

# Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido por meio de Polimerização por Plasma

Rossana M. S. M. Thiré, Renata A. Simão, Pedro J. G. Araújo, Carlos A. Achete  
PEMM/COPPE, UFRJ

Cristina T. Andrade  
IMA, UFRJ

**Resumo:** Devido ao baixo custo de produção e excelente biodegradabilidade, o amido constitui-se em matéria-prima promissora para a produção de plásticos biodegradáveis. No entanto, a grande hidrofilicidade dos filmes à base de amido representa uma séria limitação tecnológica à sua comercialização, uma vez que as propriedades dos filmes são afetadas pela variação da umidade relativa do ar durante a sua estocagem ou o seu uso. Neste trabalho, filmes de amido termoplástico foram recobertos com uma fina camada protetora polimérica gerada por intermédio da tecnologia de plasma frio. 1-Buteno e 1,3-butadieno foram utilizados como monômeros para a polimerização por plasma. Os filmes recobertos apresentaram uma redução de até 80% na absorção de água e aumento do ângulo de contato em relação à água. Estes resultados indicaram uma redução significativa na natureza hidrofílica do material à base de amido após o recobrimento.

**Palavras-chave:** Amido termoplástico, deposição por plasma, microscopia de força atômica, hidrofilicidade.

## Reduction of Hydrophilicity of Biodegradable Starch-Based Films by Plasma Polymerization

**Abstract:** Due to low cost and excellent biodegradability, the use of starch as a raw material for bioplastic production is growing in interest. However, the properties of starch-based materials are affected by relative humidity during their use and storage due to their hydrophilic character. In this work, thermoplastic cornstarch films were coated by cold plasma technology with a protective thin layer in order to reduce water sensitivity. 1-Butene and 1,3-butadiene were used as monomers for plasma polymerization. Coated films presented a reduction of water absorption up to 80% an increase in contact angle related to water. These results indicated that the coating process reduced significantly the hydrophilic nature of the starch-based materials.

**Keywords:** Thermoplastic starch, plasma polymerization, atomic force microscopy, hydrophilicity.

## Introdução

Nas últimas décadas, tem sido crescente o interesse na utilização de plásticos biodegradáveis como uma alternativa para minimizar os problemas ambientais causados pelo descarte dos plásticos sintéticos tradicionais<sup>[1]</sup>. Devido à excelente biodegradabilidade, baixo custo de produção e obtenção a partir de recursos renováveis, o amido constitui-se em fonte promissora para a obtenção de plásticos biodegradáveis<sup>[2,3]</sup>. Os plásticos à base de amido podem ser utilizados para confecção de itens descartáveis, tais como sacos de lixo, vasos para plantas, cobertura temporária de mudas, talheres, pratos etc. Além disso, apresentam grande potencial para aplicação em matrizes de liberação controlada de medicamentos e de pesticidas<sup>[4]</sup>.

O amido é um carboidrato de reserva vegetal composto principalmente por dois polissacarídeos, ambos formados de unidades repetitivas de  $\alpha$ -D-glicose; a amilose, molécula essencialmente linear, e a amilopectina, que pos-

sui uma estrutura altamente ramificada. Apresenta-se na forma de pequenos grânulos semicristalinos, que podem ser isolados a partir de diversas fontes, tais como milho, batata, mandioca, aveia, ervilha, arroz etc.

Os plásticos de amido, no entanto, apresentam uma séria limitação tecnológica, que advém de sua característica hidrofílica. O material absorve água facilmente e incha, o que pode resultar na perda de suas propriedades mecânicas<sup>[5]</sup> e de barreira<sup>[6]</sup>. Como os amidos termoplásticos são expostos a diferentes umidades relativas do ar durante a sua estocagem e seu uso, torna-se necessário o desenvolvimento de um plástico de amido menos sensível à água. Uma alternativa viável para contornar este problema é o recobrimento dos filmes com uma fina camada protetora polimérica gerada por intermédio da tecnologia de plasma frio, a fim de evitar o contato entre a umidade do ar e o material.

A tecnologia de recobrimento por plasma é um campo importante da ciência moderna, na medida em que pode

levar a um produto final com propriedades de superfície otimizadas sem alterar as propriedades de volume do material. As técnicas de plasma frio podem ser utilizadas para gerar camadas protetoras (resistência à abrasão, dureza da superfície, resistência ao calor etc.) nas superfícies poliméricas, criando ao mesmo tempo novas propriedades superficiais como inércia química, biocompatibilidade, etc. A deposição de filmes finos por plasma frio apresenta inúmeras vantagens: quase todas as substâncias químicas voláteis podem ser utilizadas 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<sup>[7]</sup>.

Na literatura, há poucos estudos envolvendo o recobrimento de filmes de amido pela técnica de polimerização por plasma. Nestes casos, gases de organo-silícios foram utilizados para otimizar as propriedades de barreira a gases e a vapor de água<sup>[8]</sup> e para reduzir a hidrofiliçidade dos filmes<sup>[9]</sup>.

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). Estes filmes apresentam propriedades físicas superiores relacionadas à microdureza, índice de refração ótica e impermeabilidade<sup>[10-12]</sup>. Além disso, como o recobrimento contém apenas carbono e hidrogênio, eles não acarretam problemas do ponto de vista ambiental.

Até o momento, não há na literatura referência sobre o recobrimento de filmes de amido em atmosfera de plasma de hidrocarbonetos. O objetivo deste trabalho foi a obtenção de um plástico de amido com sensibilidade reduzida à água por intermédio da tecnologia de recobrimento por plasma de 1-buteno e 1,3-butadieno.

## Experimental

### Preparação dos filmes

O amido de milho usado neste trabalho foi produzido pela Corn Products do Brasil (São Paulo, Brasil), com grau de pureza alimentício. Os filmes de amido de milho plastificados com água e glicerol foram preparados por vazamento a partir de dispersões de amido aquecidas sob refluxo por 5 min, de acordo com o método descrito na literatura<sup>[13]</sup>. Antes do recobrimento, os filmes foram mantidos em dessecador com umidade do ar controlada em  $(50 \pm 5)\%$  por pelo menos 7 dias. A espessura dos filmes (70-100  $\mu\text{m}$ ) foi medida com um micrômetro digital.

### Recobrimento por plasma frio

Os filmes de amido foram recobertos com camadas de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) por meio da técnica de polimerização por plasma com 1-buteno e 1,3-butadieno. Para o recobrimento, foi empregado o sistema Varian com acoplamento capacitivo a diodo de radiofreqüência (13,56 MHz), que consiste basicamente de uma câmara de vácuo do tipo campânula contendo, em seu interior, dois eletrodos circulares, paralelos e refrigerados a água. Os substratos

foram montados no catodo, juntamente com lâminas de silício monocristalino, que foram utilizadas como referência para determinação da espessura do recobrimento. Em todos os experimentos, durante a deposição, a pressão total dentro da câmara e a energia entregue ao plasma, medida em termos do potencial de autopolarização ( $V_b$ ), foram mantidas constantes em 8 Pa e  $-60$  V, respectivamente. Apenas o tempo de exposição dos filmes ao plasma foi variado.

### Medidas de ângulo de contato

A variação do grau de hidrofiliçidade dos filmes de amido em função do recobrimento por plasma foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contato, empregando-se o goniômetro Ramé-Hart, modelo NRL, operado em ar e a temperatura ambiente. Uma gota de água de 2,5  $\mu\text{l}$  foi colocada sobre a superfície da amostra e a imagem da gota foi captada por uma câmara digital a cada 15 s em um intervalo de tempo de 10 min. Os ângulos de contato foram calculados automaticamente por meio de um computador acoplado ao equipamento. Foram analisadas, pelo menos, três regiões diferentes da amostra.

### Ensaio de absorção de água

A capacidade de absorção de água dos filmes, antes e após o recobrimento, foi avaliada por meio do aumento de massa das amostras após o contato de uma área de 0,8  $\text{cm}^2$  com uma coluna de água destilada por 3 min. Os filmes de amido termoplástico produzidos por vazamento são muito finos, absorvem muita água e, por isso, desmancham-se facilmente quando imersos em líquidos, mesmo por poucos minutos e, além disso, apenas uma das superfícies foi recoberta.

### Microscopia de força atômica (AFM)

Os filmes de amido de milho antes e após o recobrimento foram caracterizados por um microscópio de força atômica TopoMetrix, modelo Accurex IIL. As amostras foram fixadas em placas de silício por meio de fita dupla face e as análises foram conduzidas em ar. As imagens foram obtidas em modo de contato intermitente, utilizando um *scanner* do tipo trípode de 100  $\mu\text{m}$  e agulhas de silício (TopoMetrix 1660<sup>TM</sup>) montadas em uma haste com constante de mola de aproximadamente 40 N/m e freqüência de ressonância na faixa de 160-220 kHz. A varredura foi feita na freqüência de oscilação livre da haste e com diferentes amplitudes, dependendo da estabilidade e do contraste obtido. O *set point* foi fixado em 20-40% da amplitude de oscilação livre.

### Espessura do recobrimento

A espessura dos recobrimentos foi medida a partir do degrau produzido nos substratos de silício por meio de um perfilômetro Stylus, modelo Dektak II. Quando a espessura do filme depositado foi inferior à sensibilidade do equipamento, a medida passou a ser feita com o microscópio de força atômica (item anterior). Nestes casos, a interface entre o substrato e o recobrimento foi analisada no modo contato, empregando uma agulha de nitreto de silício (TopoMetrix 1530<sup>TM</sup>). A imagem de

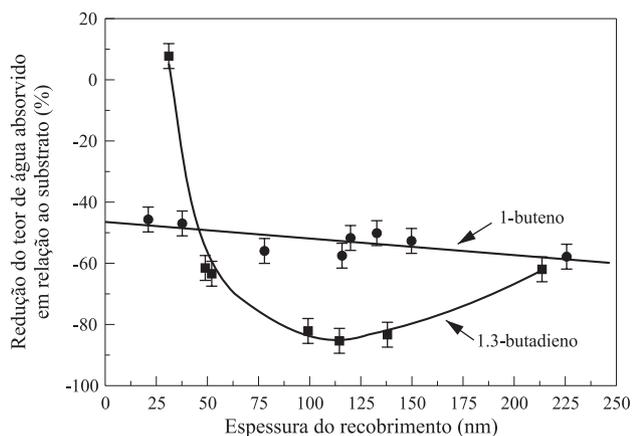
topografia foi, então, nivelada em relação ao substrato e a diferença de altura entre o substrato e o recobrimento foi medida.

## Resultados e Discussão

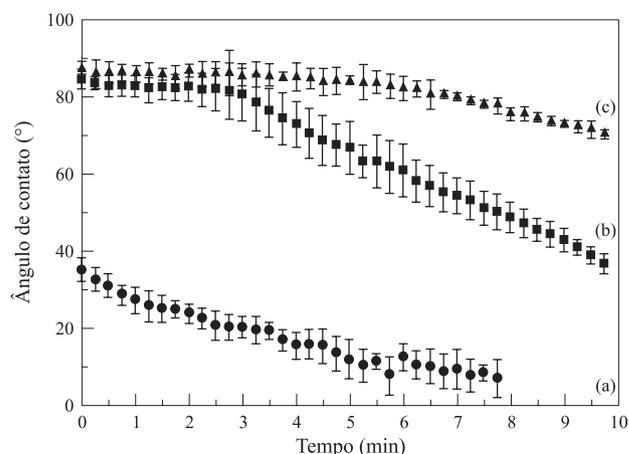
Em ambiente de vácuo, os filmes à base de amido perdem água. Após a deposição por plasma, quando a câmara de vácuo é aberta e ao entrar em equilíbrio com a pressão atmosférica, o filme de amido absorve água, incha. Como, em geral, o recobrimento não se expande com a mesma facilidade, pode ocorrer a formação de trincas e/ou a quebra do recobrimento<sup>[8]</sup>. Portanto, para o recobrimento dos filmes de amido por plasma foi necessário o desenvolvimento de um método que empregasse condições de deposição mais brandas, a fim de não comprometer a integridade estrutural do substrato. Este método incluiu o emprego de pressão de base mais elevada, 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<sup>[14]</sup>.

A Figura 1 ilustra os resultados obtidos para a variação percentual do teor de absorção de água pelos filmes de amido em função da espessura do recobrimento e da natureza do gás precursor utilizado. Em presença de plasma de 1,3-butadieno, foi obtida uma redução máxima de  $(82 \pm 4)\%$ , na absorção de água, para um recobrimento 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  $(52 \pm 4)\%$ , independentemente da espessura do recobrimento.

No caso dos filmes recobertos com plasma de 1,3-butadieno, a eficiência dos recobrimentos aumentou para espessuras maiores até um determinado valor crítico. O aumento da absorção de água para filmes com recobrimentos mais espessos pode ser atribuído à formação de trincas decorrentes do relaxamento de tensões internas do filme depositado, como foi anteriormente observado por outros autores<sup>[12,15]</sup>. Medidas de tensão interna realizadas em recobrimentos de a-C:H sobre placas de silício com  $V_b$  de  $-60V$  e pressão do gás de 8 Pa mostraram que os filmes obtidos a partir de



**Figura 1.** Curvas de redução do teor de absorção de água em relação ao substrato para filmes de amido recobertos com plasma de 1-buteno e 1,3-butadieno em função da espessura do recobrimento.



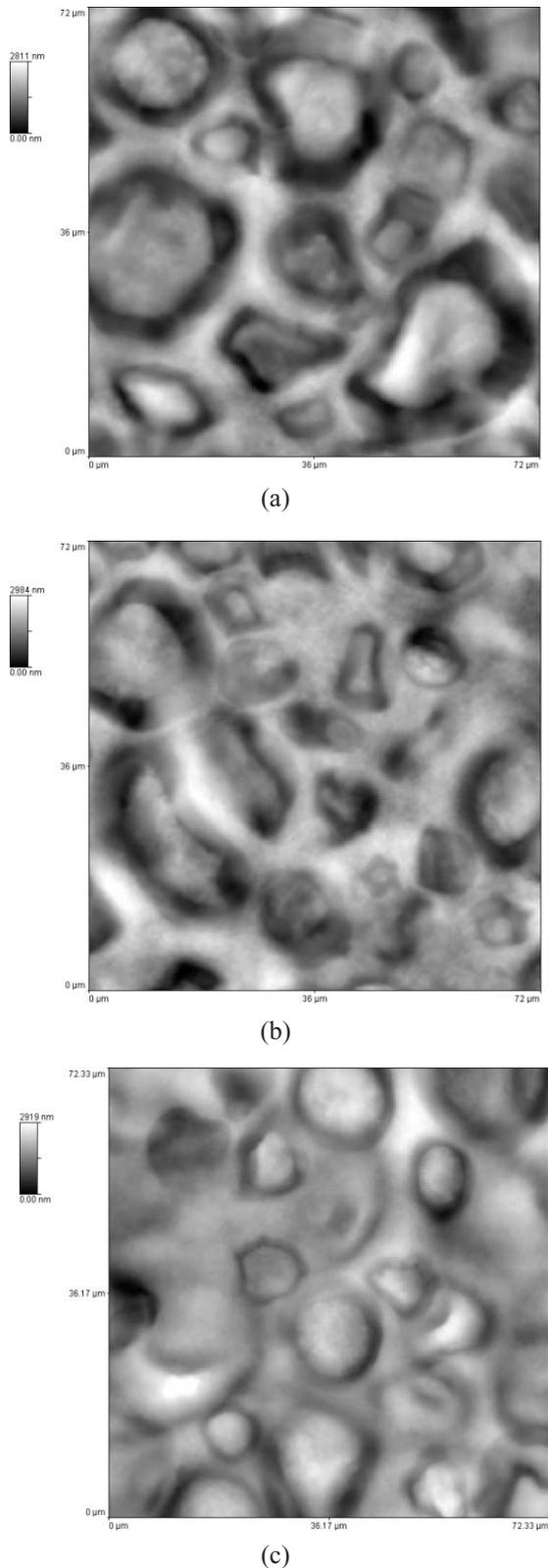
**Figura 2.** Cinética de molhabilidade de um filme de amido antes (a) e após o recobrimento em atmosfera de plasma de 1-buteno (b) e de 1,3-butadieno (c) com camadas de a-C:H de 120 nm e 130 nm de espessura, respectivamente.

1-buteno apresentam menor tendência à formação de trincas.

A Figura 2 mostra as variações dos ângulos de contato ao longo de 10 minutos em relação à superfície de um filme de amido sem recobrimento (a) e após ter sido recoberto em atmosfera de plasma de 1-buteno (b) e de 1,3-butadieno (c). A cinética de molhabilidade (Figura 2) mostra que, após o recobrimento, ocorreu um aumento no valor dos ângulos de contato de  $(35 \pm 4)^\circ$  para  $(84 \pm 2)^\circ$ , no caso do plasma de 1-buteno, e para  $(87 \pm 2)^\circ$ , quando o plasma de 1,3-butadieno foi utilizado. Estes resultados indicam que os recobrimentos apresentaram ângulos de contato iniciais semelhantes, independentemente da natureza do gás precursor do plasma e que a hidrofiliçidade do filme de amido foi significativamente reduzida. Pode ser observado que, no filme recoberto com 1-buteno, a gota de água ficou em equilíbrio com a superfície do recobrimento por aproximadamente 3 minutos e, só em seguida, a gota começou a ser absorvida pelo filme. O tempo de equilíbrio da gota no recobrimento obtido a partir de 1,3-butadieno foi maior (aproximadamente, 5 min). Por outro lado, para o filme de amido sem o recobrimento, a absorção da gota foi imediata.

As barras de erro apresentadas refletem a dispersão nas medidas de ângulo de contato decorrente da rugosidade da superfície. A heterogeneidade da superfície (variações na composição química superficial ou rugosidade) acarreta distorção da linha de contato entre as interfaces sólido-líquido e sólido-vapor. Como consequência, estas superfícies apresentam histerese do ângulo de contato e a reprodutibilidade das medidas é afetada<sup>[16]</sup>.

Na Figura 3, são apresentadas imagens topográficas obtidas por AFM da superfície de filmes sem recobrimento (a) e após o recobrimento com 1,3-butadieno (b) e 1-buteno (c). Em publicações anteriores<sup>[13]</sup>, foi demonstrado que a superfície dos filmes de amido de milho, obtidos por vazamento a partir de suspensões aquecidas por 5 min, consiste de grânulos de amido levemente inchados e ricos em amilopectina (região granular) dispersos em uma matriz contínua rica em amilose. Pode ser observado na Figura 3 que não houve alte-



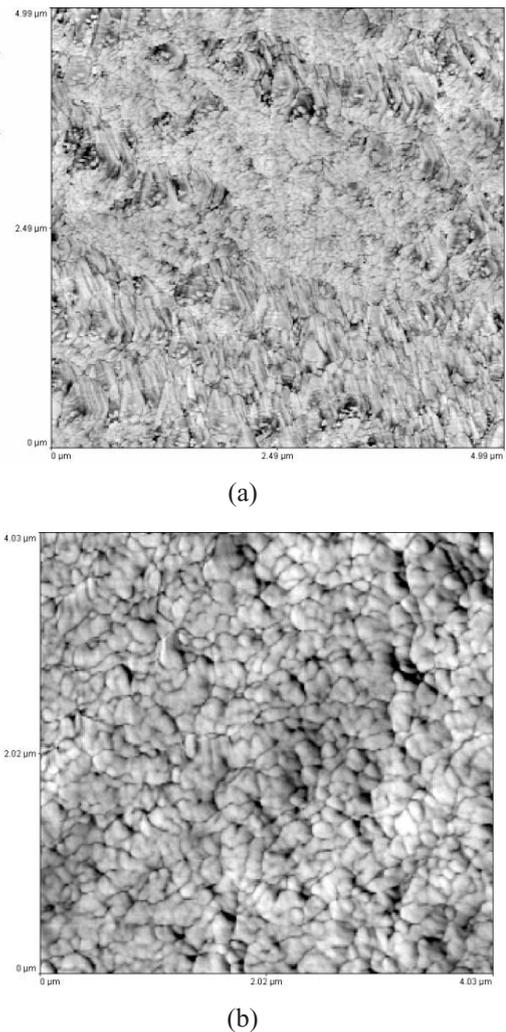
**Figura 3.** Imagens topográficas de  $72 \times 72 \mu\text{m}^2$  obtidas por AFM em modo de contato intermitente da superfície de filmes de amido não recobertos (a) e recobertos com plasma a partir de 1-buteno (b) e 1,3-butadieno (c).

ração significativa na morfologia dos filmes de amido, uma vez que é possível identificar a matriz e a região granular dos filmes. Aparentemente, o recobrimento acompanhou o

relevo do substrato. Este aspecto foi observado em todos os filmes após a deposição, independentemente da espessura do recobrimento.

O contraste de fase constitui-se em importante extensão do AFM no modo dinâmico. Por meio do monitoramento da diferença de fase entre a oscilação da haste e o sinal padrão, que movimenta a cerâmica piezoelétrica durante a varredura, é possível detectar variações na composição, adesão, atrito e viscoelasticidade, entre outras propriedades. Como a imagem de fase não é afetada por grandes diferenças de altura, ela proporciona uma observação clara das características finas da amostra que podem ser ocultadas pela topografia rugosa da superfície<sup>[17-19]</sup>.

A Figura 4 apresenta imagens de contraste de fase obtidas por AFM da superfície da matriz de um filme sem recobrimento (a) e após ter sido recoberto a partir de plasma de 1-buteno (b). Essas imagens mais detalhadas mostram claramente que há diferenças morfológicas entre os filmes antes e após o recobrimento. Observa-se que a matriz do substrato (Fig. 4a) é composta por estruturas alongadas e



**Figura 4.** Imagens de contraste de fase obtidas por AFM em modo de contato intermitente da superfície da matriz de filmes de amido não recobertos (a) e recobertos com plasma a partir de 1-buteno (b).

**Tabela 1.** Rugosidade média da região granular e da matriz de filmes de amido antes e após o recobrimento em atmosfera de plasma de 1,3-butadieno.

Filme Analisado	Rugosidade RMS [nm]	
	Matriz	Região Granular
Sem recobrimento	(21 ± 4)	(8,3 ± 0,2)
Recoberto com 1,3-butadieno	Espessura = 40 nm	(24 ± 4)
	Espessura = 139 nm	(40 ± 4)

ordenadas, enquanto que a matriz do filme recoberto com 1-buteno (Fig. 4b) é constituída de estruturas ovais com eixo maior de aproximadamente 104 nm. A matriz dos filmes recobertos a partir de 1,3-butadieno apresenta o mesmo aspecto geral da Fig. 4b. No entanto, foi observado que o tamanho das estruturas varia de acordo com a natureza do gás precursor. No caso dos recobrimentos em atmosfera de 1,3-butadieno, essas estruturas são um pouco maiores e apresentam eixo maior médio de 130 nm. Cabe ressaltar que não foram identificadas trincas na superfície dos recobrimentos.

Com base em imagens de topografia com tamanhos de 5 x 5  $\mu\text{m}^2$  obtidas por AFM (dados não apresentados), foi observado que as rugosidades da matriz e a região granular do filme de amido não foram alteradas significativamente após o recobrimento em plasma de 1-buteno. No entanto, quando 1,3-butadieno foi utilizado como gás precursor, a rugosidade média dos filmes aumentou em função da espessura da camada de a-C:H depositada, conforme apresentado na Tabela 1, possivelmente devido ao maior tempo de exposição ao plasma. Estudos mostraram que o aumento da rugosidade na superfície de um polímero após o recobrimento por plasma pode ser resultado da diferença das taxas de erosão, causada pelo bombardeamento de íons, entre as regiões amorfas e cristalinas do polímero<sup>[20]</sup>. Mais recentemente, foi demonstrado que a rugosidade da superfície de filmes depositados por plasma contribuíram para a obtenção de filmes ultra-hidrofóbicos<sup>[21-23]</sup>.

## Conclusões

A tecnologia de polimerização por plasma com hidrocarbonetos gasosos como monômeros mostrou-se extremamente útil para a obtenção de filmes biodegradáveis à base de amido termoplástico com caráter hidrofílico reduzido, uma vez que o produto final alia as propriedades biodegradáveis do substrato à reduzida sensibilidade à água do recobrimento.

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a redução do teor de absorção de água dos filmes recobertos com 1-buteno pode ser atribuída apenas à característica hidrofóbica do recobrimento, uma vez que não houve alteração significativa da rugosidade dos filmes recobertos em função da espessura do recobrimento. Este resultado pode estar relacionado com o valor praticamente constante do teor de absorção de água observado para esses filmes, independentemente da espessura do recobrimento. Por outro lado, as

imagens dos filmes recobertos com 1,3-butadieno mostram que a rugosidade aumenta em função da espessura do recobrimento. Nesse caso, além da composição química do recobrimento, provavelmente, a forma de deposição dos filmes de a-C:H, refletida na rugosidade da superfície, deve influenciar significativamente o teor de absorção de água. Os recobrimentos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) agiram como uma barreira física à absorção de água.

## Agradecimentos

As autoras agradecem à B.S. Pizzorno pelo auxílio na preparação de filmes de amido e ao CNPq, FAPERJ, FUJB-UFRJ e ANP/FINEP/CTPETRO pelo apoio financeiro.

## Referências Bibliográficas

- Bastioli, C. – *Macromol. Symp.*, 135, p.193, (1998).
- Shogren, R.L. – “*Effects of moisture and various plasticizers on the mechanical properties of extruded starch*”, in: *Biodegradable Polymers and Packaging*, p.141-150, C. Ching, D. L. Kaplan & E. L. Thomas (eds.), Technomic Publishing Company, Lancaster, (1993).
- Lörks, J. – *Polym. Degrad. Stab.*, 59, p.245, (1998).
- Martins, A. M.; Mothé, C. G. & Leite, S. - *Plástico Moderno*, p.20, Dez-Jan, (1997).
- Hulleman, S. H. D.; Kalisvaart, M. G.; Janssen, F. H. P.; Feil, H. & Vliegthart, J.F.G. - *Carbohydr. Polym.*, 39, p. 35, (1999).
- Rindlav-Westling, Å.; Stading, M.; Hermansson, A.-M. & Gatenholm, P. - *Carbohydr. Polym.*, 36, p.217, (1998).
- Sarmadi, A. M.; Ying, T. H. & Denes, F. - *Eur. Polym. J.*, 31, p.847, (1995).
- Johansson, K. - “*Improved Barrier Properties Of Biodegradable Polymers By means of Plasma Deposition of Glass-like SiOx Coatings*”, Final Report Project nº P2029, YKI – Institute of Surface Chemistry, Suécia, (1997).
- Behnisch, J.; Tyczkowski, J.; Gazicki, M.; Pela, I. & Ledzion, R. – *Surf. Coat. Technol.* 98, p.872, (1998).
- Chan, C.-M.; Ko, T.-M. & Hiraoka, H. - *Surf. Sci. Rep.*, 24, p.1, (1996).

11. Vasquez-Borucki, S.; Jacob, W. & Achete, C. A. - *Diamond Rel. Mater.*, 9, p.1971, (2000).
12. Vidaurre, E. F. C. - "*Membranas Poliméricas Compostas para Pervaporação Preparadas por Tecnologia de Plasma*", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, (2001).
13. Thiré, R. M. S. M.; Simão, R. A. & Andrade, C. T. - *Carbohydr. Polym.* 54, p.149, (2003).
14. Andrade, C. T.; Simão, R. A. & Thiré, R. M. S. M. - PI 02033852, (2002)
15. Vasquez-Borucki, S. - "*Permeação de Gases através de Membranas Poliméricas Revestidas de Filmes de Carbono Amorfo Hidrogenado (a-C:H)*", Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, (1999).
16. Decker, E. L.; Frank, B.; Suo, Y. & Garoff, S. - *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 156, p.177, (1999).
17. Bar, G.; Thomann, Y.; Brandsch, R.; Cantow, H. J. & Whangho, M. H. - *Langmuir*, 13, p.3807, (1997).
18. Pang, G. K. H.; Baba-Kishi, K. Z. & Patel, A. - *Ultramicroscopy*, 81, p.35, (2000).
19. Costa, C. A. R.; Rippel, M. M. & Galembeck, F. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 12, p.188, (2002).
20. Egitto, F. D. & Matienzo, L. J. - *IBM J. Res. Development.*, 38, p.423, (1994).
21. Miller, J. D.; Veeramasuneni, S.; Drelich, J.; Galamanchili, M. R. & Gamauchi, G. - *Polym. Eng. Sci.*, 36, p.1849, (1996).
22. Chen, W.; Fadeev, A. Y.; Hsieh, M. C.; Oner, D.; Youngblood, J. & McCarthy, T. J. - *Langmuir*, 15, p.3395, (1999).
23. Kim, J.-D.; Lee, K.-H.; Kim, K.-Y.; Sugimura, H.; Takai, O.; Wu, Y. & Inoue, Y. - *Surf. Coat. Technol.*, 162, p.135, (2003).
24. Fujihira, M.; Aoki, D.; Okabe, Y.; Takano, H.; Hokari, H.; Frommer, J.; Nagatani, Y. & Sakai, F. - *Chem. Lett.*, 7, p.499, (1996).
25. Xiao, X. D. & Qian, L. M. - *Langmuir*, 16, p.8153, (2000).

Recebido: 25/11/03  
Aprovado: 12/02/04