



## DEPOSIÇÃO DE NANOSÍLICA NA SUPERFÍCIE DE LÂMINAS DE MADEIRA TRATADAS POR PLASMA A FRIO

Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori<sup>1</sup>, Bruno Dufau Mattos<sup>2</sup>, Graciela Ines Bolzon de Muniz<sup>1</sup>, Washington Luiz Esteves Magalhães<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal, Centro de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

<sup>2</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PIPE), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, Brasil.

<sup>3</sup> Embrapa Florestas, Colombo, Paraná, Brasil.

**Resumo:** Neste estudo experimental, o tratamento por plasma a frio foi investigado como uma alternativa para aumentar a deposição de nanopartículas de sílica na superfície de lâminas de madeira. O tratamento por plasma a frio foi realizado em um reator a baixa pressão e alimentado por uma fonte de potência de radiofrequência. A descarga luminescente foi realizada com uma potência de 100 W e um tempo de 300 segundos sob uma atmosfera inerte de argônio. Posteriormente, as amostras não tratadas e tratadas por plasma a frio foram imersas em uma suspensão de nanosílica a 1%. A influência do tratamento por plasma a frio foi avaliado por meio de um estudo morfológico a partir de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (FE-SEM). As diferenças na morfologia das amostras não tratadas e tratadas foram suficientes para comprovar a influência significativa do tratamento por plasma a frio na deposição de nanosílica. As amostras não tratadas apresentaram pequenos aglomerados de nanosílica em pontos distintos da superfície. Já as amostras tratadas por plasma a frio, mostraram a presença de filmes de nanosílica ao longo da sua superfície.

**Palavras-chave:** descarga luminescente, energia livre de superfície, morfologia.

## DEPOSITION OF NANOSILICA ON WOOD VENEER SURFACE TREATED BY COLD-PLASMA

**Abstract:** In this research, cold-plasma treatment was investigated as an alternative to increase the deposition of silica nanoparticles on the wood veneer surface. Cold-plasma treatment was performed in a low-pressure radiofrequency reactor. Glow discharge was performed at 100 W and for 300 seconds in an argon atmosphere. Untreated and plasma treated samples were immersed in a 1% nanosilica suspension. The influence of cold-plasma treatment was evaluated by morphological study in a field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). Morphological differences between untreated and plasma treated samples proved the significant influence of plasma treatment on nanosilica surface deposition. Untreated samples presented small nanosilica agglomerates in distinct surface parts. On the other hand, plasma treated samples presented the formation of nanosilica films on the wood veneer surface.

**Keywords:** glow discharge, surface free energy, morphology.



## 1. INTRODUÇÃO

Tratamento por plasma tem sido amplamente utilizado para modificar a superfície de madeira e produtos à base de madeira, visto que apresenta, entre as suas vantagens, um baixo custo operacional e uma ínfima poluição ambiental (AYDIN e DEMIRKIR, 2010). De maneira geral, o tratamento por plasma torna-se interessante quando as propriedades estruturais do material são ideais, visto que as modificações dão-se nas suas camadas mais externas.

Entre as principais aplicações deste tipo de tratamento de superfície no setor florestal, destaca-se o aumento da hidrofobicidade por meio da deposição de filmes finos (BENTE et al., 2004; MAGALHÃES e SOUZA, 2002) e o aumento da energia livre de superfície (molhabilidade) de madeira sólida (ACDA et al., 2012), fibras naturais (XIAO et al., 2015) e painéis de madeira (CADEMARTORI et al., 2015).

Um dos principais interesses em aumentar a hidrofiliabilidade da superfície do material está relacionado à sua baixa molhabilidade e adesão, ambas características que podem afetar negativamente etapas de colagem e revestimento destes materiais. Normalmente, este aumento de energia livre de superfície por tratamento a plasma – também denominado ativação da superfície – é realizado a partir da utilização de gases inertes, tais como hélio, argônio, oxigênio e nitrogênio (ASANDULESA et al., 2010; JAMALI e EVANS, 2011; TANG et al., 2012) e não apresenta condições de polimerização do material (SZABOVÁ et al., 2009). De acordo com Podgorski et al. (2000), potência e tempo de tratamento são os parâmetros de processo mais importantes durante um tratamento por plasma.

A deposição de partículas inorgânicas – especialmente sílica e alumina - na superfície de materiais é uma alternativa viável para diversas aplicações, tais como revestimento anti-risco e aumento da dureza superficial. No entanto, diversos substratos poliméricos não possuem a reatividade necessária para que estas partículas inorgânicas apresentem interação por meio de ligações covalentes. Dessa maneira, o tratamento por plasma pode ser uma alternativa ecoeficiente e de baixo custo para minimizar as limitações de alguns produtos à base de madeira quanto a baixa reatividade química.

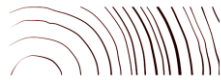
Nesta pesquisa experimental, o tratamento por plasma a frio foi estudado como uma alternativa para aumentar a deposição de nanopartículas de sílica na superfície de lâminas de madeira. Amostras de madeira foram submetidas a descargas luminescentes de plasma a frio de gás argônio e posteriormente imersas em suspensão de nanosílica. A eficiência do tratamento por plasma no aumento da deposição de nanosílica na superfície das lâminas de madeira foi avaliado por meio de um estudo morfológico.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Preparação do material

O material utilizado neste estudo consistiu em lâminas de madeira de carvalho (*Quercus* spp.) adquiridas no comércio varejista. As lâminas foram cortadas em amostras com 2,5 x 5 cm (largura x comprimento), as quais permaneceram em câmara climática (20°C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar) até a obtenção do teor de umidade de equilíbrio.

As nanopartículas de sílica foram obtidas por meio de um tratamento ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2%) a 100°C por 2h de talos de Cavalinha (*Equisetum arvense*), seguido de calcinação a 650°C da biomassa tratada. O tamanho das nanopartículas obtidas por este processo varia de 10 a 30 nm (verificada por microscopia eletrônica de transmissão, TEM). A suspensão de



nanosílica foi preparada em água a 1% de concentração e o pH foi ajustado para 7 utilizando HCl a 0.1 mol/L.

## 2.2 Tratamento por plasma a frio

As lâminas de madeira foram submetidas a um tratamento por plasma a frio com o objetivo de ativar a superfície. Em suma, esta ativação permite a geração de radicais livres na superfície do material, o que tende a aumentar a energia livre de superfície e aumentar a sua reatividade e, conseqüentemente, a adesão ou deposição de líquidos.

O reator (Figura 1) utilizado para o tratamento por plasma a frio foi desenvolvido em aço inoxidável e com diâmetro de 50 cm. Os tratamentos são realizados a baixa pressão, a qual é atingida por meio de uma bomba de vácuo de duplo estágio e controlada por um vacuômetro. Uma fonte de potência de radiofrequência (13.5 MHz) está acoplada a um eletrodo com 30 cm de diâmetro por meio de um casador de impedância em um sistema capacitivo. A inserção dos gases no interior do reator dá-se por um sistema cilíndrico ao redor do reator e é controlada por um medidor de vazão.



**Figura 1.** Reator de plasma a frio desenvolvido na Embrapa Florestas com detalhe da descarga luminescente.

Neste experimento, a superfície das lâminas foi submetida a um tratamento por plasma a frio de argônio. Antes do tratamento propriamente dito, gás argônio foi inserido no interior do reator evacuado com o intuito de eliminar contaminações. A descarga luminescente foi realizada com uma pressão de aproximadamente 0.08 torr e uma vazão de gás argônio de 20 sccm. A potência aplicada foi de 100 W durante 300 s.

## 2.3 Deposição das nanopartículas de sílica

A deposição das nanopartículas de sílica na superfície das lâminas de madeira foi realizada imediatamente após o tratamento por plasma a frio. As lâminas de madeira foram imersas em suspensão de nanosílica a 1% durante 10 minutos. Posteriormente, as amostras



foram lavadas com álcool etílico e água destilada e secas em estufa a 50°C para a evaporação dos solventes.

#### **2.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FE-SEM)**

A eficiência do tratamento por plasma a frio na deposição de nanopartículas de sílica foi avaliada por meio de estudo morfológico. As lâminas de madeira foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (Quanta 450 FEG). Este equipamento possui resolução de 1 nm e permite magnificações de até 2 milhões de vezes.

As amostras foram analisadas em baixo vácuo (30 Pa), o que possibilita uma análise do material sem o recobrimento com elemento condutor (ouro, por exemplo) e com alta resolução. A intensidade do feixe de elétrons aplicado foi de 20kV.

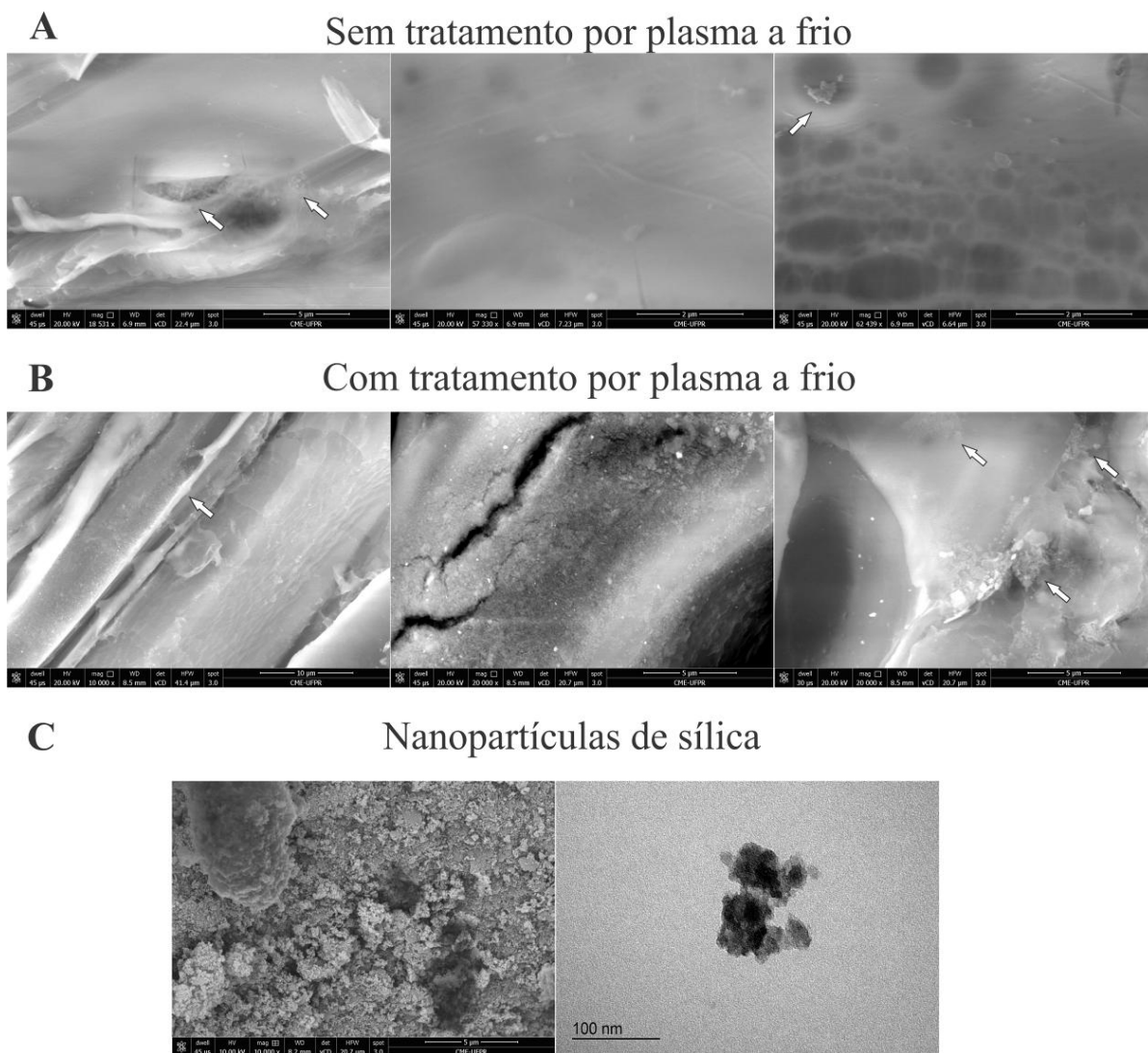
### **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A suspensão de nanosílica foi seca em estufa e o pó obtido foi analisado com o objetivo de estimar o tamanho das nanopartículas. Observa-se (Figura 2C) que as nanopartículas possuem uma heterogeneidade quanto ao seu diâmetro e tende a formar aglomerados. A estruturação dos aglomerados de nanopartículas são formados por unidades básicas que variam entre 10 a 30 nm. No entanto, estes aglomerados podem alcançar até 300 nm.

O tratamento por plasma a frio de argônio resultou em espalhamento total de gotículas de água na superfície das lâminas de madeira. Esta avaliação visual foi realizada com o intuito de confirmar o aumento da energia livre de superfície após o tratamento por plasma a frio. Dessa maneira, a deposição de nanopartículas de sílica foi significativamente maior nas amostras tratadas por plasma a frio (Figura 2).

A Figura 2A ilustra a morfologia das amostras sem tratamento por plasma em diferentes magnificações (~18kX, ~57kX e ~62kX), em que observa-se mínima quantidade de nanopartículas de sílica aderidas à superfície da madeira. Observou-se que as nanopartículas encontravam-se em pontos dispersos e em pequenos aglomerados. Este fato sugere que a madeira em seu estado natural (sem modificação por plasma a frio) não apresentou reatividade suficiente para que as nanopartículas permanecessem depositadas na sua superfície.

Por outro lado, a superfície da madeira modificada por plasma a frio apresentou comportamento totalmente distinto. Mesmo sem a utilização de agentes de acoplamento, o tratamento por plasma a frio, por meio do aumento da reatividade da superfície da madeira, influenciou significativamente na deposição de nanopartículas de sílica. A ilustração da Figura 2B mostra claramente (sob diferentes magnificações, 10kX e 20kX) a formação de filmes de nanosílica na superfície das amostras.



**Figura 2.** Imagens de alta resolução (FE-SEM) das lâminas de madeira reagidas com nanosílica sem tratamento por plasma (A) e modificadas por plasma (B), e das nanopartículas de sílica em FE-SEM e TEM (C).

De acordo com Szabová et al. (2009), as modificações químicas da superfície iniciam-se por meio de reações de radicais do plasma ou pela radiação ultravioleta (UV) gerada durante a descarga luminescente. O aumento da reatividade da superfície está relacionada ao aumento da concentração de grupos funcionais de oxigênio ou outros grupos polares na superfície do material (STEGMAIER et al., 2007). Dessa maneira, pode-se relacionar esta modificação química da superfície ao aumento significativo da deposição de nanosílica na lâmina de madeira. Com a superfície mais reativa, as nanopartículas continuam interagindo entre elas e formando aglomerados, porém também interagem com a superfície reativa.

Observa-se que os filmes formados na superfície da madeira aparentam apresentar uma espessura considerável (Figura 2B). Este fato sugere que as nanopartículas de sílica também aglomeraram, porém de maneira menos intensa. Este tipo de comportamento pode ser minimizado com a utilização de agentes de acoplamento, os quais tendem a auxiliar na dispersão das nanopartículas sob a superfície do material.



#### 4. CONCLUSÕES

O tratamento por plasma aumentou significativamente a quantidade de nanopartículas de sílica depositadas na superfície das lâminas de madeira. As amostras tratadas por plasma apresentaram a formação de filmes sob a sua superfície, enquanto que nas amostras não tratadas observaram-se pontos isolados com aglomerados de nanosílica.

Recomenda-se estudos mais específicos quanto ao tipo de ligação formada entre o substrato e as nanopartículas depositadas, bem como a influência destas nanopartículas nas propriedades de superfície da madeira. Além disso, recomenda-se a deposição de outros tipos de nanopartículas inorgânicas na superfície da madeira, tais como alumina e zinco.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACDA, M. N.; DEVERA, E. E.; CABANGON, R. J.; RAMOS, H. J. Effects of plasma modification on adhesion properties of wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 32, n. 0, p. 70-75, 2012.

ASANDULESA, M.; TOPALA, I.; DUMITRASCU, N. Effect of helium DBD plasma treatment on the surface of wood samples. **Holzforschung**, v. 64, n. 2, p. 223-227, 2010.

AYDIN, I.; DEMIRKIR, C. Activation of Spruce Wood Surfaces by Plasma Treatment After Long Terms of Natural Surface Inactivation. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 30, n. 5, p. 697-706.

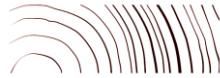
BENTE, M.; AVRAMIDIS, G.; FÖRSTER, S.; ROHWER, E. G.; VIÖL, W. Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 62, n. 3, p. 157-163, 2004.

CADEMARTORI, P.H.G.; MUNIZ, G.I.B.; MAGALHÃES, W.L.E. Changes of wettability of medium density fiberboard (MDF) treated with He-DBD plasma. **Holzforschung**, v. 69, n.2, p. 187-192, 2015.

JAMALI, A.; EVANS, P. Etching of wood surfaces by glow discharge plasma. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 1, p. 169-182, 2011.

MAGALHÃES, W. L. E.; SOUZA, M. F. D. Solid softwood coated with plasma-polymer for water repellence. **Surface and Coatings Technology**, v. 155, n. 1, p. 11-15, 2002.

PODGORSKI, L.; CHEVET, B.; ONIC, L.; MERLIN, A. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 20, n. 2, p. 103-111, 2000.



STEGMAIER, T.; DINKELMANN, A.; VON ARNIN, V.; RAU, A. Corona and atmospheric pressure plasma treatment of textiles. In: SHISHOO, R. Plasma technologies for textiles. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007. p. 141-157.

PODGORSKI, L.; CHEVET, B.; ONIC, L.; MERLIN, A. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 20, n. 2, p. 103-111, 2000.

SZABOVÁ, R.L.; ČERNÁKOVÁ, M.W.; ČERNÁK, M. Coating of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the plasma activated polypropylene fibers. **Acta Chimica Slovaca**, v.2, n.1, p. 70-76, 2009.

TANG, L.; ZHANG, R.; ZHOU, X.; PAN, M.; CHEN, M.; YANG, X.; ZHOU, P.; CHEN, Z. dynamic adhesive wettability of Poplar Veneer with cold oxygen plasma treatment. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 3327-3339, 2012.

XIAO, H.; HE, B.; LI, J. Surface modification of natural fibers by plasma for improving strength properties of paper sheets. **Holzforschung**, Online First, 2015.