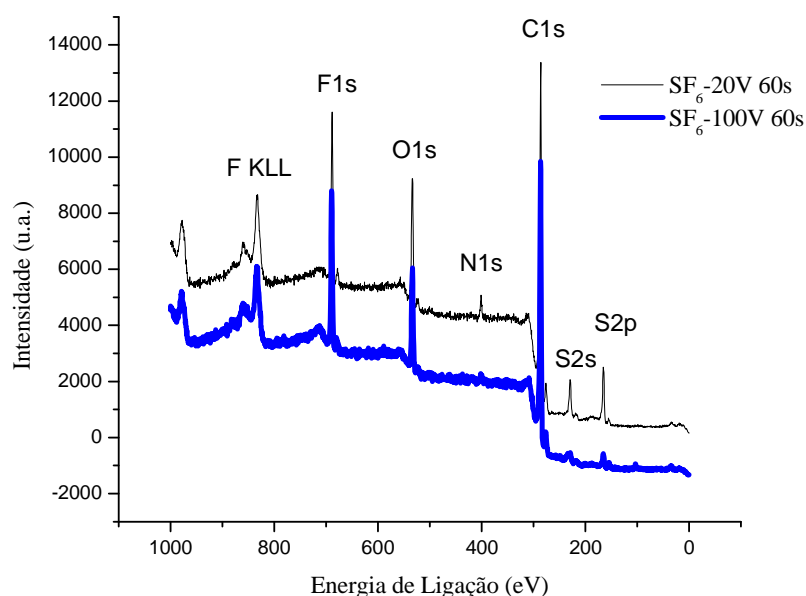


Figura 22: Espectro de XPS de recobrimentos de a-C:H (50 nm) após serem tratados com plasma de SF₆ a -20V e a -100 V de “*self-bias*” durante 60 s.

As energias das ligações de superfícies verificadas nos diferentes substratos são bastante distintas depois da exposição aos tratamentos. Verifica-se significativa incorporação de átomos de flúor na superfície. Em contrapartida, a quantidade de átomos de enxofre incorporados é pequena quando comparada àquela apresentada pelo flúor. A potência do plasma foi determinante para a relação entre os volumes de flúor e de enxofre incorporados nas superfícies dos biopolímeros submetidos aos tratamentos via plasmas de SF₆.

Reações de superfície, “*etching*” e reticulação são os efeitos que podem ser simultaneamente gerados pelos plasmas que contém flúor nos polímeros expostos a esse tratamento. Assim, as reações predominantes são determinadas pelos parâmetros de

operação, pela absorção de gás e pela natureza química dos substratos poliméricos. Quando um polímero não contém quantidade significativa de enxofre na composição química, o plasma SF₆ promove “*etching*” na superfície tratada. O plasma SF₆ apresenta razão [CF_x]/[F] igual a zero e a ação do plasma resulta na incorporação de grupos funcionais fluorados na superfície preferencialmente à deposição do polímero (CHAN *et al.*, 1996).

O decréscimo na relação entre a incorporação de enxofre e flúor com o aumento do “*self-bias*” é notório. No tratamento a -100V a relação é igual a 28%, conforme o apresentado no gráfico da Figura 22. A absorção de átomos de oxigênio e de nitrogênio é justificada pela exposição dos filmes ao ar atmosférico durante a transferência dos mesmos da câmara de deposição até os equipamentos de análise. A quantidade de espécies incorporadas na superfície não foi dependente do tempo de exposição ao tratamento.

O tratamento dos filmes com o plasma de SF₆ a -100 V de “*self-bias*” espontaneamente promoveu a incorporação preferencial de átomos de flúor e, por isso, esse potencial foi eleito como o mínimo para que os experimentos conduzissem à hidrofobização da superfície dos filmes de amido. Diversas combinações entre potenciais acima de -100 V e intervalos de tratamento entre 20 e 900 s foram testadas. Os resultados foram comparados ao verificado em um filme de amido tratado com SF₆ a -20 V de “*self-bias*” durante 20 s.

Na primeira fase do trabalho, as superfícies com expressiva redução da hidrofobicidade e maior estabilidade, dada pela diferença entre os valores dos ângulos inicial e final, foram obtidas após tratamento durante 100 s (gráfico da Figura 19). Logo, esse intervalo de tempo foi escolhido para iniciar os estudos dos efeitos do plasma de SF₆.

Quando os filmes de amido de milho são tratados a -100 V de “*self-bias*” durante 100 s, se observa o ângulo de contato inicial é mais alto quando o tratamento é realizado a “*self-bias*” elevados (gráfico do comportamento cinético da molhabilidade na Figura 23). Os ângulos de contato iniciais exibidos pelos filmes tratados a -20 V e -100 V, respectivamente, são aproximadamente iguais. O ângulo de contato final (gráfico da Figura 25) aumenta progressivamente com o aumento do ângulo de contato

inicial (gráfico da Figura 24), ambos concomitantemente ao aumento do “*self-bias*”. A diferença entre esses valores é mais pronunciada quando o tratamento ocorre a potenciais iguais a -100 V ou maiores. Esse comportamento revela diminuição da estabilidade da superfície (gráfico da Figura 26). O maior ângulo de contato inicial foi obtido após tratamento a -150 V (107,6°). Mediante essa constatação, a influência do tempo de exposição ao plasma no aumento do ângulo de contato inicial foi realizada submetendo filmes de amido a tratamentos durante intervalos de tempo entre 20 e 100 s. Os resultados do comportamento cinético da molhabilidade estão nos gráficos da Figura 27.

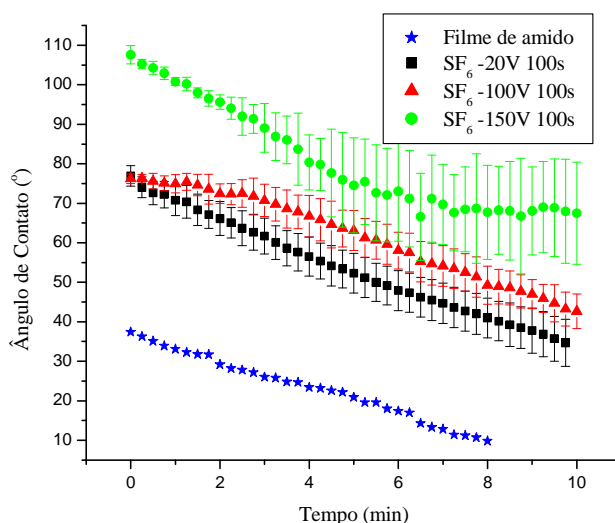


Figura 23: Comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido de milho termoplástico como produzidos e dos tratados via plasmas de SF₆ a -20, -100 e -150 V de “*self-bias*” durante 100 s.

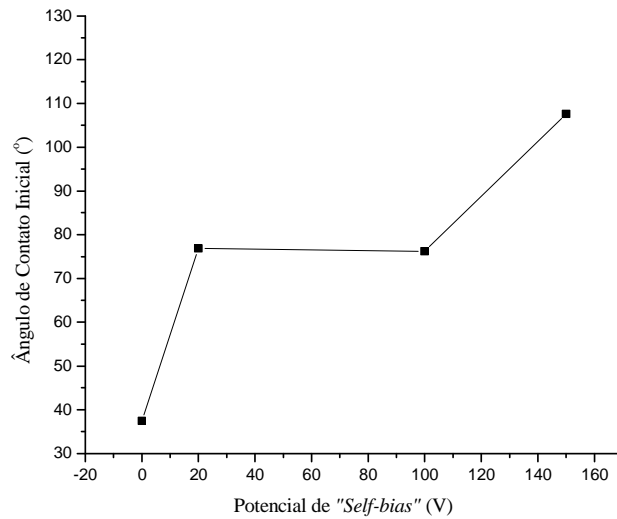


Figura 24: Evolução dos ângulos de contato iniciais em função do potencial de “self-bias” observada nos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -20, -100 e -150 V durante 100 s.

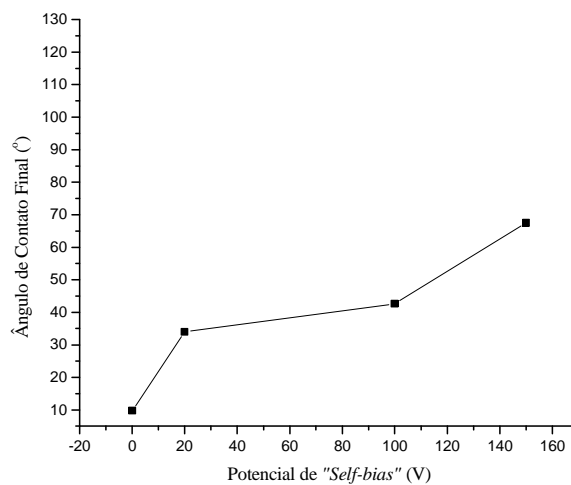


Figura 25: Evolução dos ângulos de contato finais em função do potencial de “self-bias” apresentada pelos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -20, -100 e -150 V durante 100 s.

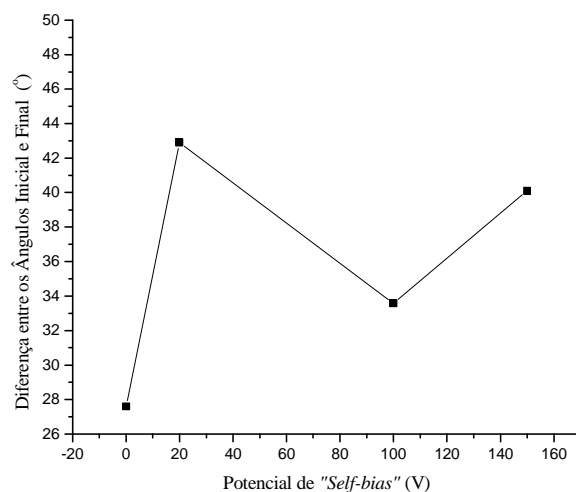


Figura 26: Evolução da diferença entre os valores dos ângulos de contato inicial e final em função do potencial de “self-bias” exibida pelos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -20, -100 e -150 V durante 100 s.

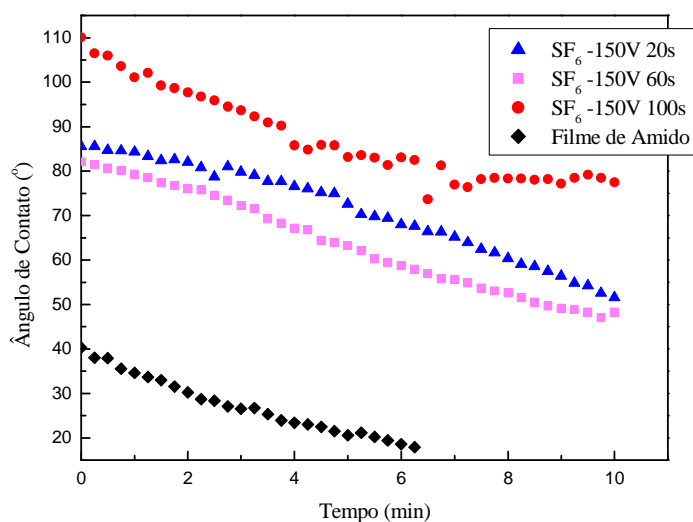


Figura 27: Comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido de milho termoplástico como produzidos e dos tratados via plasmas de SF₆ a -150 V de “self-bias” durante 20, 60 e 100 s.

Observa-se que tratamentos via plasma de SF₆ a -150 V durante 100 s produzem superfícies hidrofóbicas. O incremento no ângulo de contato final (gráfico da Figura 27) ocorre concomitantemente ao aumento do ângulo de contato inicial (gráfico da Figura 28), ao passo que o tempo de exposição é prolongado. A diferença entre os valores desses ângulos diminui com o aumento do tempo e esse comportamento revela aumento da estabilidade da superfície (gráfico da Figura 29) como resultado do tratamento a potenciais dessa magnitude.

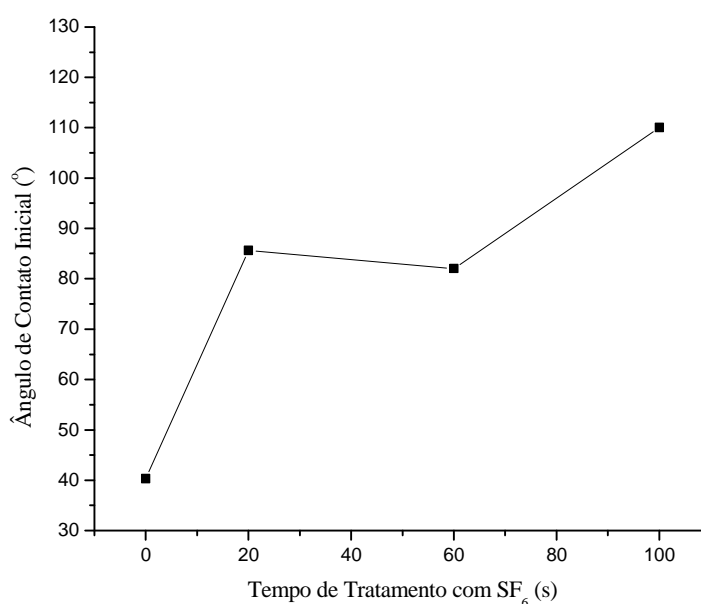


Figura 28: Evolução dos ângulos de contato iniciais em função do potencial de “*self-bias*” observada nos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -150 V durante 20, 60 e 100 s.

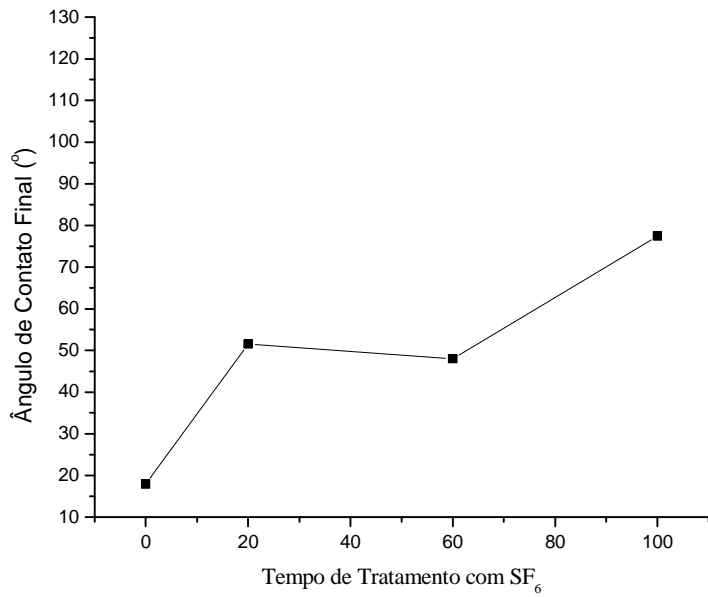


Figura 29: Evolução dos ângulos de contato finais em função do potencial de “self-bias” observada nos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -150 V durante 20, 60 e 100 s.

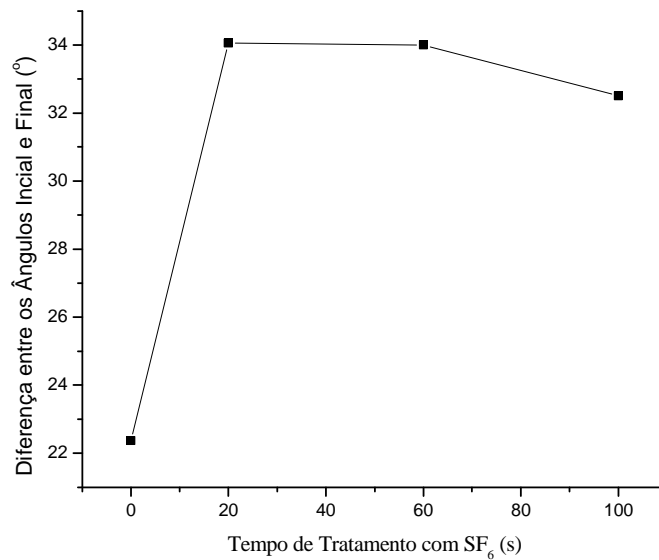


Figura 30: Evolução da diferença entre os valores dos ângulos de contato inicial e final em função do potencial de “self-bias” exibida pelos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -150 V durante 20, 60 e 100 s.

Quando filmes de amido são submetidos a tratamentos a potenciais de “*self-bias*” entre -100 e -240 V e 900 s durante intervalos de tempos mais prolongados, acima de 100s, as condições de tratamento que geram melhores resultados são a combinação de -100 V a 900 s. Os resultados do comportamento cinético da molhabilidade são exibidos nos gráficos da Figura 30. O ângulo de contato inicial é igual a 85,2° quando o tratamento é realizado a -100 V durante 100 s (gráfico da Figura 22) enquanto superfícies tratadas com o plasma ao mesmo potencial durante 900 s exibem ângulo igual a 120,5° (aumento de 41%) caracterizando a formação de superfície super-hidrofóbica. O aumento estabilidade da superfície após tratamento a -100 V e 900 s também é notório pois a diferença entre os ângulos de contato inicial e final que era igual a 40,2° foi reduzida para 21,5°.

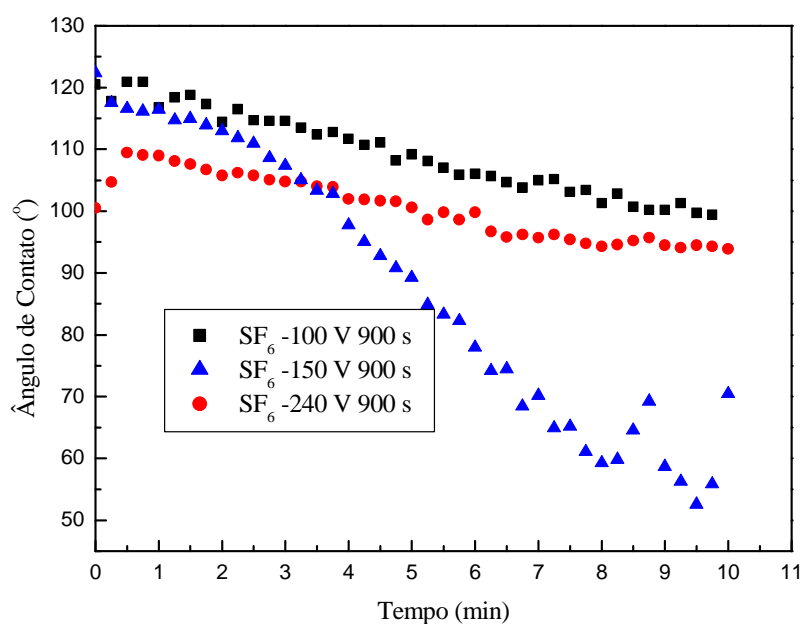
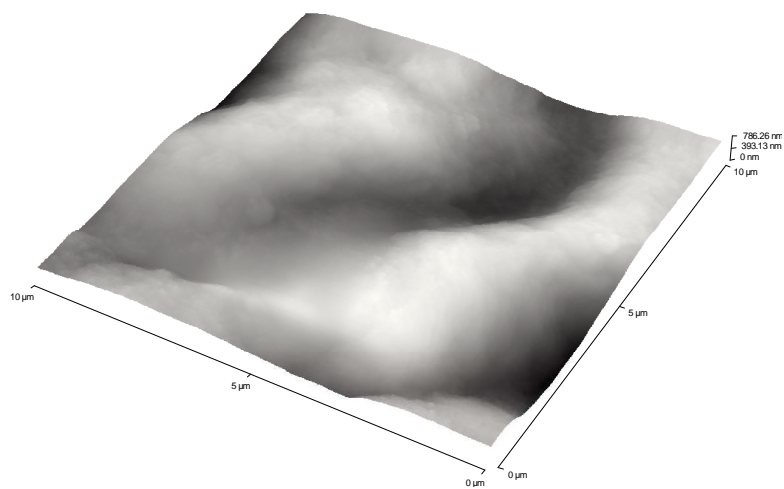


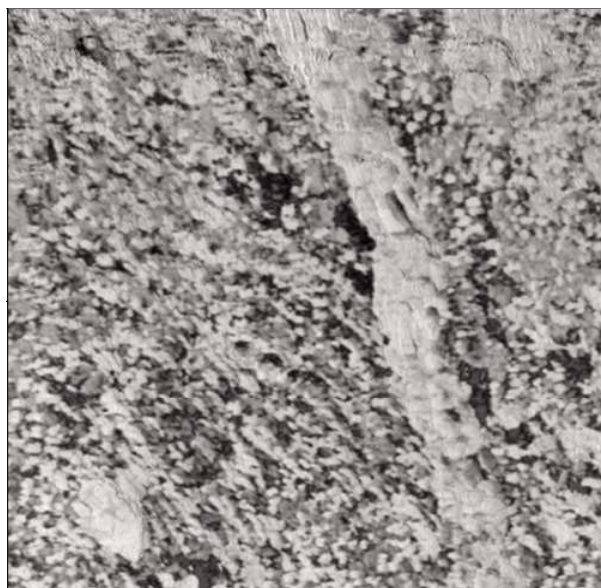
Figura 31: Comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -100, -150 e -240 V de “*self-bias*” durante 900 s.

Os ângulos de contato iniciais exibidos pelos filmes de amido tratados a -100 e -150 V durante 900 s são aproximadamente iguais. Porém, o ângulo de contato final a -100 V é 41 % maior e a superfície é mais estável pois a diferença entre esse ângulo e o inicial é de apenas 22° porém, a -150 V, a diferença verificada é de 55°. A influência

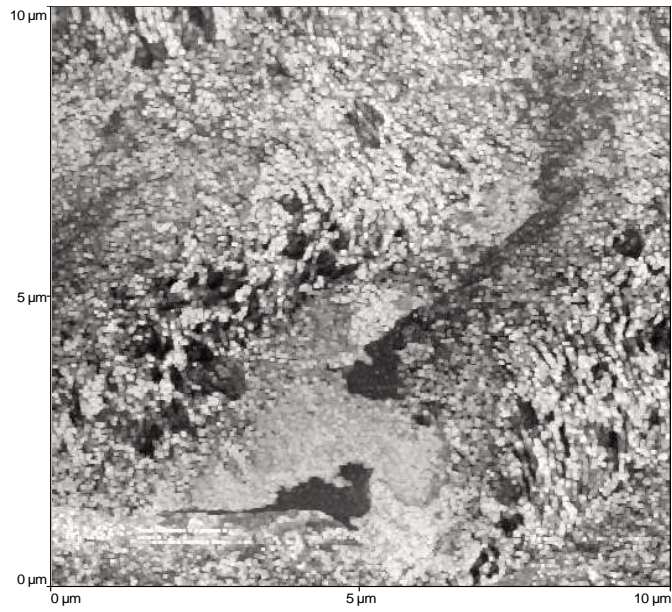
do intervalo de tempo de tratamento nesses resultados é avaliada através da observação de imagens da região da matriz dos filmes de amido geradas por AFM (Figuras 32 e 33). A -150 V de “*self-bias*” pode-se supor que a ablação química produzida pelas espécies químicas inerentes ao plasma de SF₆ produz a fusão das cadeias poliméricas da matriz (Figura 32 (a)) simultaneamente à recristalização. A região fundida são aquelas com formato de placas nas imagens da Figura 32 (b). Nas Figuras 32 (c) e (d) estão as imagens da matriz em detalhes. Essas heterogeneidades formam um perfil de rugosidade que provoca a instabilidade das gotas de água na superfície tratada a -150 V e implicam a redução da repelência à água.



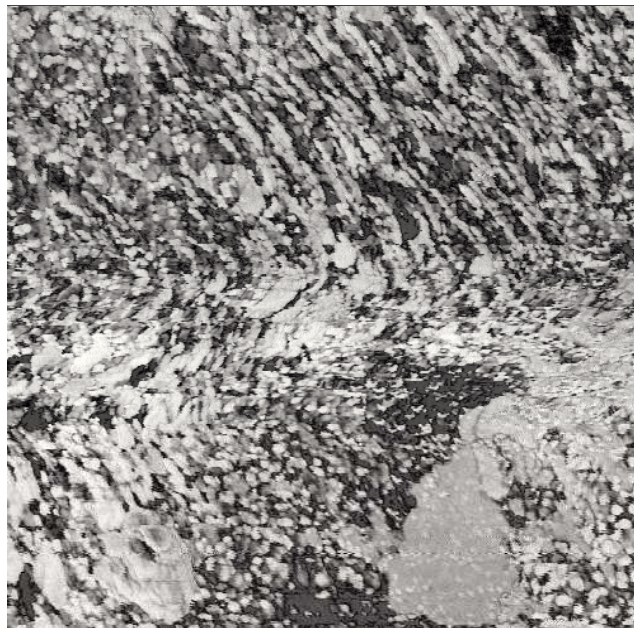
(a)



(b)



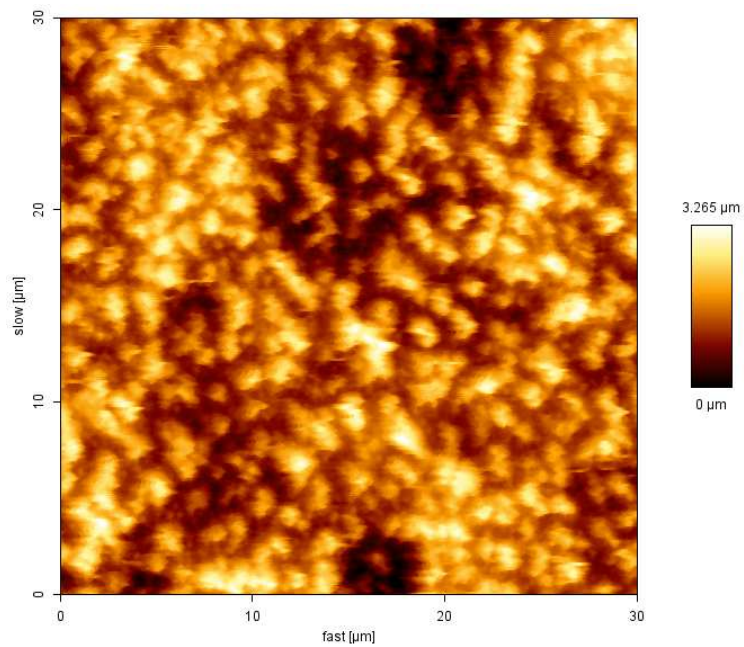
(c)



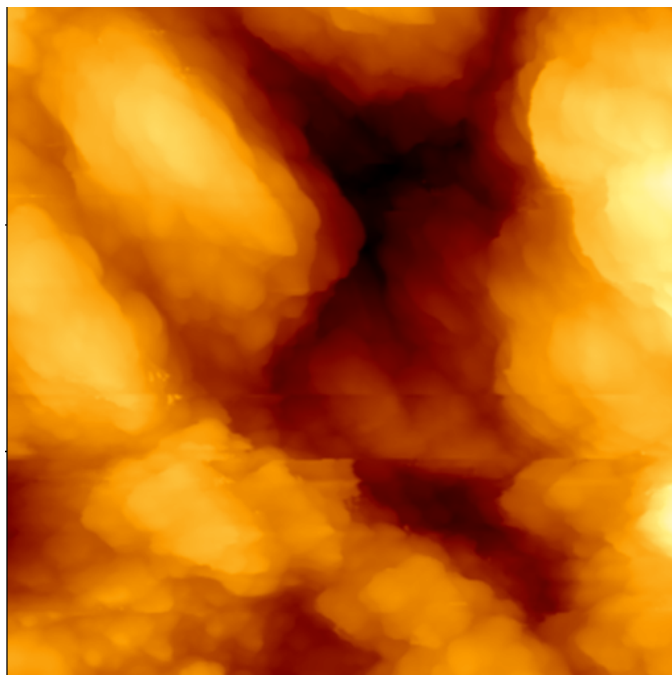
(d)

Figura 32: Imagens geradas por AFM da superfície de filmes de amido de milho tratados com plasma de SF_6 a -150V de “*self-bias*” durante 900 s (contraste de fases): região da matriz (a) e detalhes em (b), (c) e (d).

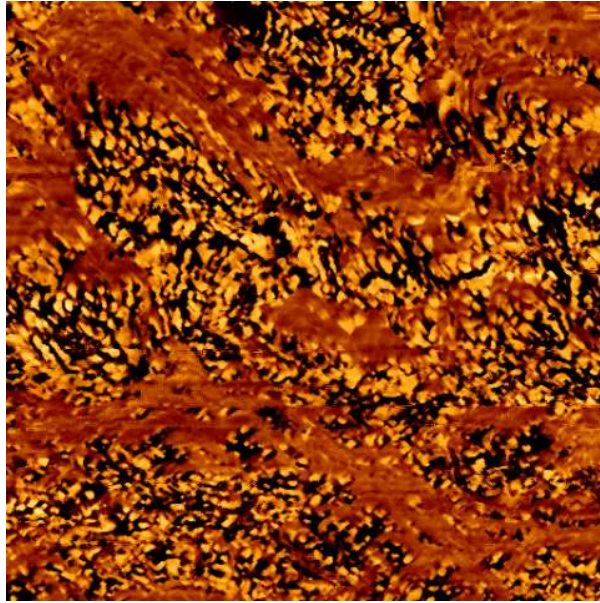
A -100 V e 900 s o contraste de fase (Figura 33) indica recristalização (quando observamos a imagem com maior aumento) placas, que podem ser atribuídas a regiões fundidas, são observadas.



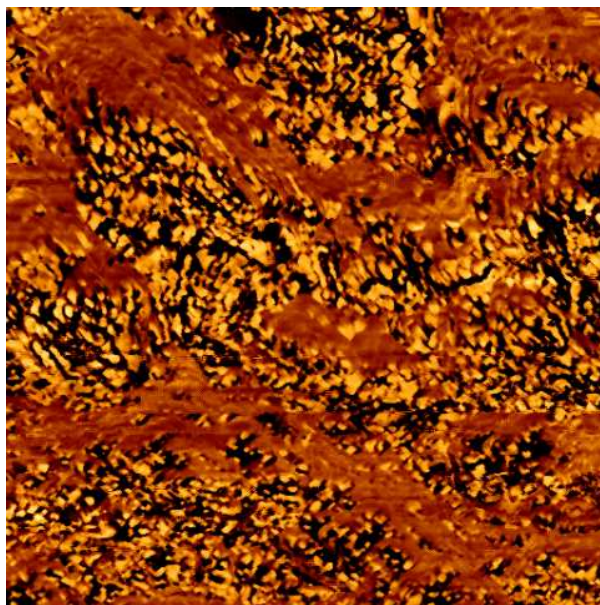
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 33: Imagens geradas por AFM da superfície de filmes de amido de milho tratados com plasma de SF₆ a -100V de “*self-bias*” durante 900 s (contraste de fases): região da matriz (a) e detalhes em (b), (c) e (d).

Tratamentos a via plasma de SF₆ -100 V “*self-bias*” durante intervalos de tempo entre 20 e 900 s foram realizados e o processo a 900 s acarretou hidrofobicidade surpreendente resultado. Os filmes de amido submetidos a essas condições apresentam a

super-hidrofobicidade e a estabilidade mais significativas . Na Figura 33 estão os gráficos do comportamento cinético da molhabilidade. É comprovado que os melhores resultados são obtidos quando o intervalo de tempo de tratamento é igual a 900 s pois o ângulo de contato inicial (gráfico da Figura 34), o ângulo de contato final (gráfico da Figura 35) e a estabilidade dada pela diferença entre esses ângulos (gráfico da Figura 36) aumentam a medida que os intervalos de tempo de tratamento são estendidos. O ângulo de contato inicial é igual a 121°

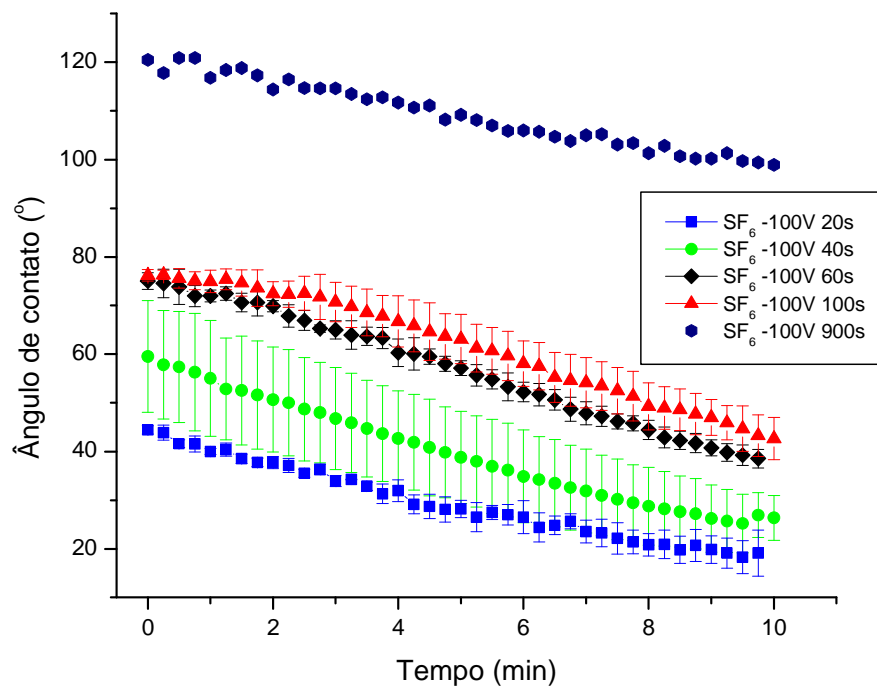


Figura 34: Comportamento cinético da molhabilidade dos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -100 V durante intervalos de tempo entre 20 e 900 s.

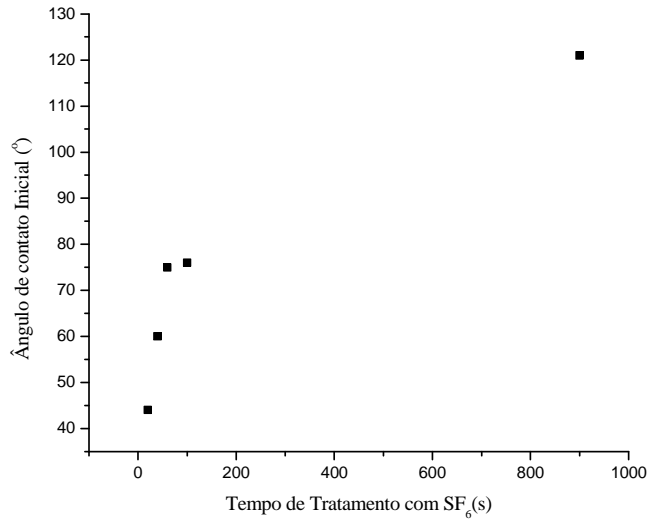


Figura 35: Evolução dos ângulos de contato iniciais em função do potencial de “*self-bias*” observada nos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -100 V durante intervalos de tempo entre 20 e 900 s.

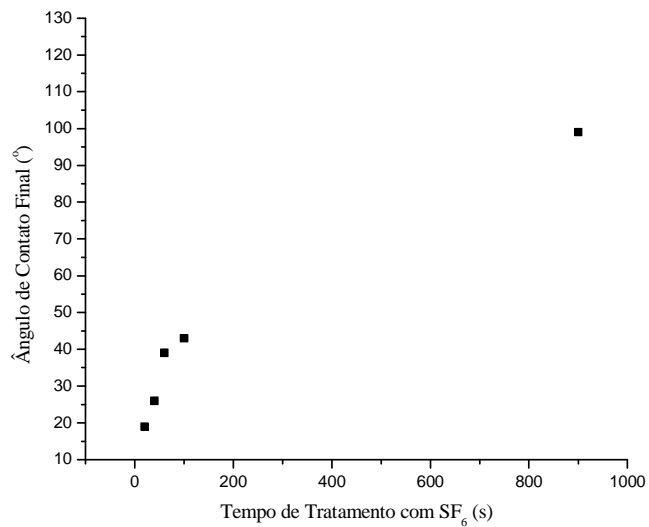


Figura 35: Evolução dos ângulos de contato finais em função do potencial de “*self-bias*” observada nos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -100 V durante intervalos de tempo entre 20 e 900 s.

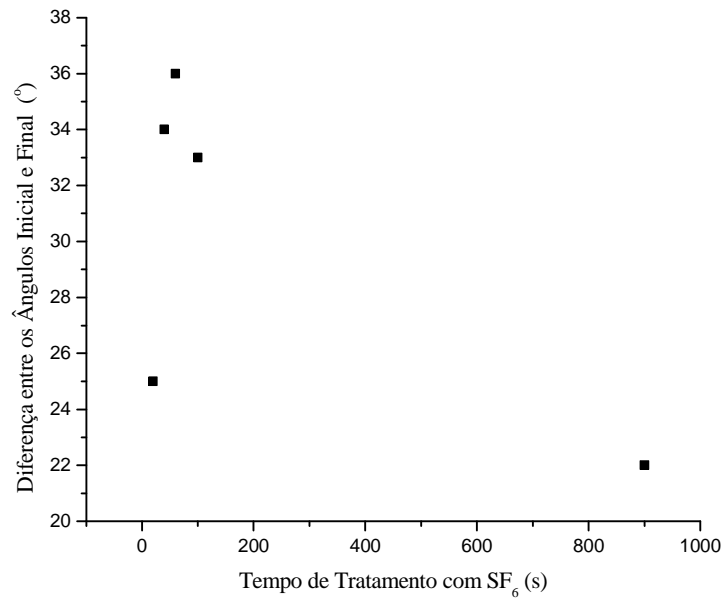


Figura 37: Evolução da diferença entre os valores dos ângulos de contato inicial e final em função do potencial de “*self-bias*” exibida pelos filmes de amido de milho termoplástico tratados via plasmas de SF₆ a -100 V durante intervalos de tempo entre 20 e 900 s.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, realizado nos laboratórios do Grupo Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE, uma inovadora tecnologia para alterar o inerente caráter hidrofílico exibido pela superfície de bioplásticos de amido de milho termoplástico (TPS) foi desenvolvida. Filmes de amido foram expostos à plasma via “*glow discharge*” sob baixo vácuo utilizando o hidrocarboneto metano (CH_4) como gás precursor. Em seguida, os filmes recobertos foram submetidos ao tratamento com plasma similar de hexafluoreto de enxofre (SF_6). Várias combinações dos referidos parâmetros foram empregadas.

Os potenciais de “*self-bias*” escolhidos para sustentar os respectivos plasmas de CH_4 foram -60 V, -100 V e -120 V. Os filmes então recobertos com a:C-H foram mantidos no reator e, em seguida, submetidos a um tratamento por plasma de SF_6 a -100 V de “*self-bias*” durante 60 s. Superfícies de bioplásticos de amido que originalmente apresentavam ângulos de contato de $(37 \pm 3)^\circ$, dependendo do filme e das condições ambientais durante a análise, exibiram ângulos de contato com a água de 80° após serem recobertas com a:C-H.

A cinética de molhabilidade revelou que o recobrimento era instável no referente à repelência à água já que houve queda do ângulo de contato para valores próximos aos exibidos pelos filmes originais após 540 s de contato.

Os efeitos dos tratamentos indicaram que os bioplásticos recobertos com plasma de hidrocarbonetos e submetidos a plasmas de SF_6 e a potenciais de “*self-bias*” altos (a partir de -100 V) sofreram transformações microestruturais, possivelmente associadas a alterações na conformação das moléculas dos biopolímeros. À nova conformação do material polimérico é atribuído o significativo aumento do ângulo de contato inicial com água. O processo gerou superfícies com perfil de rugosidade diferenciado que, aliado à incorporação de espécies químicas hidrofóbicas na superfície, justificam o significativa redução da afinidade com a água apresentada pelos filmes de amido.

Na segunda fase do trabalho, os efeitos químicos e físicos dos plasmas de SF₆ nos filme de amido como produzidos foram avaliados a partir do estudo do comportamento por esses materiais após exposição ao tratamento com SF₆ a potenciais de “*self-bias*” altos (a partir de -100 V) durante intervalos de tempo curtos e longos (abaixo e a partir de 100 s, respectivamente).

Superfícies de plásticos de amido que originalmente apresentavam ângulos de contato iguais a $(37 \pm 3)^\circ$, dependendo do filme e das condições ambientais durante a análise, mostraram ângulos de contato com a água superiores a 120° após tratamento com plasma de SF₆. O comportamento da cinética de molhabilidade revelou estabilidade da superfície haja vista que os valores iniciais de ângulo de contato não variaram significativamente durante o tempo de medição (600 s). Os filmes expostos ao plasma de SF₆ a -100V de “*self-bias*” durante 900 s exibiram excelentes resultados. O ângulo de contato inicial foi igual a 120° e a superfície apresentou estabilidade pois após 600 s a hidrofobicidade da superfície foi mantida. Observou-se que ângulo de contato final foi igual a 99° .

Na caracterização química das superfícies tratadas em diferentes condições utilizou-se a espectroscopia de fotoelétrons (XPS). Verificou-se que no potencial de -100 V de “*self-bias*” houve a maior incorporação preferencial de flúor. Paralelamente, através de imagens obtidas por microscopia de força atômica (AFM), foi verificado que o “*etching*” produzido pelo plasma de SF₆ a -100 V durante 900 s produziu a recristalização nos filmes de amido. Esse processo acarretou a estruturação de ondulações nas superfícies dos filmes, similar à observada nas superfícies que apresentam o efeito lótus, produzindo uma topografia que viabiliza que gotas de água sobre tal superfície se comportem segundo o modo de Cassie (CASSIE & BAXTER, 1954).

Os resultados inéditos revelam a eficácia da inovadora tecnologia para produção de filmes de amido termoplástico super-hidrofóbicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMIAN, R. ALMENDRA, E.R., 2002, *Físico Química: uma Aplicação aos Materiais*.
1 ed. Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, pp. 483-522.
- BASTIOLI, C., 1998, “Biodegradable Materials – Present Situation and Future Perspectives”,
Macromol. Symp. v. 135, pp. 193-204.
- BASTIOLI, C., 2000, “Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials”,
The Food Biopack Conference, Copenhagen, Swiss, p.2-7.
- CASSIE, A.B.D., BAXTER, S., 1954, *Trans. Faraday Soc.* v. 40, pp. 546.
- CHAN, C.-M., KO, T.-M., HIRAOKA, H., 1996, “Polymer Surface Modification by Plasma
and Photons”, *Surf. Sci. Rep.* v. 24, pp. 1-54.
- COUTINHO, P.R., ARAUJO, P.J.G., THIRÉ, R.M.S.M., SIMÃO, R.A., ACHETE, C.A.,
2003, “High Base Pressure Glow Discharge Carbon Coatings Deposited from
Butadiene”, *Acta Microsc.* v. 12A, pp. 86-89.
- CURVELO, A.A., CARVALHO, A.J.F. de, AGNELLI, J.A.M., 2001, “Thermoplastic Starch-
Cellulosic Fibers Composites: Preliminary Results”, *Carbohyd. Polym.* v.45, pp.183-
188.
- DORRER, C. AND J. RÜHE, 2006, *Langmuir* v.22, pp. 7652.
- GUIMARÃES, J.L. *et al.*, 2006, “Preparo de Compósitos Biodegradáveis a partir de Fibras de
Bananeira Plastificadas com Amido e Glicerina Bruta Derivada da Alcoolise de Óleos
Vegetais”, *Biodiesel 2006*, pp. 28-33.
- JOHNSON, R. E.; DETTRE, R. H., 1993, *Wettability: Wetting of Low-Energy Surfaces*.
New York, Marcel Dekker.

- KARBOWIAK, T., DEBEAUFORT, F., CHAMPION, D., VOILLEY, A., 2006, *J. Coll. Interf. Sci.* v. 294, pp. 400.
- LII, C.Y., C.D. LIAO, STOBINSKI, C.D.L., TOMASIK, P., 2002, *Carbohydr. Polym.* v. 49, pp. 499.
- NARAYAN, R., 2006, “Biobased and Biodegradable Polymer Materials: Principles, Concepts, & Technology Exemplars”, Macro 2006 - 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings CD-ROOM.
- NOSONOVSKY, M., BHUSHAN, B., 2008, *Adv.Funct.Mater.* v.18, pp. 843.
- OTTEN, A.; HERMINGHAUS, S., 2000, How Plants Keep Dry: a Physicist’s Point of View.
- PFEIFER, F., VOGEL, C., W.SIESLER, H., 2006, “Thermal, Mechanical and Vibrational Spectroscopic Investigations of Biodegradable Polymers”, Macro 2006 - 41st International Symposium on Macromolecules Proceedings CD-ROOM.
- ROSA, D.S., CALIL, M.R., GUEDES, C.G.F., SANTOS, C.E.O., 2002, “The Effect of UV-B Irradiation on the Biodegradability of Poly-Hydroxybutyrate (PHB) and Poly-Caprolactone (PCL)”, *J. Polymer. Environ.* v. 9, n. 3, pp.111.
- SIMÃO, R.A., THIRÉ, R.M.S.M., COUTINHO, P.R., DE ARAÚJO, P.J.G., ACHETE, C.A., ANDRADE, C.T., 2006a, “Application of Glow Discharge Butadiene Coatings on Plasticized Cornstarch Substrates”, *Thin Solid Films* v.515, pp. 1714-1720.
- SIMÃO, R.A., SILVA, M.L.V.J., MARTINS, M., THIRÉ, R.M.S.M., ANDRADE, C.T., 2006b, “Sulphur Hexafluoride Plasma Treatment to Enhance the Hydrophobicity of CVD Carbon Coatings Produced on Cornstarch Plasticized Films”, *Macromol. Symp.* v. 245-24, pp. 519-524.
- SHIU, J.Y., KUO, C.W., CHEN, P., MOU, C.Y., 2004, *Chem. Mater.* v.16, pp. 561.

- SOUZA, R.C.R., ANDRADE, C.T., 2000, "Investigação dos Processos de Gelatinização e Extrusão de Amido de Milho", *Polímeros: Ciência e Tecnologia* v. 10, n. 1, pp. 24-30.
- STEPTO, R.F.T., CIARDELLI, F., PENCZEK, S., 2004, "Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules", Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp. 219-240.
- STEPTO, R.F.T., 1997, *Polym. Internat.* v.43, pp. 155.
- THIRÉ, R.M.S.M., SIMÃO, R.A., ANDRADE, C.T., 2000, "Effect of Aging on the Microstructure of Plasticized Cornstarch Films", *Polímeros - Ciência e Tecnologia*, São Paulo, SP, Brasil, v. 15, n. 2, pp. 1.
- THIRÉ, R.M.S.M., 2003, "*Obtenção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis a Base de Amido de Milho com Reduzida Sensibilidade à Água*". Tese de D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- THIRÉ, R.M.S.M., SIMÃO, R.A., ANDRADE, C.T., 2003, "High Resolution Imaging of the Microstructure of Maize Starch Films", *Carbohyd. Polym.* v.54, pp. 149-158.
- ANDRADE, C.T., SIMÃO, R.A., THIRÉ, R.M.S.M., ACHETE, C.A., 2005, "Surface Modification of Maize Starch Films by Low-Pressure Glow 1-Butene Plasma", *Carbohydr. Polym.* v.61, pp. 407-413.
- ZANINI, S., RICCARDI, C., ORLANDI, M., FORNARA, V., COLOMBINI, M.P., DONATO, D.I., LEGNAIOLI, S., PALLESCHI, V., 2008, "Wood Coated With Plasma- Polymer for Water Repellence", *Wood Sci. Technol.* v. 42, pp. 149-160.