

MOLHABILIDADE SUPERFICIAL DE LÂMINAS DE MADEIRA TRATADAS POR PLASMA FRIO E SEU EFEITO DE ENVELHECIMENTO

Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori¹; Silvana Nisgoski¹; Graciela Ines Bolzon de Muniz¹; Washington Luiz Esteves Magalhães²

¹ Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil. pedrocademartori@gmail.com; nisgoski@ufpr.br; gmunize@ufpr.br; ² Embrapa Florestas, Colombo, Brasil. washington.magalhaes@embrapa.br

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio.

Resumo

O presente estudo investigou o efeito do plasma frio na molhabilidade das lâminas de madeira de red oak, white oak e maple tratadas sob diferentes condições em um reator de radiofrequência a baixa pressão. Parâmetros de molhabilidade foram determinados, o efeito do envelhecimento foi monitorado durante 30 dias e a adesão revestimento/madeira foi determinada por resistência a tração pelo método *pull-off*. Os principais resultados mostraram absorção total e espalhamento das gotículas de água em todas as lâminas de madeira. O aumento do ângulo de contato aparente em função do tempo de exposição ao ambiente, especialmente para as lâminas de red oak, confirmou a perda parcial do efeito do plasma e a recuperação da condição natural das lâminas. O aumento da adesão revestimento/madeira para as lâminas de white oak e maple foi parcialmente suportada pelo aumento da molhabilidade.

Palavras-chave: Descarga luminescente; Tratamento de superfície; Ângulo de contato; Adesão de superfície; Envelhecimento.

SURFACE WETTABILITY OF THREE PLASMA TREATED HARDWOOD VENEERS AND THEIR AGING EFFECT

Abstract

This study investigated the effect of low-pressure cold plasma in wettability of red oak, white oak and maple wood veneers treated under different conditions in a low-pressure radiofrequency reactor. The wettability parameters were determined, the aging effect was monitored for 30 days and the coating/wood adhesion was determined by pull-off strength. The main results full absorption and spreading of water droplets of all wood veneers. The increase of apparent contact angle as a function of exposure time, especially for red oak wood veneers, confirmed the partial loss of plasma effect and the recovery of natural conditions of the veneers. The increase of coating/wood adhesion of white oak and maple wood veneers was partially supported by the increase of wettability.

Keywords: Glow discharge; Surface treatment; Contact angle; Surface adhesion; Aging.

Publicações relacionadas: 1) CADEMARTORI, P.H.G.; STAFFORD, L.; BLANCHET, P.; MAGALHAES, W. L. E.; MUNIZ, G. I. B. Enhancing the water repellency of wood surfaces by atmospheric pressure cold plasma deposition of fluorocarbon film. *RSC Advances*, v. 7, p. 29159-29169, 2017.

2) CADEMARTORI, P.H.G.; CARVALHO, A. R.; MARANGONI, P. R. D.; BERTON, M. A. C.; BLANCHET, P.; MUNIZ, G. I. B.; MAGALHAES, W. L. E. Adhesion performance and film formation of acrylic emulsion coating on medium density fiberboard treated with Ar plasma. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 70, p. 322-328, 2016.

3) DE CADEMARTORI, PEDRO HENRIQUE GONZALEZ; DE MUNIZ, GRACIELA INÊS BOLZON; MAGALHÃES, WASHINGTON LUIZ ESTEVES. Changes of wettability of medium density fiberboard (MDF) treated with He-DBD plasma. *Holzforchung*, v. 69, p. 187-192, 2014.

1 INTRODUÇÃO

Durante a última década, o interesse em química verde e fontes renováveis devido as demandas ambientais (POPESCU et al., 2011). Entre as nanotecnologias de baixo impacto ambiental, o tratamento por plasma é comum em superfícies de materiais para múltiplas aplicações como fibras de carbono (SHELESTOVA et al., 2015) e polietileno de ultra alto peso molecular (BARTUSCH et al., 2014). Uma descarga de plasma atua na superfície do material, contribuindo para a formação de radicais livres e a dissociação da maioria das ligações químicas em estruturas orgânicas (DENES et al., 1997). Essas reações incluem cisão de cadeias, transferência de radicais, oxidação e recombinação de superfícies poliméricas (WU, 1982). O resultado da modificação da superfície influencia diretamente em propriedades como adesão e molhabilidade. O aumento da molhabilidade e da adesão superficial é uma alternativa interessante para materiais que necessitam de etapas de acabamento, tais como pintura e envernizamento, especialmente madeira e produtos à base de madeira expostos ao ambiente e a contaminantes, resultado na inativação da superfície.

No entanto, a modificação por plasma não é permanente. A superfície dos materiais tende a recuperar a sua condição natural (BUSNEL et al., 2010), especialmente devido ao efeito de envelhecimento da superfície, causado pela reorganização da superfície e a adsorção de contaminantes presentes no ambiente (GERENSER, 1993). Nesse contexto, o presente estudo investigou efeito do tratamento por plasma frio a baixa pressão na molhabilidade e grau de adesão de lâminas de madeira de red oak, white oak e maple. Os efeitos do envelhecimento foram estudados após exposição das amostras por 30 dias ao ambiente.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Lâminas de madeira de red oak (*Quercus* spp.), white oak (*Quercus* spp.) e maple (*Acer* spp.) foram preparadas com dimensões de 50 x 25 x 6 mm para os ensaios de molhabilidade e 50 x 50 x 6 mm (comprimento x largura x espessura) para os ensaios de resistência a tração pelo método *pull-off*.

Os tratamentos por plasma frio foram realizados em um reator de aço inoxidável desenvolvido na Embrapa Florestas. O reator à vácuo possui uma fonte de potência a radiofrequência (RF) de 13.5 MHz acoplada a um casador de impedância. A formação da descarga de plasma dá-se em um sistema capacitivo de eletrodos de aço inoxidável. A pressão utilizada para modificação da superfície dos materiais foi 60-80 Pa. Após estabilização da pressão, gás argônio (Ar, >99% de pureza) foi introduzido no reator durante 180s com uma vazão de 20 sccm para remover impurezas. Após essa etapa, as descargas de plasma em atmosfera de Ar (20 sccm de vazão) foram realizadas considerando dois níveis de potência (100 e 200 W) e três tempos de tratamento (30, 60 e 120 s).

A influência do tratamento por plasma frio na molhabilidade das lâminas de madeira foi investigada por meio da técnica de ângulo de contato (método gota séssil) em um goniômetro Krüss DSA25. Seis gotículas (5 µl) de água deionizada foram dispensadas na superfície no sentido perpendicular as fibras e paralelo às fibras. Ângulo de contato (CA) aparente, energia livre de superfície (SFE) e trabalho de adesão (WoA) foram mensurados após 5 segundos da deposição na superfície. O efeito da exposição ao ambiente (*aging*) sobre o tratamento por plasma frio, as lâminas foram mantidas a 20°C e 60% de umidade relativa do ar durante 30 dias. O CA aparente foi mensurado após 1, 4, 18 e 30 dias de exposição.

Após os tratamentos por plasma frio, aspergiu-se um revestimento comercial a base de resina alquídica na superfície das lâminas de madeira não tratadas e modificadas por plasma frio a 100W-120s e 200W-120s. Após a secagem, peças metálicas foram coladas na superfície das lâminas com uma resina epóxi bi componente. Após 24 h de secagem, os ensaios foram realizados aplicando-se uma carga axial de tração constante (2,5 MPa/min) sob a peça metálica até o seu momento de ruptura (ASTM D4541).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apenas o CA aparente do material sem tratamento foi passível de mensuração após 24 h da aplicação das descargas luminescentes de plasma frio (Tabela 1). Observa-se que os valores médios do CA aparente das lâminas de red oak e white oak foram similares em ambas as direções das fibras,

enquanto que as lâminas de maple apresentaram uma superfície mais hidrofílica, refletindo-se em maiores níveis de trabalho de adesão (WoA).

As lâminas modificadas por plasma frio apresentaram total absorção e rápido espalhamento da gotícula de água, indicando um aumento significativo da energia livre de superfície e, conseqüentemente, da molhabilidade da superfície.

Tabela 1. Parâmetros de molhabilidade das lâminas de madeira de red oak, white oak e maple não tratadas.

Parâmetro	Red Oak		White Oak		Maple	
	⊥		⊥		⊥	
CA (°)	67,43 (10,88)	49,7 (10,23)	65,36 (4,45)	50,10 (8,50)	44,90 (4,01)	33,16 (4,67)
SFE (mN/m)	42,8	55,7	44	53,1	56,1	62,3
WoA (mN/m)	99,33 (12,64)	120,01 (11,77)	102,08 (5,09)	117,44 (11,02)	123,05 (3,69)	132,28 (3,13)

CA= ângulo de contato aparente; SFE= energia livre de superfície; WoA= trabalho de adesão; || = sentido paralelo às fibras; ⊥ = sentido perpendicular às fibras. Valor entre parênteses correspondem ao desvio-padrão.

No entanto, sabe-se que o efeito do tratamento por plasma na superfície dos materiais apresenta uma vida útil. Observou-se o aumento do CA aparente para uma exposição mais prolongada das lâminas de madeira, especialmente entre 4 e 18 dias (Figura 1). O período entre 18 e 30 dias denotou uma maior estabilização do CA aparente, principalmente para as lâminas de white oak e red oak. Esta perda de efeito do tratamento por plasma após os primeiros dias está relacionada com as reações entre o ar do ambiente e os grupos químicos ativos produzidos na superfície da madeira pela descarga luminescente (Odrášková *et al.*, 2008).

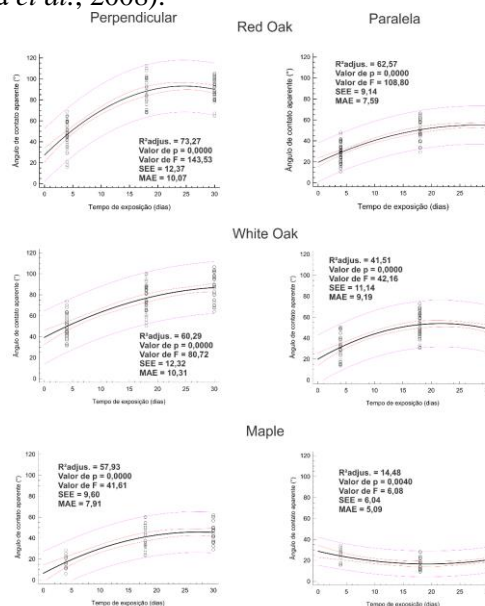


Figura 1. Modelos de regressão polinomial do ângulo de contato aparente em função do tempo de exposição para as lâminas de madeira de red oak, white oak e maple modificadas por plasma frio.

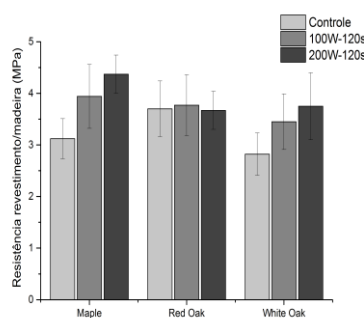


Figura 2. Adesão revestimento/madeira das lâminas de madeira de maple, red oak e white oak não tratadas e modificadas por plasma frio.

A resistência média do revestimento das lâminas de madeira de maple e white oak, ambas com influência significativa do tratamento por plasma frio, apresentou um comportamento crescente em função da potência aplicada (Figura 2). No entanto, a resistência do revestimento só se mostrou significativa em relação ao tratamento controle, isto é, não se observou distinção estatística entre os tratamentos a 100 W e 200 W para as lâminas de madeira de maple e white oak. As lâminas de maple tratadas a 200 W por 120 s apresentaram um incremento médio de 28,6% na resistência a tração, enquanto que as lâminas de white oak aumentaram esta propriedade em 24,8%. Por outro lado, a ausência de incremento significativo para as lâminas de red oak pode estar relacionada ao tipo de solvente utilizado e as características da superfície da madeira.

4 CONCLUSÕES

Os tratamentos por plasma promoveram uma absorção total e espalhamento das gotículas de água na superfície das lâminas de madeira, mostrando a eficiência da tecnologia em modificar a estrutura da superfície em escala nanométrica e permitir um maior grau de adesão. As lâminas de madeira recuperaram parcialmente suas condições naturais após 4-18 dias de exposição em ambiente controlado. O aumento significativo da adesão revestimento/madeira – especialmente a 200 W – para as lâminas de madeira de white oak e maple foi suportado parcialmente pelo incremento da molhabilidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo 141260/2013-0) pelo suporte financeiro dado ao trabalho.

REFERÊNCIAS

- ACDA, M. N. et al. Effects of plasma modification on adhesion properties of wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 32, n. 0, p. 70-75, 2012.
- BARTUSCH, M. et al. Surface functionalisation of UHMW polyethylene textile with atmospheric pressure plasma. *Fibers and Polymers*, v. 15, n. 4, p. 736-743, 2014.
- BUSNEL, F. et al. Modification of Sugar Maple (*Acer saccharum*) and Black Spruce (*Picea mariana*) Wood Surfaces in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at Atmospheric Pressure. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 24, n. 8-10, p. 1401-1413, 2010.
- DENES, F.; NEILSEN, L. D.; YOUNG, R. A. Cold Plasma State—A New Approach to Improve Surface Adhesion in Lignocellulosic Plastics Composites. *Lignocellulosic Plastics Composites*, v. 1, p. 61-110, 1997.
- GERENSER, L. J. XPS studies of in situ plasma-modified polymer surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 7, n. 10, p. 1019-1040, 1993.
- ODRÁŠKOVÁ, M. et al. Plasma Activation of Wood Surface by Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 28, n. 2, p. 203-211, 2008.
- POPESCU, M.-C. et al. Grafting of softwood kraft pulps fibers with fatty acids under cold plasma conditions. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 48, n. 2, p. 326-335, 2011.
- SHELESTOVA, V. A. et al. Surface modification of carbon fiber by fluoropolymer in a low-temperature plasma. *Inorganic Materials: Applied Research*, v. 6, n. 3, p. 219-224, 2015.
- WU, S. *Polymer Interface and Adhesion*. 1. New York: CRC Press, 1982.