

RECOBRIMENTOS HIDROFÓBICOS POLIMERIZADOS POR PLASMA PARA FILMES DE AMIDO TERMOPLÁSTICO¹

Monica L.V.J. da Silva², Paula R. Coutinho³, Renata A. Simão⁴, Rossana M.S.M. Thiré⁵, Carlos A. Achete⁶ e Cristina T. Andrade⁷

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 hidrofilição 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 armazenagem ou o seu uso. Neste trabalho a hidrofilição de filmes de amido foi reduzida por meio de recobrimentos produzidos por plasma. A partir de amido de milho plastificado com glicerol, filmes são produzidos por vazamento. Em seguida, estes filmes recebem recobrimento polimérico a partir da polimerização induzida por plasma a frio de metano ou 1,3-butadieno, seguido do tratamento a plasma com hexafluoreto de enxofre. Os filmes recobertos foram caracterizados quanto ao seu caráter hidrofílico por medidas de ângulo de contato. A caracterização morfológica foi realizada por microscopia óptica e microscopia de força atômica e a caracterização química por espectroscopia de fotoelétrons. Observou-se que o tratamento a plasma é um método simples e eficiente para a hidrofobização de filmes baseados em plásticos totalmente biodegradáveis. Filmes de amido recobertos com plasma de hidrocarbonetos e tratados com hexafluoreto de enxofre apresentam ângulo de contato com a água superiores a 90°. Estes valores mantêm-se praticamente constantes mesmo após 10 minutos de contato direto entre a gota de água e a superfície do recobrimento. O comportamento da cinética de molhabilidade indica que o recobrimento diminuiu consideravelmente a taxa de absorção de água dos filmes de amido.

Palavras-Chave:

Plásticos biodegradáveis; recobrimento; amido; ângulo de contato

¹ 5º Encontro Nacional de Estudantes de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Belo Horizonte/Ouro Preto – MG – Brasil - 25 a 29 de julho de 2005

² Aluna de graduação do curso de Engenharia de Materiais - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica – UFRJ

³ Aluna de graduação do curso de Engenharia de Materiais - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Escola Politécnica – UFRJ

⁴ D.Sc. - Professora Adjunta – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE – UFRJ

⁵ D.Sc. – Pesquisadora – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – UFRJ

⁶ D.Sc. – Professor Titular – Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE – UFRJ

⁷ D.Sc. - Professora Adjunta – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano - UFRJ

INTRODUÇÃO

Devido ao baixo custo de produção e excelente biodegradabilidade, o amido constitui-se em matéria-prima promissora para a produção de plásticos biodegradáveis. Atualmente, plásticos totalmente biodegradáveis não são produzidos industrialmente; porém, podem ser obtidas misturas compostas por polímeros sintéticos (geralmente poliolefinas) e polímeros naturais como carga (AVEROUS, L., MORO, L., DOLE, P. et al., 2000), que já se encontram disponíveis comercialmente. Estes materiais compósitos têm o processo de decomposição acelerado já que os polímeros naturais ao serem decompostos provocam vazios no polímero sintético que é, conseqüentemente, fragmentado (THIRÉ, R.M.S.M, 2003). Apesar da fragmentação, que reduz fortemente a poluição visual, os fragmentos permanecem na natureza. Assim, a maior parte dos trabalhos científicos no tema convergem no sentido da obtenção de materiais plásticos totalmente biodegradáveis que agreguem propriedades físicas e químicas próprias para uso comercial e adequados à produção em escala industrial.

No entanto, a grande hidrofiliçidade dos plásticos à base de polímeros naturais, especialmente 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 armazenagem ou uso (BASTIOLI, 2000; SOEST & VLIEGENTHART, 1997).

Os plásticos de amido podem ser aplicados tecnologicamente como matéria-prima para a manufatura de pequenos artefatos rígidos ou flexíveis como copos, pratos, talheres, embalagens para alimentos, e objetos comestíveis para animais. Outros destinos dos plásticos biodegradáveis são a indústria farmacêutica onde são utilizados como matrizes para medicamentos (BASTIOLI, 2000; SOEST & VLIEGENTHART, 1997).

O amido constitui-se em reserva energética de vegetais como milho, arroz, cevada, ervilha e tubérculos. Sua fonte é abundante no Brasil e 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 μm . Os grãos de amido são formados por duas moléculas distintas: amilose (linear ou levemente ramificada) e amilopectina (altamente ramificada). Unidades de α -D-glicose compõem ambas moléculas. O amido de milho nativo contém aproximadamente 28% de amilose e 72% de amilopectina (VAN SOEST et al., 1996; JENKINS & DONALD, 1998).

A produção de amido termoplástico envolve as etapas de gelatinização e secagem dos filmes. O amido nativo não é solúvel em água fria e na maioria dos solventes orgânicos; porém, apresenta estrutura termossensível quando é disperso em excesso de água e sob cisalhamento moderado. Parâmetros fundamentais para a determinação da morfologia e da estrutura dos filmes após o processamento do polímero são o tempo e a temperatura de gelatinização do amido, que depende do tipo e da concentração do amido, do teor de umidade e da taxa de cisalhamento. A água e o glicerol atuam como plastificantes e o último reduz a temperatura de transição vítrea; caso o tempo de aquecimento seja curto, o processo de gelatinização não se completa e a gelatinização é dita parcial. Elevando-se a temperatura de gelatinização e a temperatura de transição vítrea aumenta-se a

tenacidade e a resistência dos filmes devido à formação de pontes de hidrogênio (LOURDIN et al., 1997).

Estudos comprovam que recobrimentos poliméricos de carbono amorfo hidrogenado (a-C:H) produzidos com o uso das tecnologias de plasma frio sobre os plásticos hidrofílicos de amido impõem alterações na superfície destes através de modificações na inércia química e na energia superficial (THIRÉ, R.M.S.M, 2003). Isto é devido à estrutura vinculada do carbono amorfo hidrogenado que confere aos recobrimentos propriedades de barreira tanto à permeação de gases quanto à absorção de água. Assim, há significativa redução da vulnerabilidade à umidade relativa do ar e à exposição direta à água (HULLEMAN, KALISVAART, JANSSEN, FEIL & VLIEGENHART, 1999; RINDLAV-WESTLING, STADING, HERMANSSON & GATENHOLM, 1998). As principais vantagens desta técnica consistem em que as modificações superficiais não afetam as propriedades intrínsecas do material polimérico, o processo é rápido e consome pouca energia, o crescimento do filme sobre o substrato é em única etapa e não há geração de resíduos químicos.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo recobrir os filmes de amido termoplástico produzido por vazamento com uma fina camada protetora polimérica gerada por intermédio da tecnologia de plasma frio a fim de diminuir sua hidrofiliçidade e viabilizar seu uso como plástico para embalagens.

MATERIAIS E MÉTODOS

A preparação dos filmes de amido termoplástico

A matéria-prima para a produção dos plásticos sob a forma de filmes foi o amido de milho produzido por Refinações de Milho Brasil Ltda (São Paulo, Brasil). O amido é lavado, seco e armazenado para uso nos Laboratórios do Grupo Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE.

O método de processamento adotado para a obtenção dos filmes de amido termoplástico foi o de vazamento partindo de uma dispersão contendo 5 g de amido de milho, 100 ml de água destilada e 0,75 g de glicerol aquecida sob refluxo a fim de manter a concentração constante durante o processo. A temperatura de processamento foi de 100⁰C com agitação mecânica a 150 rpm por um período de 5 minutos. Obtém-se uma massa viscoelástica da qual porções de 20 ml são vertidas em placas de Petri. As amostras são levadas à estufa sob 50⁰C durante 18 horas a fim de promover a evaporação do excesso de água. Após a secagem, os filmes são acondicionados em dessecador com umidade relativa do ar (UR) controlada em 50 ± 5%.

O Reator

O sistema para deposição utilizado é um reator a plasma com acoplamento capacitivo a diodo de radiofrequência que consiste basicamente de uma câmara de vácuo de tipo campânula, em cujo interior estão montados dois eletrodos circulares de aço inoxidável planos e paralelos, de aproximadamente 370 cm² de área e espaçados de 3,5 cm. 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, enquanto que o eletrodo superior (anodo) é aterrado. No catodo, desenvolve-se uma tensão de autopolarização negativa DC (V_b) que varia dependendo da potência de radiofrequência aplicada e da pressão de operação. Esta tensão de autopolarização, em conjunto com a pressão, determina a energia dos íons positivos que bombardeiam a superfície do substrato durante a

deposição. O sistema de vácuo é constituído por uma bomba mecânica de alto vácuo e de uma bomba difusora a óleo. Devido às pressões de base e de operação empregadas, durante o presente trabalho apenas a bomba mecânica foi utilizada.

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 e 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 (JOHANSSON, 1997). No processo para o recobrimento dos filmes de amido por plasma utilizado neste trabalho, foram empregadas condições de deposição mais brandas, a fim de não comprometer a integridade estrutural do substrato. Este processo incluiu o emprego de pressão de base mais elevada (7 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. O procedimento adotado para a limpeza da câmara de deposição e para o recobrimento dos filmes de amido termoplástico está descrito detalhadamente no depósito de patente de ANDRADE *et al.* (2002).

Após a deposição do recobrimento de carbono amorfo a entrada do gás de deposição – 1,3-butadieno ou metano – é fechada e se permite a introdução de hexafluoreto de flúor para um posterior tratamento da superfície a fim de promover a incorporação de átomos de flúor no recobrimento. Todas as deposições, bem como o tratamento com flúor, foram realizadas sob pressão de 8 Pa.

Caracterização morfológica

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 Ótica e Análise de Imagens do PEMM/COPPE. As superfícies também foram analisadas morfológicamente através da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM). Nestas análises foi utilizado o Microscópio Topometrix Accurex IIL (Topometrix, Santa Clara, USA), do Laboratório de Microscopia de Ultra Alta Resolução do PEMM/COPPE, em contato intermitente.

Medidas de ângulo de contato

A variação da molhabilidade da superfície dos filmes de amido devido ao recobrimento por plasma foi avaliada por meio de medidas de ângulo de contato, empregando-se o goniômetro Ramé-Hart, modelo NRL, do IMA/UFRJ, operado em ar e a temperatura ambiente. Uma gota séssil de água e de 2,5 µl foi colocada sobre a superfície da amostra e a imagem da gota foi captada por uma câmara digital. Os ângulos de contato foram calculados automaticamente por meio de um computador acoplado ao equipamento. A cinética de absorção da gota de água pelos filmes recobertos foi avaliada após serem coletadas medidas a cada 15 s por um intervalo máximo de 10 min. Foram analisadas duas regiões diferentes de cada amostra.

Medidas da Espessura do Filme e do Recobrimento

A espessura dos filmes, medida com um micrômetro digital (Mitutoyo nº 293-265, Mitutoyo Corp.), variou no intervalo de 70 a 100 µm. A espessura dos recobrimentos foi medida a partir do degrau produzido em substratos de silício, utilizando um perfilômetro Stylus, modelo Dektak II.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Imagens, em escala micrométrica, da topografia dos filmes de amido termoplástico sem recobrimento são apresentadas na figura 1 e indicam a presença de um sistema bifásico composto por matriz de amilose e grânulos inchados constituídos basicamente de amilopectina. Esta morfologia indica que os filmes de amido termoplástico são constituídos de grânulos parcialmente gelatinizados.

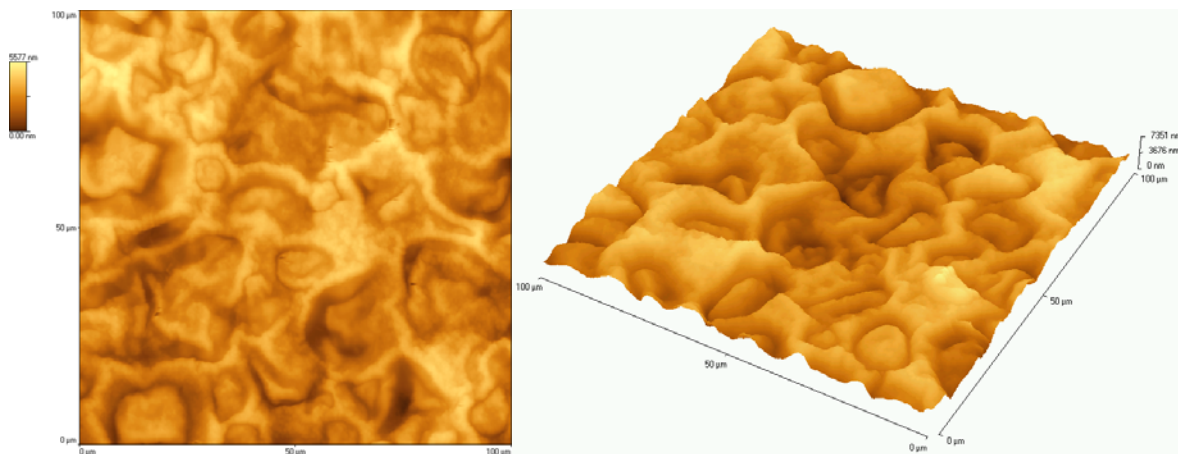


Figura 1 – Morfologia de filmes de amido termoplástico parcialmente gelatinizados (a) imagem topográfica; (b) representação tridimensional da topografia em outra área.

Sobre estes filmes, diferentes recobrimentos foram aplicados e foi observado que, após quaisquer dos recobrimentos utilizados neste trabalho, esta estrutura de grãos se mantém e nenhuma diferença morfológica pôde ser observada para aumentos como os apresentados na figura 1.

O gráfico da figura 2 apresenta os resultados obtidos para a cinética de ângulo de contato com água para filmes de amido termoplástico sem recobrimento (aqui chamados de substrato), filmes recobertos com a-C:H e filmes recobertos com a-C:H e tratados por plasma de SF₆ por 5 minutos. Para obter-se este gráfico, o ângulo de contato da gota sobre a superfície é medido em intervalos regulares de tempo durante um período de 10 minutos. Observa-se que os filmes como produzidos (substrato) apresentam ângulo de contato inicial de 65° e que este valor oscila bastante com o tempo variando entre 70° e 45°. Depositando-se um recobrimento obtido por plasma a partir de CH₄, o ângulo de contato inicial da gota com a superfície aumenta consideravelmente passando a 85° mas seu valor decai constantemente com o tempo chegando a 55° após 10 minutos. O tratamento da superfície do recobrimento por plasma de SF₆ causa um aumento ainda maior do ângulo de contato da água com a superfície e sua estabilização com o tempo. Valores maiores que 90°, característicos de superfícies hidrofóbicas, foram medidas para superfícies tratadas com flúor por 5 minutos. Após 10 minutos de contato da água, observa-se que o ângulo de contato permanece acima de 85°, o que mostra a estabilidade da superfície em contato com uma gota de água.

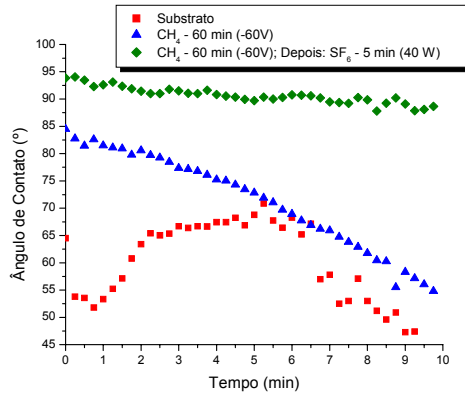


Figura 2 – Cinética de ângulo de contato obtida para a mesmo filme termoplástico de amido + sem recobrimento; ▲ recoberto com plasma de metano a $-60V$ de autopolarização por 60 minutos; ◊ recoberto com plasma de metano a $-60V$ de autopolarização por 60 minutos e tratado por plasma de hexafluoreto de enxofre por 5 minutos.

A figura 3(a) apresenta as cinéticas de ângulo de contato para recobrimentos obtidos a partir de CH_4 produzidos em diferentes condições de plasma e tratados por plasma de SF_6 nas mesmas condições. Observa-se que para filmes recobertos com plasma de CH_4 a $-60V$ e $-100V$, ângulos de contato iniciais na faixa de 90° foram obtidos. Já para os filmes recobertos com plasma de CH_4 a $-120V$, ângulos de contato iniciais de 100° foram determinados. Todos os valores de ângulo de contato convergem para valores próximos a 90° após 10 minutos da gota em contato com a superfície. A figura 3(b) mostra que diferentes tempos de tratamento por flúor afetam muito pouco o resultado final de cinética de molhabilidade, sendo o ângulo de contato sempre próximo a 92° para os filmes de amido recobertos por plasma de 1,3-butadieno a $-120V$ por 30 minutos e tratados com plasma de SF_6 por diferentes tempos.

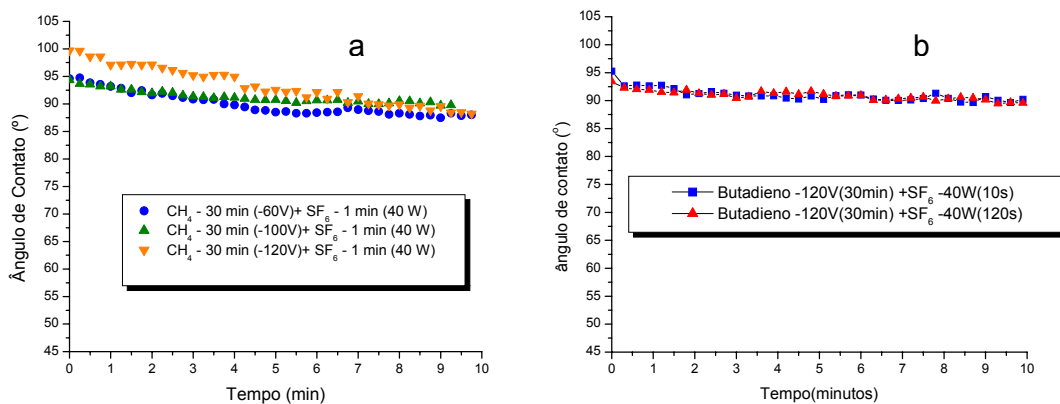


Figura 3 - Cinética de ângulo de contato obtida para a mesmo filme termoplástico de amido tratado com SF_6 sob diferentes condições (a) recobrimentos produzidos através de plasma de metano a diferentes tensões de autopolarização por 30 minutos e tratados por plasma de hexafluoreto de enxofre por 1 minuto; (b) recobrimentos produzidos através de plasma de butadieno e tratados por plasma de hexafluoreto de enxofre por diferentes tempos.

A incorporação de flúor nos recobrimentos tratados por plasma de SF₆ foi confirmada através de medidas de espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X. O espectro obtido para filmes de amido termoplástico recobertos com plasma de butadieno e tratados com SF₆ por 10 segundos está apresentado na figura 4 e demonstra que, além de carbono e oxigênio, estas superfícies também são compostas de enxofre e flúor.

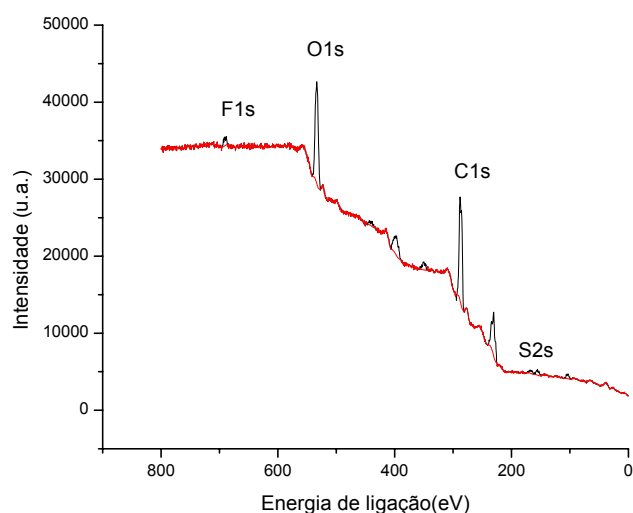


Figura 4 - Espectro de XPS de filmes recobertos com plasma de butadieno e tratados com SF₆ por 10 segundos

Existem na literatura muito poucos trabalhos relacionados com tratamento de plasma 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 (JOHANSSON, 1997) e para reduzir a hidrofobicidade dos filmes (BEHNISCH, J., TYCZKOWSKI, J., GAZICKI, M., *et al.*, 1998). Em ambos os trabalhos, os autores reportaram que os materiais de base utilizados como substratos, por conter grande quantidade de água, perdem suas propriedades físicas e químicas além de apresentar trincas após o recobrimento. Nosso método de produção de filmes (ANDRADE, 2002) no qual o filme de amido termoplástico é exposto sempre a condições brandas de vácuo e plasma tornou viável seu recobrimento sem a formação de trincas. Imagens da superfície do filme por microscopia óptica e microscopia de força atômica mostraram que os recobrimentos são contínuos, recobrem todo o substrato e não apresentam trincas. Estes resultados foram confirmados por medidas de absorção de água realizadas de acordo com uma adaptação da Norma ASTM D570-81 (resultados não apresentados). Observa-se uma drástica redução de até 100% na capacidade de absorção de água dos filmes o que corrobora a hipótese que os recobrimentos não possuem trincas.

CONCLUSÃO

Este trabalho é pioneiro no mundo no recobrimento de filmes de amido por plasma para um aumento de sua hidrofobicidade. Observou-se uma diminuição da

hidrofilicidade de filmes de amido termoplásticos após o seu recobrimento com plasma de hidrocarbonetos e a estabilização da superfície foi obtida para filmes recobertos, tratados com plasma de SF₆. As condições de deposição, bem como a natureza do gás precursor do plasma, afetaram muito pouco os excelentes resultados obtidos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro e especialmente pela concessão de bolsas de Iniciação Científica às alunas Monica L. V. J. da Silva e Paula R. Coutinho. O suporte financeiro da FAPERJ, FUJB, PRONEX e RENAMI também foram imprescindíveis para a realização deste projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AVEROUS, L., MORO, L., DOLE, P. *et al.*, 2000, "Properties of Thermoplastic Blends: Starch-polycaprolactone", *Polymer*, v. 41, n. 11, pp. 4157-4167.
2. THIRÉ, R.M.S.M, 2003 "Obtenção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido de Milho com Reduzida Sensibilidade à Água" - Tese de Doutorado – Programa de engenharia metalúrgica e de materiais – COPPE – UFRJ.
3. BASTIOLI, C., 1998, "Biodegradable Materials – Present Situation and Future Perspectives", *Macromolecular Symposium*, v. 135, pp. 193-204
4. SOEST, J.J.G VAN, & VLIEGENTHART, J.F.G. 1997. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. *Trends in Biotechnology*, 15, 208-213.
5. VAN SOEST, J.J.G., BENES, K., De WIT, D., 1996, "The Influence of Starch Molecular Mass on the Properties of Thermoplastic Starch", *Polymer*, v. 37, n. 16, pp. 3543-3552.
6. JENKINS, P.J., DONALD, A.M., 1998, "Gelatinisation of Starch: a Combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study", *Carbohydrate Research*, v. 308, pp. 133-147.
7. LOURDIN, D., DELLA VALLE, G., COLONNA, P., 1995, "Influence of Amylose Content on Starch Films and Foams", *Carbohydrate Polymers*, v. 27, pp. 261-270.
8. HULLEMAN, S.H.D., KALISVAART, M.G., JANSSEN, F.H.P. *et al.*, 1999, "Origins of B-type Crystallinity in glycerol-plasticised, compression-moulded potato starches", *Carbohydrate Polymers*, v. 39, pp. 351-360.
9. RINDLAV-WESTLING, Å., STADING, M., HERMANSSON, A.-M. *et al.*, 1998, "Structure, Mechanical and Barrier Properties of Amylose and Amylopectin Films", *Carbohydrate Polymers*, v. 36, pp. 217-224.
10. JOHANSSON, K., 1997, Improved Barrier Properties of Biodegradable Polymers by means of Plasma Deposition of Glass-like SiO_x Coatings, YKI – Institute of Surface Chemistry Final Report Project n° P2029.
11. ANDRADE, C.T., SIMÃO, R.A., THIRÉ, R.M.S.M., 2002, *Filme à Base de Amido Termoplástico ou Desestruturado, Biodegradável, com Reduzida Sensibilidade à Água e Processo para sua Produção*. Privilégio de Inovação n° PI 02033852 (depósito).
12. COUTINHO, P.R., ARAÚJO, 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 Microscopica*, 12, Suppl. A, 86-89.
13. BEHNISCH, J., TYCZKOWSKI, J., GAZICKI, M., *et al.*, 1998, "Formation of Hydrophobic layers on Biologically Degradable Polymeric Foils by Plasma Polymerization", *Surface and Coatings Technology*, v. 98, pp. 872-874.