

POLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DE MADEIRA PINUS ILHOTE POR PLASMA DE GÁS NATURAL

O. Ortiz; L.C. Fontana*

Universidade do Estado de Santa Catarina, 89223-100, Joinville, SC

Recebido: 13 de junho, 2007; Revisado: 23 de agosto, 2007

Palavras-chave: madeira, plasma, filme de polímero, superfície hidrofóbica, gás natural.

RESUMO

O tratamento superficial da madeira é uma forma de aumentar sua vida útil pela impermeabilização da sua superfície. Neste trabalho estuda-se o tratamento superficial de amostras de pinus (Pinus Ilhote) a partir de um plasma de gás natural a baixa pressão. Os tratamentos foram realizados durante 2,0h a temperatura de 125°C. As amostras foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), ângulo de contato (gota de água x superfície polimerizada) e absorção de umidade. Os resultados mostram que houve a formação de um filme polimérico hidrofóbico com espessura da ordem de 2,0µm. O ângulo de contato de uma gota de água sobre a superfície de uma amostra tratada atinge valores próximos a 90° enquanto que, para as amostras não tratadas, nenhum ângulo de contato pode ser medido pois a gota se espalha instantaneamente sobre a superfície de madeira. Observa-se que o filme polimérico é contínuo e contribui para o fechamento da porosidade natural da madeira. A taxa de absorção de água diminui em até 50% nas amostras que receberam o tratamento a plasma.

ABSTRACT

Surface treatment of wood is a way of improving its durability because it makes the surface waterproof. The present paper sets out to investigate the surface treatment of samples of pine (Pinus Ilhote) by means of a natural gas plasma at low pressure. The treatments were administered at 125°C for 2.0 h. The samples were characterized by SEM, angle of contact (water drop versus polymerized surface) and absorption of humidity. Results indicate that there was the formation of a hydrophobic polymer film with 2,0 µm thickness. The angles of contact of a water drop on the surface sample that has undergone treatment reaches values of approximately 90°. As for the samples that have not been treated, the angle of contact can not be measured because the drop spreads on the wooden surface instantaneously. It is possible to observe that the polymer film is continuous and contributes to close the natural porosity of wood. The rate of water absorption was reduced by up to 50% in the samples that have undergone plasma treatment.

1. INTRODUÇÃO

A polimerização por plasma em descarga luminescente tem se mostrado um efetivo método para modificar a superfície dos materiais com a finalidade de melhorar algumas das suas propriedades. Este método tem sido usado para depositar filmes em superfícies poliméricas para muitas aplicações [1]. A madeira é um polímero natural, muito poroso, usado principalmente pela indústria moveleira. Apresenta como principal desvantagem, para muitas aplicações, a higroscopicidade (tendência em absorver umidade). A madeira úmida é vulnerável ao ataque de fungos e cupins, e perde sua estabilidade dimensional. Os tratamentos usados mais amplamente para madeira maciça são impregnados e revestidos com tinta e verniz [2]. O tratamento da superfície da madeira por plasma a baixa pressão visa auxiliar na eliminação da umidade da madeira por bombeamento através da bomba de vácuo acoplada no reator e criar uma camada de polímero sobre a superfície da madeira com a finalidade de impermeabilizá-la.

As necessidades de preservação do meio ambiente apontam no sentido da utilização de revestimentos com baixos teores de solventes orgânicos. Neste sentido, o uso de pré-tratamentos com monômeros plasma-polimerizados é uma alternativa ambientalmente correta [3]. A polimerização da madeira a partir de plasma de gás natural se caracteriza por ser uma tecnologia limpa. O gás natural ainda é abundante e a emissão de gases para a atmosfera durante o processo de polimerização a plasma é muito pequena devido ao baixo fluxo de gás no reator.

Rehn [4] realizou tratamento a plasma em barreira dielétrica na superfície da madeira de pinus por 1 minuto em uma mistura de CH₄:Ar=20:80, em pressão atmosférica. Verificou-se que a absorção da água na madeira é 32 vezes menor do que em seu estado natural e foram medidos valores de 155° ± 3° para os ângulos de contato.

Magalhães e Souza [1] realizaram tratamento de polimerização na superfície de amostras de *Pinus caribaea hondurensis* por processo de plasma frio a baixa pressão (~100 Pa, inicial) durante 15 min. A superfície da seção transversal tratada com plasma de 1-buteno apresentou o ângulo de contato da água de 140°, representando o melhor resultado alcançado nesse estudo.

* fontana@joinville.udesc.br

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram submetidas ao tratamento amostras da espécie pinus (*Pinus Ilhote*) de dimensões 2,0x2,0x2,0cm. As amostras foram lixadas seqüencialmente com lixas de granulometria 100 e 240. Em seguida fez-se uma limpeza nas amostras submetendo-as a um fluxo de gás CO₂ em alta velocidade. As amostras foram penduradas no porta-amostra com a finalidade de que todas as suas faces fossem tratadas. A figura 1 mostra esquematicamente o dispositivo experimental do reator. O aparato consiste de uma câmara de descarga, um sistema de vácuo, um sistema de alimentação de gás e uma fonte de alta tensão (alimentação elétrica).

Antes do tratamento das amostras o sistema foi evacuado até atingir-se a pressão de 10⁻²mBar. O tempo de bombeamento foi longo, de aproximadamente 2,0h, devido à dessorção de gases e vapor de água contidos nas amostras de madeira. Após ser atingida a pressão de trabalho (10⁻²mBar) as amostras foram imersas em plasma durante 2,0h, somando o tempo total de tratamento de 4,0h.

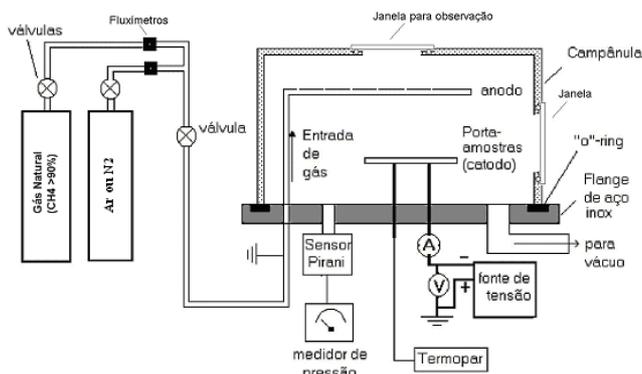
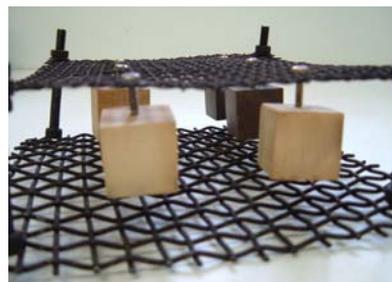


Figura 1 – Esquema do reator a plasma usado para a polimerização de madeira.

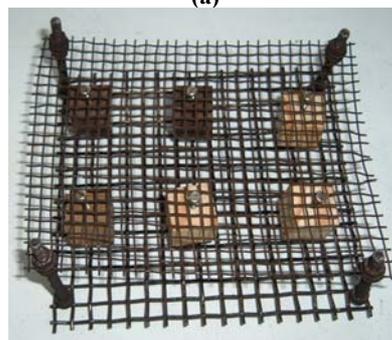
Na figura 2 apresenta-se uma foto do porta-amostra usado para o tratamento de polimerização de madeira por plasma. O porta-amostra consiste de uma gaiola de tela em aço inoxidável que funciona como catodo da descarga. A amostra de madeira é colocada em seu interior, de modo a interagir com espécies reativas formadas no plasma, as quais se condensam e formam o polímero sobre a superfície da madeira. O gás natural usado é comercial e sua composição é apresentada na tabela 1.

Tabela 1 – Composição média em % do gás natural da Bolívia [5].

Componente	Fórmula química	Composição média (%)
Metano	CH ₄	91,80%
Etano	C ₂ H ₆	5,58%
Propano	C ₃ H ₈	0,97%
Iso-Butano	C ₄ H ₁₀	0,03%
N-Butano	C ₄ H ₁₀	0,02%
Pentano	C ₅ H ₁₂	0,10%
Dióxido de Carbono	CO ₂	0,08%
Nitrogênio	N ₂	1,42%



(a)



(b)

Figura 2 – Porta amostras para polimerização de madeira (a) visão lateral (b) visão superior.

O parâmetro de tratamento usado como variável de processo é a proporção de gás natural em relação ao argônio (GN/Ar) na atmosfera do plasma. O tempo de tratamento foi fixado em 2,0h. Na tabela 2 apresenta-se as proporções GN/Ar usadas no trabalho.

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras e proporções GN/Ar

Nomenclatura	Concentração GN/Ar (na atmosfera do plasma)				
	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80
P10GN	P20GN	P40GN	P60GN	P80GN	

A tabela 3 mostra a média dos parâmetros controlados durante o processo de polimerização, que são: tensão aplicada, corrente da descarga, temperatura da amostra e pressão do gás no reator.

Tabela 3 – Parâmetros de tratamento

Tempo	Tensão (V)	Corrente (mA)	Temperatura da amostra (°C)	Pressão do gás (mbar)
2,0h	405,0 ± 40,0	100,0 ± 4,0	125,0 ± 3,0	0,6 ± 0,1

As amostras tratadas e não tratadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), medida do ângulo de contato do filme polimérico com uma gota de água e teste de absorção de água.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram obtidas micrografias da superfície tratada bem como de uma região fraturada da amostra (direção perpendicular e paralela às fibras da madeira). A figura 3 apresenta micrografias da superfície lixada de uma amostra de pinus não tratada com aumentos de 50x, 100x e 1000x. A figura 3(a) apresenta uma visão geral da superfície, onde se destaca um poro existente na amostra, com diâmetro da ordem de $30\mu\text{m}$ (retângulo tracejado). Nas figuras 3(b) e 3(c) apresentam-se ampliações deste poro que é natural da estrutura da madeira. Esta estrutura porosa, aliada à estrutura molecular da celulose, torna a madeira muito higroscópica.

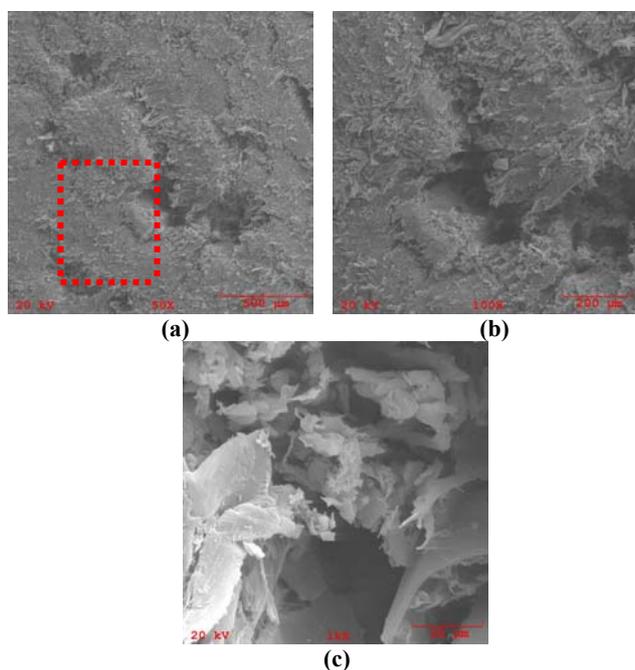


Figura 3 - Amostra de pinus não tratada (a) 50X (b) 100X (c) 1000X. Destaca-se um poro da ordem de $30\mu\text{m}$ que liga a superfície ao interior da amostra.

Na figura 4 apresentam-se micrografias de uma amostra de pinus tratada em plasma com atmosfera 40GN/60Ar durante 2h. Na figura 4(a) tem-se uma visão geral da superfície tratada e nas figuras 4(b) e 4(c) essa região é ampliada. Pode-se notar que os poros existentes na amostra sem tratamento não são mais observados nas amostras após o tratamento a plasma.

Na figura 5 são apresentadas micrografias da mesma amostra mostrando a seção transversal à superfície tratada (superfície fraturada) a fim de que se possa visualizar e estimar a espessura da camada formada na superfície da amostra. Na figura 5(a) a camada formada está perpendicular às fibras da madeira. A figura 5(b) é uma ampliação da figura 5(a) e na figura 5(c) mostra-se a camada polimérica paralela às fibras da madeira.

As camadas formadas nas superfícies das amostras têm espessura de $2,0\mu\text{m}$. Esse valor não é uniforme ao longo da

amostra, sendo que em alguns locais foram medidos valores da ordem de $10^{-1}\mu\text{m}$. Em algumas amostras não foi possível estimar a espessura da camada devido ao fato de a região fraturada ficar mascarada pela deformação plástica do filme.

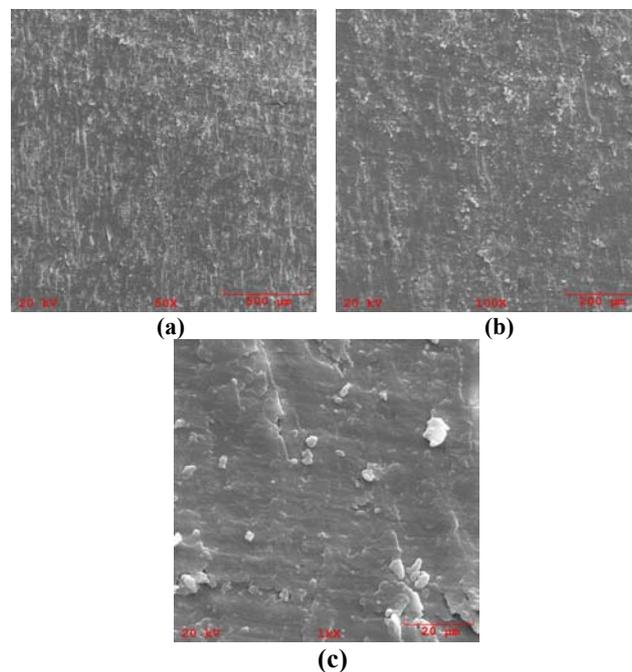


Figura 4 - Superfície de uma amostra de pinus tratada 40GN/60Ar (a) 50X (b) 100X (c) 1000X. Observa-se que toda a área superficial ficou recoberta com uma camada do filme.

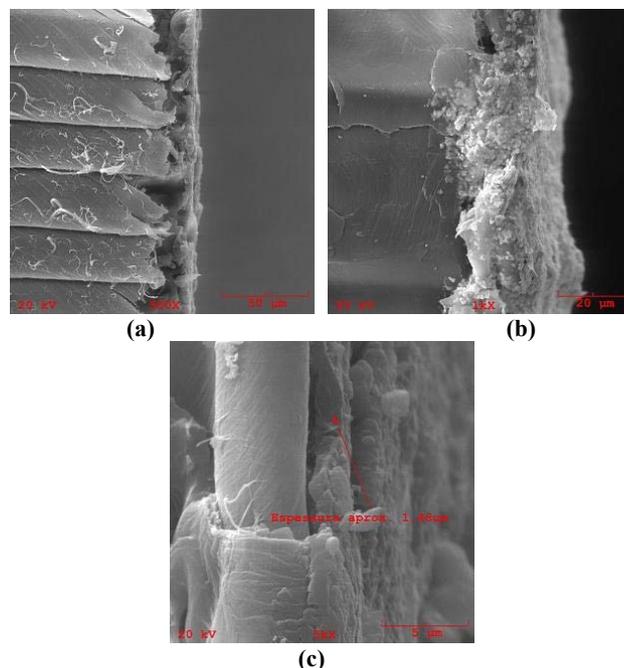


Figura 5 - Seção transversal à superfície tratada (40GN/60Ar) de uma amostra de pinus (a) direção perpendicular às fibras 500X (b) 1000X (c) direção paralela às fibras 5000X.

3.2 Ângulo de contato

Medidas do ângulo de contato foram realizadas usando um goniômetro de ângulo de contato NRL A-100. Para a reali-

zação das medidas utilizou-se água deionizada sendo que o volume da gota formada sobre a superfície da amostra é de cinco micro litros. Foram realizadas seis medidas para o ângulo de contato na face inferior (superfície perpendicular aos dutos da madeira) e na face lateral (paralela aos dutos e fibras da madeira) das amostras. Nas amostras sem tratamento a gota se espalhou muito rapidamente sobre a super-

fície, não sendo possível a medida deste ângulo. Portanto, as superfícies das amostras sem tratamento são consideradas superfícies muito hidrofílicas. Os valores dos ângulos de contato medidos na face inferior e na face lateral de amostras de pinus tratadas em plasma, são apresentadas nas tabelas 3 e 4, respectivamente.

Tabela 3 - Ângulo de contato na superfície inferior de amostras de pinus: 2,0 h de tratamento em plasma.

Porcentagem de gás reativo no plasma (%)	Medidas (°)						Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6		
10 GN / 90 Ar	99,0	99,0	98,5	99,0	98,0	97,0	98,4	0,8
20 GN / 80 Ar	93,5	94,0	87,5	90,0	95,0	94,5	92,4	3,0
40 GN / 60 Ar	93,0	94,0	90,0	92,0	93,0	94,5	92,8	1,6
60 GN / 40 Ar	98,0	97,5	97,0	96,5	98,0	95,0	97,0	1,1
80 GN / 20 Ar	93,5	94,0	95,0	94,0	91,0	90,0	92,9	2,0

Tabela 4 - Ângulo de contato na superfície lateral de amostras de pinus – 2h de tratamento.

Porcentagem de gás reativo no plasma (%)	Medidas (°)						Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6		
10 GN / 90 Ar	90,5	89,0	85,0	79,0	97,0	97,0	89,6	7,0
20 GN / 80 Ar	87,5	92,0	90,0	88,5	90,0	89,0	89,5	1,5
40 GN / 60 Ar	87,0	86,0	88,0	88,0	90,0	89,0	88,0	1,4
60 GN / 40 Ar	93,0	93,0	92,5	91,0	97,0	96,0	93,8	2,3
80 GN / 20 Ar	91,0	91,0	96,0	96,0	93,0	92,5	93,3	2,3

Assim, todas as superfícies das amostras de pinus tratadas por 2,0 h tornaram-se hidrofóbicas, apresentando valores para os ângulos de contato superiores ou próximos a 90°, sendo que a amostra tratada com 60GN/40Ar obteve o melhor resultado.

3.3 Absorção de água

Amostras tratadas e não-tratadas foram inicialmente pesadas em uma balança de precisão (mg) e em seguida são parcialmente submersas em um recipiente contendo água deionizada, onde a temperatura e o pH são mantidos constante em 25°C e 7,0 respectivamente. O tempo de ensaio foi de 5 a 50 dias [6]. O grau de umidade (*w*) é obtido pela razão entre a massa da madeira úmida (*m_u*) pela massa da madeira seca (*m_s*), conforme a equação (1).

$$w = \frac{m_U - m_S}{m_S} \tag{1}$$

A figura 6 mostra o grau de umidade em relação ao tempo de submersão para amostras tratadas com diferentes concentrações da mistura gasosa do plasma (GN/Ar) com 2,0h de tratamento. Uma amostra não tratada (*P_{semtrat}*) também foi avaliada para comparação com as demais amostras que receberam o tratamento a plasma.

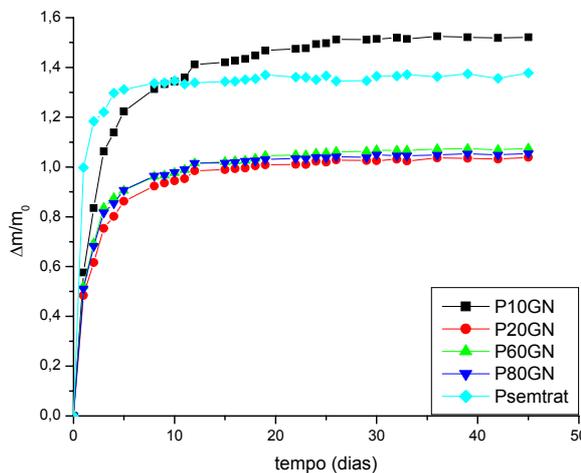


Figura 6 - Variação do grau de umidade em amostras de pinus versus o tempo de submersão (tratamento de 2,0h).

As amostras tratadas com 20%, 60% e 80% de GN absorveram praticamente a mesma quantidade de água sendo que a taxa de absorção de água diminui em até 50% em relação às amostras não tratadas. A amostra tratada com 10% de GN absorveu uma quantidade de água superior à amostra não tratada. A hipótese mais provável é que a superfície da madeira tratada com 10% de GN ainda apresenta porosidade aberta.

4. CONCLUSÕES

1. É possível polimerizar a superfície da madeira por plasma.
2. Observa-se que ocorre fechamento superficial dos poros naturais da madeira. As micrografias mostram que os poros existentes nas amostras sem tratamento foram cobertos pela camada polimérica formada na superfície das amostras após o tratamento por plasma.
3. A espessura da camada formada na superfície das amostras, obtidas neste trabalho, foi da ordem de 2,0 μm . Assim, a camada formada é muito fina, de modo que algumas fissuras superficiais ficam expostas pois a porosidade natural da madeira é da ordem de dezenas de μm . Isso faz com que ainda ocorra absorção de umidade pela madeira, mesmo que seja de forma reduzida.
4. Os ângulos de contato (gota de água x superfície polimerizada) medidos em amostras sem tratamento são todos iguais a zero, pois a gota se espalha instantaneamente sobre a superfície da amostra. A superfície da madeira é, portanto uma superfície hidrofílica. Por outro lado, todas as amostras tratadas apresentam valores dos ângulos de contato próximos a 90°, assim o polímero formado na superfície das amostras de madeira é hidrofóbico.
5. Os filmes poliméricos ajudam a diminuir a absorção de umidade pela madeira quando esta é mergulhada

em água (pH=7,0 e T=25°C). A taxa de absorção de água diminuiu em até 50% nas amostras tratadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais da UDESC/Joinville e ao Laboratório de Análise de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

REFERÊNCIAS

1. MAGALHÃES, W.L.E.; SOUZA, M.F., *Surface and Coatings Technology* 155 (2002) 11.
2. PETRUCCI, E.G.R., *Materiais de Construção*, 3ª. Edição, Globo, Porto Alegre, 1978.
3. VIANA, H.M.; OOIJ, W.J.V.; AOKI, I.V., Anais da 6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos (COTEQ), Salvador (BA), 2002.
4. REHN, P.; VIÖL, W., *Jornal Holz als Roh- und Werkstoff* 61 (2003) 145.
5. COMGÁS. Disponível em: <<http://www.comgas.com.br/templates/gnatural.aspx?page=613&idiom=1>>. Acesso em: 18 set. 2005.
6. KOWALSKI, S.J.; KYZIO, L.; RYBICKI, A., *Composites B: Engineering* 33 (2002) 77.