



# MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FILMES DE AMIDO DE MILHO ATRAVÉS DO TRATAMENTO POR PLASMA DE SF<sub>6</sub> E HMDSO<sup>1</sup>

Anastácia Evangelina da Fonseca Santos<sup>2</sup>

Daniele Cruz Bastos<sup>3</sup>

Renata Antoun Simão<sup>3</sup>

## Resumo

Devido à procura por alternativas viáveis para materiais mais facilmente biodegradáveis, o desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente de amido tornou-se uma escolha promissora. O tratamento por plasma foi usado para modificar a hidrofiliabilidade dos filmes de amido de milho para torná-los hidrofóbicos. Os filmes foram preparados por *casting* e os plastificantes utilizados foram glicerol e água destilada a temperatura ambiente. Quatro diferentes processos foram escolhidos para a modificação da superfície a uma tensão de autopolarização de -200V por 10 minutos: o tratamento por plasma com SF<sub>6</sub>, o recobrimento por plasma com HMDSO e a combinação desses dois processos utilizando HMDSO/SF<sub>6</sub> e posteriormente SF<sub>6</sub>/HMDSO. Os resultados indicaram que o flúor pode ser preferencialmente incorporado na superfície polimérica a - 200 V e que a superfície morfológica adquirida determina o ângulo de contato medido. Observa-se que todos os filmes tornaram-se hidrofóbicos e que, os filmes que foram tratados primeiro com SF<sub>6</sub> apresentaram a maior hidrofobicidade. Em condições de tratamento otimizadas o ângulo de contato foi superior a 120°.

**Palavras-chave:** Plasma; Amido; SF<sub>6</sub>; HMDSO.

## SURFACE MODIFICATION OF CORNSTARCH FILMS BY PLASMA TREATMENT WITH SF<sub>6</sub> AND HMDSO

### Abstract

Due to the demand for viable alternatives to more readily biodegradable materials, the development of thermoplastic materials based on starch has become a promising choice. The plasma treatment was used to modify the hydrophilicity of cornstarch films to make them hydrophobic. The films were prepared by casting and the plasticizers used were glycerol and distilled water at room temperature. Four different cases were chosen for surface modification at a self-bias voltage of - 200 V for 10 minutes: the plasma treatment with SF<sub>6</sub>, plasma polymerization with HMDSO and the combination of both two processes using HMDSO/SF<sub>6</sub> and SF<sub>6</sub>/HMDSO. The results indicated that fluoride can preferably be incorporated into the polymeric surface at - 200 V and the surface morphology acquired determines the contact angle measured. It was observed that all films become hydrophobic and films that were firstly treated with SF<sub>6</sub> showed the highest hydrophobicity. Under optimal conditions of treatment the contact angle was greater than 120°.

**Key words:** Plasma, starch, SF<sub>6</sub>, HMDSO.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

<sup>2</sup> Bolsista de doutorado do CNPq, PEMM/COPPE/UFRJ.

<sup>3</sup> D.Sc., PEMM/COPPE/UFRJ.

## 1 INTRODUÇÃO

Vem surgindo um grande interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos essencialmente de amido<sup>(1)</sup> como uma alternativa viável para um material mais facilmente biodegradável.<sup>(2)</sup> Os materiais plásticos comuns apresentam sérios problemas ambientais após seu descarte por serem inertes ao ataque imediato de microorganismos.<sup>(3)</sup> O amido é obtido a partir de fontes renováveis, existe em abundância, possui baixo custo além de ser totalmente biodegradável. O amido se transforma em um termoplástico verdadeiro através de um processo termo-mecânico com a adição de plastificantes tais como água e polióis de baixo peso molecular,<sup>(4)</sup> contudo, esses filmes são muito susceptíveis à água o que limita suas aplicações tecnológicas.<sup>(5)</sup>

Uma alternativa para mudar a hidrofiliidade dos filmes de amido seria o revestimento com uma fina camada polimérica por meio da polimerização por plasma.<sup>(6,7)</sup> A fluoração da superfície por meio de tratamento de plasma com hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ )<sup>(8-10)</sup> e polimerização por plasma com hexametildissiloxano (HMDSO) com alta retenção de grupos metil tem mostrado ser o caminho apropriado para gerar superfícies hidrofóbicas estáveis.<sup>(11-13)</sup> A possibilidade de se utilizar a tecnologia de plasma frio para modificar as propriedades da superfície de materiais poliméricos sem alterar as propriedades de volume, vem aumentando nos últimos anos com grande interesse comercial. O plasma a baixa potência pode induzir a polimerização de um gás precursor na superfície do substrato, bem como, introduzir grupos funcionais sob condições específicas do plasma. A técnica do plasma frio é seca, com processos limpos e sem preocupações ambientais, por estas razões, já foram feitos diferentes tratamentos de plasma em diferentes materiais para muitos propósitos.<sup>(9)</sup> Em particular, os tratamentos de plasma frio foram realizados principalmente em polímeros, a fim de criar superfícies hidrofóbicas estáveis.<sup>(9,11)</sup>

O hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ) é um dielétrico gasoso excelente para aplicações de alta tensão além de ser um componente não tóxico. Tem sido utilizado nas indústrias microeletrônicas na produção de plasmas de baixa pressão ( $P < 10^{-3}$  mbar) para a modificação de superfícies e desgaste químico por serem muito eficazes na corrosão de superfícies de silício e óxido de silício e em descarga elétrica como uma fonte de flúor.<sup>(14)</sup> Processos semelhantes são também eficazes em superfícies poliméricas.<sup>(15)</sup> Como visto na literatura, sob diferentes condições pode acontecer fluoração superficial e o flúor pode ser inserido na cadeia polimérica.<sup>(16)</sup> Em trabalhos anteriores, foi evidenciada a incorporação do flúor na superfície polimérica e a repelência da água em tecidos tais como polietileno tereftalato (PET), algodão e seda.<sup>(9,11,17)</sup>

O hexametildissiloxano (HMDSO) é um monômero que, por não ter ligações duplas ou cíclicas na sua estrutura, não pode ser polimerizado segundo os métodos convencionais de polimerização na fase líquida. Entretanto, o HMDSO pode ser polimerizado durante tratamentos de plasma devido à reorganização dos radicais produzidos pela dissociação induzida no impacto dos elétrons. A fim de gerar superfícies hidrofóbicas, foram estudados com sucesso revestimentos com alto teor de grupos metil e metileno obtido através do processo de plasma com HMDSO puro.<sup>(12)</sup>

Neste trabalho, o tratamento de plasma com  $\text{SF}_6$  e a deposição por plasma com HMDSO foram realizados em filmes de amido de milho e o desempenho hidrofóbico desses filmes em relação à água foi investigado. A modificação na



superfície dos filmes após polimerização por plasma com HMDSO seguido pelo tratamento de plasma com SF<sub>6</sub> também foi estudada. O desempenho hidrofóbico dos filmes de amido foi avaliado por meio da técnica do ângulo de contato usando como solução água destilada. Em outro trabalho foi observado que o ângulo de contato está relacionado ao tempo de tratamento, ou seja, quanto maior o tempo de tratamento com SF<sub>6</sub> maior sua hidrofobicidade<sup>(10)</sup>. Modificações na superfície dos filmes também foram estudadas por meio da microscopia de força atômica (AFM) e microscopia confocal de varredura a laser. As modificações na superfície e o desempenho hidrofóbico atingido com os diferentes tratamentos de plasma foram comparados entre si e avaliados em função de trabalhos anteriores.<sup>(6,8,10,18)</sup>

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Os filmes de amido termoplástico foram preparados por *casting* com Amidex 3001 fornecido pela indústria alimentícia Corn Products do Brasil com 5% (p/v). O plastificante utilizado foi o glicerol com 15% (p/p) da Vetec Química Fina LTDA e 200 mL de água destilada a temperatura ambiente. A mistura foi aquecida até 95°C por 30 minutos em um reator, sob pressão e agitação mecânica constante. Foram produzidos filmes com espessura entre 70 µm e 100 µm.<sup>(19)</sup> Os filmes de amido termoplástico foram estocados em dessecador com umidade do ar controlada de (50 ± 5)%.

Os filmes de amido de milho foram usados como substrato para o tratamento da superfície por plasma. Quatro diferentes processos foram escolhidos para a modificação da superfície: o tratamento de plasma com hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>), a polimerização por plasma com hexametildissiloxano (HMDSO) e a deposição isolada desses dois processos utilizando-se primeiramente (HMDSO/SF<sub>6</sub>) e posteriormente (SF<sub>6</sub>/HMDSO). A seleção desses gases como precursores utilizado na técnica de plasma foi feito com base na literatura<sup>(9-13)</sup> que demonstra a capacidade desses gases de hidrofobizar a superfície de diversos materiais.

O sistema Varian para deposição com acoplamento capacitivo a diodo de radiofrequência consiste basicamente de uma câmara de vácuo tipo campânula, que tem no seu interior dois eletrodos circulares de aço inoxidável, planos e paralelos, de aproximadamente 370 cm<sup>2</sup> de área, espaçados de 3,5 cm e refrigerados à água. O eletrodo inferior (catodo) é alimentado por uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz; a conexão da fonte ao eletrodo dá-se por meio de um circuito casador de impedâncias. O eletrodo superior (anodo) é aterrado. Neste trabalho utilizou-se uma pressão de base de 8. Pa e pressão de operação de 10 Pa para evitar a perda excessiva do solvente, com uma tensão de autopolarização DC de -200 V.<sup>(6)</sup>

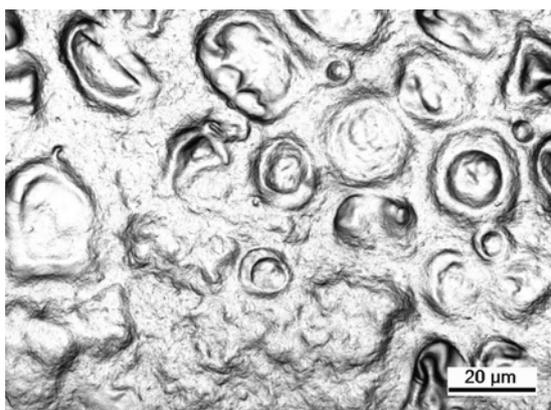
O microscópio de força atômica (JPK Instruments, Alemanha) foi usado para obter imagens de alta resolução da superfície dos filmes e, para obtenção de curvas de força por distância onde foi possível comparar o grau de hidrofobicidade da superfície dos filmes por meio da adesão da agulha. As imagens foram obtidas no modo contato intermitente e a agulha utilizada foi da Micromasch NSC14/AIBS com constante de mola igual a 5 N/m. As curvas de força por distância foram obtidas usando o modo contato e o mapeamento foi feito na região de 10x10 µm<sup>2</sup> em uma matriz de 8x8 pontos. Essas curvas foram analisadas pela inclinação da curva (*slope*) e adesão no *retrace* fornecendo uma distribuição de mapas. As curvas de força por distância foram obtidas usando a mesma agulha utilizada na obtenção das imagens.

A variação da hidrofobicidade dos filmes de amido devido ao recobrimento foi avaliada por meio do ângulo de contato. O equipamento utilizado foi o goniômetro Ramé-Hart NRLA-100-00. O ensaio foi realizado em temperatura ambiente utilizando água destilada. Foram obtidas medidas em três diferentes regiões da amostra. Uma gota de 2,5  $\mu\text{L}$  foi colocada sobre a superfície da amostra, sendo a imagem da gota capturada por uma câmera digital, conectada ao equipamento. Os ângulos de contato eram medidos automaticamente pelo computador conectado ao equipamento e a evolução do comportamento da gota foi medida no intervalo de 15 segundos num tempo total de 10 minutos.

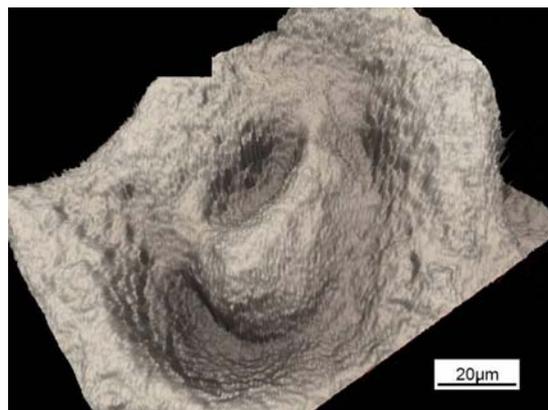
As imagens ópticas foram obtidas por meio de um Microscópio Confocal de Varredura a Laser LEXT / OLS3100 da OLYMPUS para a caracterização da morfologia dos filmes de amido termoplástico. O poder de ampliação utilizado variou entre 2.400 vezes a 9.600 vezes utilizando-se objetivas de 100 vezes. As imagens foram geradas em diferentes planos focais, reconstruídas de modo a gerar uma imagem 3D da superfície.

### 3 RESULTADOS

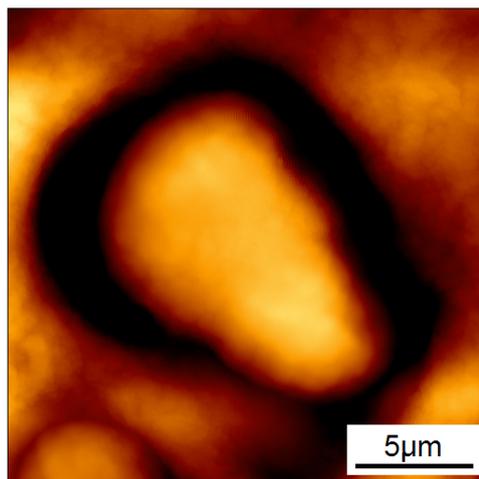
A Figura 1 apresenta imagens obtidas por AFM e Microscopia Confocal dos filmes de amido de milho obtidos por *casting* e gelatinizados com água e glicerol. Pode-se observar nessas imagens duas regiões distintas que dependeram do tempo de gelatinização, uma fase dispersa de grânulos gelatinizados inchados e uma fase contínua de amilose.<sup>(18)</sup> Na micrografia da Figura 1(a) foi possível observar que em todo o filme de amido existe uma região mais profunda na interface entre a região granular e a matriz circundante. Um único grânulo escolhido aleatoriamente foi tomado como exemplo para observação (Figura 1b). A região de interface entre o grânulo inchado e a matriz circundante é mais profunda que ambos e também apresenta ondulação diferente. Na imagem de AFM (Figura 1c), essa diferença de ondulação superficial também foi observada e está relacionada à conformação do amido em diferentes regiões da amostra.



(a)



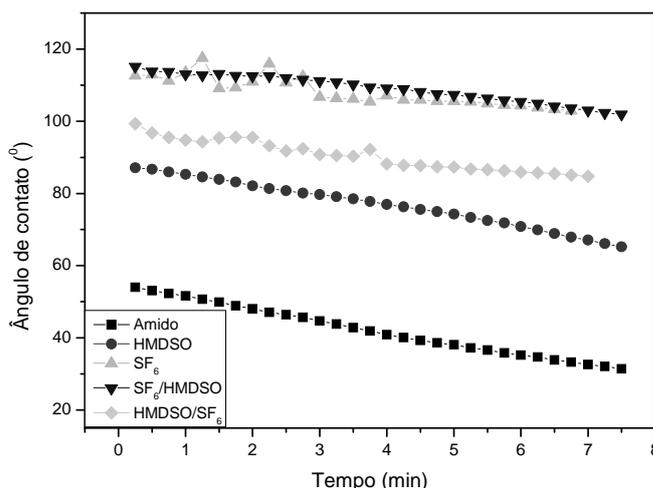
(b)



(c)

**Figura 1.** Micrografia do filme de amido por meio da microscopia confocal de varredura a laser (a) e (b) e imagem de um grânulo do amido no filme obtida por AFM (c).

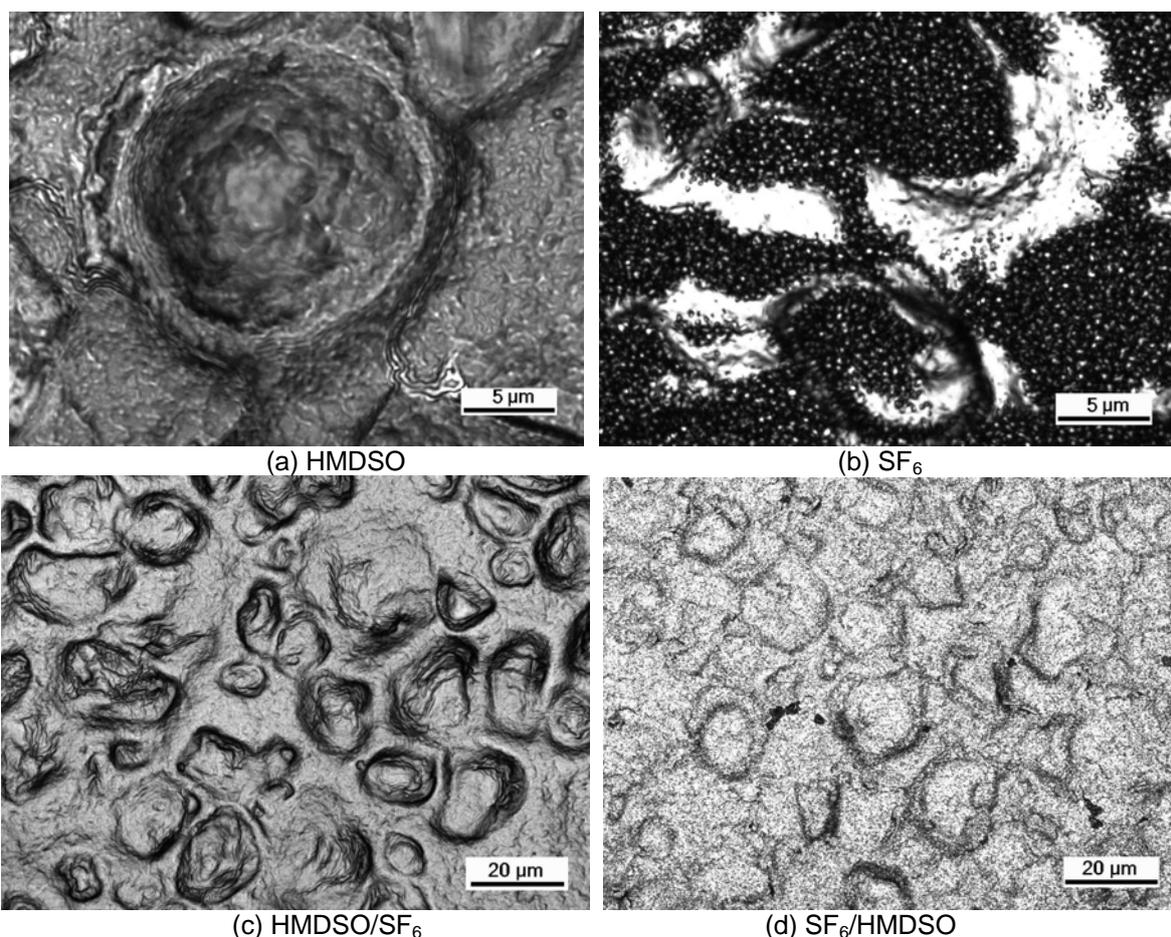
O grau de hidrofiliicidade dos filmes foi avaliado por meio da determinação do ângulo de contato, para obter informações sobre a cinética de absorção da gota d'água pelos filmes de amido antes e após os tratamentos por plasma. A cinética de molhabilidade está apresentada na Figura 2. Com o tratamento das amostras, espera-se que a microestrutura criada por plasma na superfície juntamente com a mudança química superficial resulte em filmes hidrofóbicos. De uma maneira geral, pode-se observar que houve uma redução significativa na hidrofiliicidade dos filmes após todos os tratamentos por plasma. Observa-se que os maiores ângulos de contato foram obtidos para os filmes  $SF_6$  e  $SF_6/HMDSO$ , onde o filme de amido foi tratado inicialmente com  $SF_6$ . Independentemente de se recobrir o filme ou não com HMDSO, os mesmos ângulos e a mesma cinética de molhabilidade foram observados para ambos os casos.



**Figura 2.** Dinâmica do ângulo de contato dos filmes de amido de milho tratados por plasma a – 200 V por 10 minutos.

A análise morfológica da superfície dos filmes foi realizada por microscopia confocal a fim de tentar correlacionar os resultados obtidos por ângulo de contato com a rugosidade superficial dos filmes.

A Figura 3 apresenta micrografias obtidas por microscopia confocal dos filmes de amido tratados por plasma de HMDSO, SF<sub>6</sub>, HMDSO/SF<sub>6</sub> e SF<sub>6</sub>/HMDSO a – 200 V por um período de tempo de 10 minutos, respectivamente. Foi observado que após a deposição desses gases ocorreu uma diminuição na depressão entre a região granular e a matriz. No caso da polimerização por plasma com HMDSO foi observado na Figura 3(a), que o revestimento dado à superfície não alterou de maneira brusca sua topografia. No tratamento por plasma com SF<sub>6</sub> (Figura 3b), pôde-se observar que a superfície dos filmes sofreu mudanças em sua topografia, já que foi criada uma textura nanométrica sobre a superfície e também observa-se uma rugosidade aparente e homogênea entre a matriz e o grânulo. A Figura 3(c) mostra micrografias da superfície de filmes de amido tratados por plasma com HMDSO/SF<sub>6</sub>. Nesta superfície a polimerização por plasma com HMDSO ocorreu primeiro do que o tratamento com SF<sub>6</sub>. Não é observada a formação de estruturas de tamanho nanométrico sobre a superfície. Finalmente, na Figura 3(d) onde o tratamento por plasma com SF<sub>6</sub> ocorreu primeiro do que a polimerização com HMDSO, foi observado uma nítida mudança na topografia dos filmes.



**Figura 4.** Micrografias dos filmes de amido de milho tratados por plasma a – 200 V e 10 minutos obtidos por microscopia confocal de varredura a laser.

As curvas de força foram obtidas no microscópio de força atômica em diferentes locais de uma mesma amostra para construir um mapa da interação

agulha-superfície e dar uma compreensão plena da estatística da interação. Na Tabela 1 são apresentados os valores médios de força adesiva e módulo de elasticidade ( $S^*$ ) obtidos para os filmes recobertos e não-recobertos com plasma de  $SF_6$ , plasma de HMDSO e plasma de ( $HMDSO/SF_6$ ) e seu processo inverso. As análises foram feitas em ar e foi utilizada agulha NSC14/AIBS (Micromasch) com constante de mola igual a 5N/m. De acordo com a literatura, a força adesiva entre a agulha de AFM e a amostra aumenta devido ao fato de o material ser exposto às condições ambientais, resultando na adsorção de vapor de água e outros contaminantes onde a força capilar da água é de grande influência. A medida da força adesiva pode ser utilizada como parâmetro de comparação da hidrofiliabilidade entre filmes de amido recobertos e de seus substratos. A análise por meio da curva de força por distância é pontual, o que permite diferenciar o grau de hidrofiliabilidade da matriz e da região granular do filme.

**Tabela 1.** Valores médios obtidos por meio de curva de força por distância para filmes recobertos a -200 V por 10 minutos

Tratamento por plasma (-200V 10min)	Adesão (nN)	Módulo de elasticidade $S^*$ (N/m)
Amido não tratado	19,226 ± 2,910	4,011 ± 0,300
HMDSO	15,278 ± 3,369	3,118 ± 0,040
$SF_6$	15,128 ± 5,621	17,003 ± 0,040
$SF_6/HMDSO$	14,324 ± 3,647	17,044 ± 0,040
$HMDSO/SF_6$	7,119 ± 2,550	4,374 ± 0,040

#### 4 DISCUSSÃO

A análise morfológica dos filmes de amido de milho termoplástico obtidos por *casting* possibilitou a visualização de duas regiões distintas. As estruturas observadas na superfície correspondem aos grânulos de amido inchados resultantes da dissolução parcial do amido. A matriz contínua deve ser constituída principalmente por amilose, uma vez que as moléculas de amilose são mais facilmente solubilizadas pela água<sup>(18)</sup>. Foi possível observar por microscopia confocal que a região na interface entre o grânulo inchado e a matriz circundante é mais profunda que ambos e apresenta uma ondulação diferente (Figura 1a e 1b). Resultados similares foram encontrados na imagem de AFM (Figura 1c), mostrando que a diferença na ondulação da superfície observada por AFM não está relacionada a efeitos de convolução da agulha, mas sim, à conformação molecular do amido em diferentes partes da amostra.<sup>(10)</sup>

A cinética de molhabilidade (Figura 2) mostrou a redução da hidrofiliabilidade em todos os filmes tratados por plasma. Os melhores resultados são para os filmes tratados com plasma de  $SF_6$  e para os filmes tratados por  $SF_6$  e em seguida recobertos com HMDSO, nos quais o ângulo de contato da água com a superfície foi superior a  $110^\circ$ . Isso se deve ao fato de que o tratamento por plasma de  $SF_6$  induz, paralelamente ao desbaste da superfície, uma reticulação superficial e também a incorporação de átomos de flúor na superfície dos filmes de amido.<sup>(9,10)</sup> Os filmes recobertos com HMDSO e em seguida tratados por  $SF_6$  apresentaram ângulo de contato inicial aproximadamente de  $100^\circ$ , e este valor diminuiu aproximadamente 10% após 10 minutos de contato com a água. O ângulo de contato inicial para superfícies

recobertas com HMDSO foi de aproximadamente  $90^{\circ}$  decrescendo para  $70^{\circ}$  após 10 minutos de contato entre a gota e a superfície. Esta diminuição pode ser devido à absorção mais rápida da água na superfície do filme.

Foi possível observar por microscopia confocal (Figura 3a), que o revestimento com HMDSO dado à superfície não alterou de maneira brusca sua topografia. Pode-se observar de maneira ainda muito nítida os grânulos de amido gelatinizados. Na Figura 3(b), após o tratamento por plasma com  $SF_6$ , a superfície dos filmes sofreu mudanças em sua topografia, já que a superfície do filme se mostra com uma rugosidade aparente e homogênea entre a matriz e o grânulo. Observa-se ainda que nas regiões de interface há um aumento de contraste indicando que a modificação induzida nesta área é diferente, o que pode estar relacionado às diferentes taxas de *etching* nas diferentes regiões da amostra. A interface estava de algum modo sombreada pela morfologia total diminuindo a eficiência do plasma nessa região.<sup>(10)</sup> Na Figura 3(c) o filme foi tratado por plasma com HMDSO/ $SF_6$ ; nessa superfície a polimerização por plasma com HMDSO ocorreu anteriormente ao tratamento com  $SF_6$ . O tratamento com  $SF_6$  na superfície do amido recoberto por HMDSO não modificou a topografia do filme como quando depositada isoladamente. Assim, a rugosidade dessa superfície aparentemente não se modificou, porém, esse tratamento resultou no aumento do ângulo de contato. Na Figura 3(d), onde o tratamento por plasma com  $SF_6$  ocorreu anteriormente à deposição com HMDSO, foi observada uma nítida mudança na topografia dos filmes. Após a reticulação e incorporação de flúor, a superfície foi recoberta com HMDSO, recobrando assim a região de interface e gerando uma morfologia mais homogênea.

O processamento dos filmes por *casting* permitiu a obtenção de filmes parcialmente gelatinizados, criando uma topografia característica, que, após os tratamentos por plasma de  $SF_6$ , apresentou-se microestruturada. Como foi visto em trabalhos anteriores,<sup>(10,18)</sup> o  $SF_6$  promove a formação de ligações cruzadas entre as unidades de  $\alpha$ -D-glicose do amido e também a incorporação de flúor, prevenindo a reorientação das moléculas na superfície do amido e retardando processos de envelhecimento. A formação de ligações cruzadas torna o polímero mais rígido, o que pôde ser observado pelo aumento do módulo de elasticidade (Tabela 1) nos filmes tratados por plasma de  $SF_6$  e  $SF_6$ /HMDSO, resultados que estão de acordo com o aumento do ângulo de contato nestes filmes. Os filmes recobertos com HMDSO assim como os filmes tratados por HMDSO/ $SF_6$ , apresentaram baixos valores para o módulo de elasticidade, pois o HMDSO não promove a formação de ligações cruzadas, logo, não enrijece a superfície do amido. Além disto, como observado nas medidas de ângulo de contato, este filme não deve formar um recobrimento contínuo na superfície, permitindo a permeação de água.

Observa-se (Tabela 1) que a maior adesão está, de fato, nos filmes de amido sem recobrimento. Sabe-se que superfícies hidrofílicas, como a superfície dos filmes de amido, são cobertas com uma fina camada de água em condições ambientes. Essa camada une a agulha e a amostra quando estão próximas, resultando numa forte adesão. O menisco de água pode ser formado por contaminantes do ar ambiente, da fina camada de contaminação da superfície da amostra produzidos durante a sua preparação<sup>(19)</sup> ou pela umidade relativa. Forças capilares altas também foram observadas nas amostras com deposição de HMDSO,  $SF_6$  e ( $SF_6$ /HMDSO) com exceção do filme com revestimento de (HMDSO/ $SF_6$ ) que apresentou uma adesão 50% menor. Provavelmente deve ter ocorrido uma fraca condensação capilar sobre o substrato mais hidrofóbico e com menor rugosidade



onde a interação entre a agulha de AFM e a superfície torna-se praticamente independente da umidade do ar conforme descrito por Fujihira et al.<sup>(20)</sup> e Xiao e Quian.<sup>(21)</sup>

## 5 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que a microestrutura criada na superfície dos filmes por meio do tratamento por plasma juntamente com a mudança química superficial resultou em filmes hidrofóbicos. No caso dos filmes que sofreram tratamento somente com SF<sub>6</sub> e com SF<sub>6</sub>/HMDSO apresentaram os maiores ângulos de contato, provavelmente, devido a reticulação da superfície e a incorporação de átomos de flúor.<sup>(9,10)</sup> O HMDSO recobriu a superfície do filme não resultando em filmes super-hidrofóbicos. Em condições de tratamento otimizadas descritas por Bastos et al.,<sup>(10)</sup> o ângulo de contato para superfícies tratadas por SF<sub>6</sub> foi superior a 130°, sendo este ângulo característico de superfícies super-hidrofóbicas.

A região de interface entre o grânulo e a matriz apresentou uma diminuição na depressão vista por meio de micrografias obtidas e microscopia confocal. Os maiores módulos de elasticidade foram dos filmes tratados por plasma de SF<sub>6</sub> e SF<sub>6</sub>/HMDSO, isto se deve à reticulação polimérica, que faz com que o polímero se torne mais rígido devido à formação de ligações cruzadas.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer pelo suporte financeiro as agências brasileiras CNPq e CAPES bem como a FINEP através da RENAMI rede de nanociência. Além disso, os autores são gratos AROTEC que forneceu as imagens de microscopia confocal.

## REFERÊNCIAS

- 1 Soest, J.J.G., Hulleman, S.H.D., Wit, D., Vliegthart, J.F.G. Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-Type crystallinity. *Carbohydrate Polymers*, v. 29, p. 225-232, 1996.
- 2 Reis, R.L., Cunha, A.M., Allan, P.S., Bevis, M.J. Soluble Starch and Composite Starch Bioactive Glass 45S5 Particles: Synthesis, Bioactivity and Interaction with Rat Bone Marrow Cells. *Advanced Polymer Technology* v.16, p.263, 1997.
- 3 Vaydia, U. R., Bhattacharya, M., Zhang, D. Effect of processing conditions on the dynamic mechanical properties of starch and anhydride functional polymer blends. *Polyme*, v.36, p. 1179, 1995.
- 4 Jenkins, P. J., Donald, A.M. Gelatinisation of Starch: a Combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. *Carbohydrate Research*, v. 308, p.133, 1998.
- 5 Hulleman, S. H. D., Kalisvaart, M. G., Janssen, F. H. P., Feil, H., Vliegthart, J. F. G. Origins of B-type Crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, p. 351, 1999.
- 6 Andrade, C.T, Simão, R.A. Thiré, R.M.S.M., Achete, C.A. Surface modification of maize starch films by low-pressure glow 1-butene plasma. *Carbohydrate Polymers*. v. 61, p. 407-413, 2005.
- 7 Behnisch, J. Tyczkowski, J., Gazicki, M., Pela, I., Holländer, A., Ledzion, R. Formation of hydrophobic layers on biologically degradable polymeric foils by plasma polymerization. *Surface Coatings and Technology*, v. 98, p. 872-874, 1998.
- 8 Simão, R.A., da Silva, M.L.V.J., Martins, M., Thiré, R.M.S.M., Andrade, C.T. Sulfur Hexafluoride Plasma Treatment to Enhance the Hydrophobicity of CVD Carbon



- Coatings Produced on Cornstarch Plasticized Films. *Macromolecular Symposia*, v. 245-246, p. 519-524, 2007.
- 9 Zanini, S., Massini, P., Mietta, M., Grimoldi, E., Riccardi, C. Plasma Treatment of PET Meshes for Fuel-Water Separation Applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 322, p. 566-571, 2008.
  - 10 Bastos, D.C., Santos, A.E.F., Silva, M.L.V.J., Simão, R.A. Hydrophobic corn starch thermoplastic films produced by plasma treatment. *Ultramicroscopy*, v.109, p.1089-1093, 2009.
  - 11 Selli, E., Mazzone, G., Oliva, C., Martini, F., Riccardi, C., Barni, R., Marcandalli, B., Massafra, M.R. Characterisation of poly(ethylene terephthalate) and cotton fibres after cold SF<sub>6</sub> plasma treatment. *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, p. 1985-1991, 2001.
  - 12 Hegemann, D., Brunner, H., Oehr, C. Plasma Treatment of Generate Stable, Hydrophobic Surfaces. *Plasmas and Polymers*, v. 6, p. 221-235, 2001.
  - 13 Zanini, S., Riccardi, C., Orlandi, M., Esena, P., Tontini, M., Milani, M., Cássio, V. Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate. *Surface & Coatings Technology*, v. 200, p. 953-957, 2005.
  - 14 Lieberman, M.A., Lichtenberg, A.J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, Wiley, New York, 1994.
  - 15 Yasuda, H. Glow discharge polymerisation. *Journal of Polymer Science: Macromolecular Review*, v.16, p. 199-293, 1981.
  - 16 Cruz-Barba, L.E., Manolache, S., Denes, F. Novel Plasma Approach for the Synthesis of Highly Fluorinated Thin Surface Layers. *Langmuir*, v. 18, p. 9393-9400, 2002.
  - 17 Selli, E., Riccardi, C., Massafra, M.R., Marcandalli, B. Surface Modifications of Silk by Cold SF<sub>6</sub> Plasma Treatment. *Macromolecules Chemistry Physics*, v. 202, p.1672-1678, 2001.
  - 18 Thiré, R.M.S.M., Simão, R.A., Andrade, C.T. High resolution imaging of the microstructure of maize starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 54, p.149, 2003.
  - 19 Zanette, S. I. Funcionamento de um Microscópio de Força Atômica. Disponível em: <http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/index.html> Acesso em: 04 set. 2008.
  - 20 Fujihira, M., Aoki, D., Okabe, Y., et al., Effect of capillary force on friction force microscopy: A scanning hydrophilicity microscope, *Chemistry Letters*, v. 7, p. 499-500, 1996.
  - 21 Xiao, X.D., Quian, L.M. Investigation of Humidity-dependent Capillary Force, *Langmuir*, v.16, p. 8153-8158, 2000.