

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA –DEM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PGCEM**

Formação: Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OBTIDA POR

Olivia Ortiz

**PLASMA DE GÁS NATURAL COMO MEIO REATIVO PARA
POLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DE MADEIRA.**

Apresentada em 15 / 06 / 2007 Perante a Banca Examinadora:

Dr. Luís César Fontana - Presidente (UDESC)
Dr. Luiz Veriano Oliveira Dalla Valentina (UDESC)
Dr. Milton José Cinelli (UDESC)
Dr. Wido Herwig Schreiner (UFPR)

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA –DEM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PGCEM**

Formação: Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OBTIDA POR

Olivia Ortiz

**PLASMA DE GÁS NATURAL COMO MEIO REATIVO PARA
POLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DE MADEIRA.**

Apresentada em 15 / 06 / 2007 Perante a Banca Examinadora:

Dr. Luís César Fontana - Presidente (UDESC)
Dr. Luiz Veriano Oliveira Dalla Valentina (UDESC)
Dr. Milton José Cinelli (UDESC)
Dr. Wido Herwig Schreiner (UFPR)

UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA – UDESC

CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS – CCT

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA - DEM

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS – PGCEM**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mestranda: OLIVIA ORTIZ – Licenciada em Física.

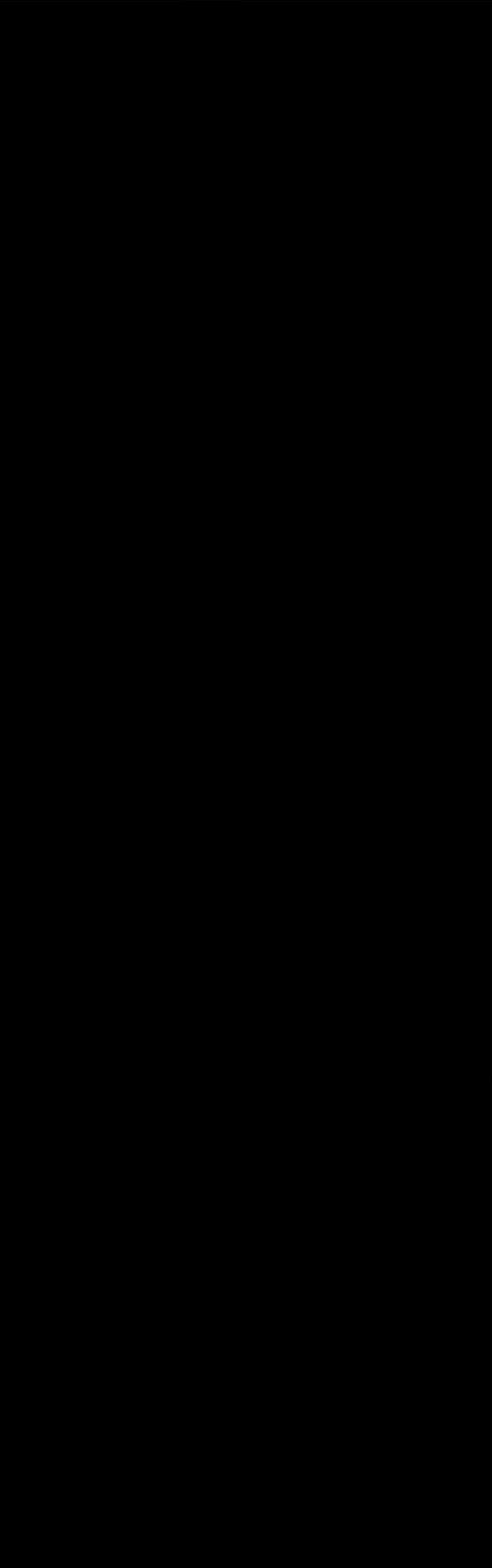
Orientador: Prof. Dr. LUÍS CÉSAR FONTANA

CCT/UDESC – JOINVILLE

**PLASMA DE GÁS NATURAL COMO MEIO REATIVO PARA
POLIMERIZAÇÃO SUPERFICIAL DE MADEIRA.**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA
UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA
CATARINA, CENTRO DE CIÊNCIAS
TECNOLÓGICAS – CCT, ORIENTADA PELO
PROF. DR. LUÍS CÉSAR FONTANA.

Joinville
2007



FICHA CATALOGRÁFICA

NOME: ORTIZ, Olivia.
DATA DEFESA: 15/06/2007
LOCAL: Joinville, CCT/UDESC
NÍVEL: Mestrado Número de ordem: 78 – CCT/UDESC
FORMAÇÃO: Ciência e Engenharia de Materiais ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Polímeros
TÍTULO: Plasma de gás natural como meio reativo para polimerização superficial de madeira. PALAVRAS - CHAVE: Madeira, plasma, filme de polímero, superfície hidrofóbica, gás natural. NÚMERO DE PÁGINAS: xv, 68 p.
CENTRO/UNIVERSIDADE: Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC
PROGRAMA: Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PGCEM
CADASTRO CAPES: 4100201001P-9
ORIENTADOR: Dr. Luís César Fontana
PRESIDENTE DA BANCA: Dr. Luís César Fontana MEMBROS DA BANCA: Dr. Luiz Veriano Oliveira Dalla Valentina (UDESC), Dr. Milton José Cinelli (UDESC), Dr. Wido Herwig Schreiner (UFPR).

Aos meus pais Celso e Rosane
e ao meu namorado Clayton.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Luís César Fontana, que como orientador e amigo, contribuiu de forma direta e decisiva para a realização e conclusão do presente trabalho.
- Ao Prof. Dr. Milton José Cinelli pelas sugestões e discussões que contribuíram para a realização do trabalho.
- A todos os professores do Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização desse trabalho.
- À Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PGCEM pela infraestrutura oferecida.
- Ao Programa de Bolsas de Monitoria de Pós-graduação (Promop) pela bolsa de estudo concedida.
- Aos bolsistas do Laboratório de Plasma, Julio César Sagas, David Pascoal Sudaia e Rafael Luís Klein, que contribuíram para a realização da parte experimental do trabalho.
- Aos meus pais pelo apoio e incentivo e também pela confiança que sempre depositaram em mim.
- Ao meu namorado Clayton por toda sua dedicação e compreensão ao longo desse período de trabalho.
- Aos amigos e colegas, pelo apoio recebido durante o desenvolvimento desse trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DO PLASMA	03
2.1.1 O que é plasma?	03
2.1.2 Potencial do Plasma	06
2.1.3. Polimerização por plasma	08
2.2 ESTUDO DA MADEIRA	10
2.2.1 Resumo Histórico	10
2.2.2 Consumo de madeira no Brasil	11
2.2.3 Mercado de produtos de base florestal	12
2.2.4 Classificação das madeiras	13
2.2.4.1 Madeiras macias (softwoods)	14
2.2.4.2 Madeiras duras (hardwoods)	14
2.2.5 Composição química	16
2.2.6 Estrutura e crescimento das madeiras	18
2.2.7 Propriedades físicas das madeiras	19
2.2.7.1 Anisotropia da madeira	20
2.2.7.2 Umidade.....	20
2.2.7.3 Retração	21
2.2.7.4 Resistência da madeira ao fogo	22
2.3 TRATAMENTO DE POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA	23
2.3.1 Polimerização por plasma	23
2.3.2 Polimerização por plasma na superfície da madeira	24

2.3.3 Radicais ativos formados em plasma CH ₄ /Ar	27
2.4 GÁS NATURAL	28
2.5 ÂNGULO DE CONTATO	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	34
3.2 PROCEDIMENTO DA PINTURA COMERCIAL	34
3.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL	35
3.3.1 Sistema de vácuo e medidas da pressão	36
3.3.2 A Alimentação catódica (fonte)	36
3.3.3 Medidas de temperatura	37
3.3.4 Porta amostra	37
3.4 PROCEDIMENTO DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA	38
3.5 PARÂMETROS DE ESTUDO	39
3.6 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POLIMERIZADAS	40
3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
3.6.2 Difratomia de raios x (DRX)	41
3.6.3 Ângulo de contato	41
3.6.4 Absorção de água	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	43
4.2 RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICAS VIA EDX	46
4.3 DIFRATOMIA DE RAIOS X	49
4.4 ÂNGULO DE CONTATO	50
4.5 ABSORÇÃO DE ÁGUA	54
4.5.1 Grau de umidade para as amostras de pinus	55
4.5.2 Grau de umidade para as amostras de imbuia	58
5. CONCLUSÕES	62
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema representativo do plasma com seus constituintes (CHAPMANN, 1980).....	04
Figura 2.2: Características corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (VOSSEN - KERN, 1991).....	04
Figura 2.3: Esquema representativo dos fenômenos ocorridos na geração e manutenção de descarga dc em um gás a baixa pressão (BOGAERTS et al, 2002).....	06
Figura 2.4: Distribuição do potencial numa descarga dc (CHAPMANN, 1980).....	07
Figura 2.5: Lei de Paschen, relacionado a tensão de ignição com o produto pressão versus separação dos eletrodos.....	07
Figura 2.6: (a) Foto da madeira Pinus (Pinus Eliotti) (b) Foto da madeira Imbuia (Ocotea porosa) (LAMEM – USP).....	15
Figura 2.7: Estrutura molecular da celulose (LAMEM, USP).....	17
Figura 2.8: Seção transversal do tronco de uma árvore: (A) camada externa morta, (B) camada interna viva, (C) câmbio, (D) alburno, (E) cerne, (F) medula, e (G) raios medulares (Wood handbook, 1999).....	18
Figura 2.9: Principais direções da madeira.....	20
Figura 2.10: Estrutura após um incêndio.....	23
Figura 2.11: Diagrama esquemático da descarga em barreira dielétrica (REHN, 2003)...	25
Figura 2.12: (a) Parede celular primária antes do tratamento; (b) parede celular primária exposta ao plasma; (c) camada S3 antes do tratamento; (d) camada S3 exposta ao plasma. Ampliação 10000X (MAGALHÃES, 2002).....	26
Figura 2.13: Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.....	30
Figura 2.14: Esquema representativo das tensões superficiais e do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície (SANTOS, 2005).....	31
Figura 2.15: Ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente da gota (MOORHEAD, 2003 apud SÁ, 2006).....	32
Figura 3.1: Esquema do reator a plasma para a polimerização de madeira.....	35
Figura 3.2: Porta amostras para polimerização de madeira (a) visão lateral (b) visão superior.....	37

Fig 3.3: Ilustração de amostras de madeira sendo tratadas em uma descarga luminescente em gás natural (plasma de gás natural). A maior intensidade de luz visível emitida por este tipo de plasma é na região do violeta.....	39
Figura 3.4: Goniômetro para medida do ângulo de contato.....	41
Figura 3.5: Esquema do suporte para o teste de absorção de água.....	42
Figura 4.1: Amostra de pinus não tratada (a) 50X (b) 100X (c) 1000X. Destaca-se um poro da ordem de 30 μm que liga a superfície ao interior da amostra.....	43
Figura 4.2: Superfície de uma amostra de pinus tratada 40GN/60Ar (a) 50X (b) 100X (c) 1000X.....	44
Figura 4.3: 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.....	44
Figura 4.4: Amostra de imbuia não tratada (a) 50X (b) 100X (c) 1000X.....	45
Figura 4.5: Amostra de imbuia tratada 40GN/60Ar (a) 50X (b) 100X (c) 1000X.....	45
Figura 4.6: Seção transversal à superfície tratada (40GN/60Ar) de uma amostra de imbuia (a) direção perpendicular às fibras, 1000X; (b) direção paralela às fibras, 1000X.....	46
Figura 4.7: Análise química de uma amostra de pinus não tratada.....	47
Figura 4.8: Análise química de uma amostra de pinus tratada com (a) 20GN/80Ar; (b) 40GN/60Ar.....	47
Figura 4.9: Análise química de uma amostra de imbuia não tratada.....	48
Figura 4.10: Análise química de uma amostra de imbuia tratada (a) 20GN/80Ar; (b) 40GN/60Ar.....	48
Figura 4.11: Difractometria de raios x de amostras de pinus (a) sem tratamento; (b) tratada com 40GN/60Ar.....	49
Figura 4.12: Difractometria de raios x para amostras de imbuia (a) sem tratamento; (b) tratada com 40GN/60Ar.....	50
Figura 4.13: Esquema de uma amostra mostrando as superfícies superior e inferior (superfícies perpendiculares aos dutos da madeira) e superfícies laterais (paralelas aos dutos da madeira).....	50
Figuras 4.14: Variação do grau de umidade em amostras de pinus versus o tempo de submersão (a) tratamento de 1,0h; (b) tratamento de 2,0h.....	55

Figura 4.15: Micrografias de amostras de pinus (a) não tratada (100X); (b) (500X); (c) tratada com 80% GN – 2h (100X); (d) (500X); (e) tratada com 10% GN – 2h (100X); (f) observa-se uma falha no recobrimento(500X).....	56
Figura 4.16: Variação do grau de umidade versus o tempo de submersão de amostras de pinus tratadas com 60% de GN, sem tratamento e pintada comercialmente.....	57
Figura 4.17: Variação do grau de umidade versus o tempo de submersão em amostras de pinus sem tratamento, pintadas comercialmente e pintadas após secagem em vácuo..	58
Figura 4.18: Variação do grau de umidade versus o tempo de submersão em amostras de imbuia (a) tratamento de 1,0h; (b) tratamento de 2,0h.....	59
Figura 4.19: Micrografias de amostras de imbuia (a) não tratada (100X); (b) (500X); (c) tratada com 10% GN – 1h (100X); (d) (500X); (e) tratada com 20% GN – 1h (100X); (f) (500X).....	59
Figura 4.20: Variação do grau de umidade versus o tempo de submersão em amostras de imbuia tratadas com 40% de GN, sem tratamento e pintada.....	60
Figura 4.21: Variação do grau de umidade versus o tempo de submersão de amostras sem tratamento e pintadas comercialmente (a) amostras de imbuia; (b) amostras de pinus.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição química aproximada dos constituintes de madeiras de coníferas (softwoods), folhosas (hardwoods) e gramíneas (MORAIS, 2005).....	16
Tabela 2.2: Elementos que compõem a madeira seca (PFEIL, 1994).....	17
Tabela 2.3: Composição média em % do gás natural da Bolívia (COMGÁS, 2003).....	28
Tabela 2.4: Propriedades físico-químicas do gás natural da Bolívia (COMGÁS, 2003).	28
Tabela 3.1: Parâmetros de tratamento.....	39
Tabela 3.2: Variação dos Parâmetros de tratamento.....	40
Tabela 4.1: Ângulo de contato na superfície inferior de amostras de imbuia – 1h de tratamento.....	51
Tabela 4.2: Ângulo de contato na superfície lateral de amostras de imbuia – 1h de tratamento.....	51
Tabela 4.3: Ângulo de contato na superfície inferior de amostras de imbuia – 2h de tratamento.....	52
Tabela 4.4: Ângulo de contato na superfície lateral de amostras de imbuia – 2h de tratamento.....	52
Tabela 4.5: Ângulo de contato na superfície inferior de amostras de pinus – 1h de tratamento.....	53
Tabela 4.6: Ângulo de contato na superfície lateral de amostras de pinus – 1h de tratamento.....	53
Tabela 4.7: Ângulo de contato na superfície inferior de amostras de pinus – 2h de tratamento.....	53
Tabela 4.8: Ângulo de contato na superfície lateral de amostras de pinus – 2h de tratamento.....	54
Tabela 4.9: Significados das legendas das amostras nos gráficos de absorção de água....	55

RESUMO

A madeira é um polímero natural renovável muito utilizado pela indústria brasileira de papel, móveis e utensílios. 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*) e imbuia (*Ocotea Porosa*) a partir de um plasma de gás natural a baixa pressão. Os tratamentos foram realizados durante 1,0h e 2,0h a temperatura de 125°C. As amostras foram caracterizadas por MEV, EDX, DRX, ângulo de contato (gota de água x superfície polimerizada) e absorção de umidade (água). 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. ss52 0 T rian

ABSTRACT

Wood is a renewable natural polymer used by Brazilian industry of paper, furniture and tools. 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*) and imbuia (*Ocotea Porosa*) by means of a natural gas plasma at low pressure. The treatments were administered at 125°C for 1.0 h and 2.0 h. The samples were characterized by SEM, EDX, XRD, 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. Another interesting finding is that the vacuum system helps eliminate the humidity and the organic matter of wood as well as it leads to an improvement in the adhesion of ink to its surface. The rate of water absorption was reduced by up to 50% in the samples that have undergone plasma treatment.

KEYWORDS: wood, plasma, polymer film, hidrofobic surface, natural gás.

CAPÍTULO 1

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 (MAGALHÃES, 2001).

A madeira é um polímero natural, muito poroso, usado principalmente pela indústria moveleira. Apresenta como principal desvantagem, neste tipo de aplicação, 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 (PETRUCCI, 1978). Outro tipo de tratamento da superfície da madeira que vem sendo investigado é o tratamento a partir de plasma podendo gerar superfícies de madeira hidrofílicas ou superfícies hidrofóbicas.

O objetivo geral do presente trabalho consiste em revestir a superfície da madeira com uma camada polimérica a partir de plasma de gás natural com a finalidade de fazer com que a superfície hidrofílica da madeira torne-se uma superfície hidrofóbica.

Assim, o tratamento da superfície da madeira por plasma a baixa pressão visa atingir três objetivos específicos principais:

1. Auxiliar na eliminação da umidade da madeira por bombeamento através da bomba de vácuo acoplada no reator;
2. Criar uma camada de polímero sobre a superfície da madeira com a finalidade de impermeabilizá-la e

3. Diminuir a absorção de tintas e vernizes durante o processo de pintura da madeira.

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.

No Capítulo 2 faz-se uma revisão sobre a definição e funcionamento do plasma em laboratório, sobre a bibliografia encontrada sobre tratamento de superfícies poliméricas a partir de plasma, estudo da madeira, obtenção de superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas entre outros temas relevantes.

No Capítulo 3 apresentam-se os materiais e métodos utilizados para a realização do tratamento da superfície da madeira por plasma. As técnicas de caracterização das superfícies são também apresentadas.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões das caracterizações realizadas.

No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões obtidas com a realização do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

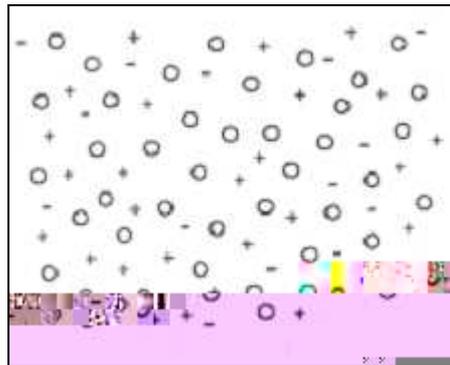
Neste capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre o plasma enfocando alguns conceitos importantes sobre a geração de plasma em laboratório bem como do processo de polimerização por plasma. Faz-se uma revisão sobre a madeira: o resumo histórico, composição química, tipos de madeira, estrutura e crescimento, propriedades físicas dentre outros aspectos relevantes. Também será feita uma revisão da bibliografia dos trabalhos realizados sobre tratamento de superfícies através de polimerização por plasma e também sobre polimerização da superfície da madeira por plasma. Descreve-se a composição e as principais propriedades físico-químicas do gás natural, o qual foi utilizado para o tratamento das amostras.

2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS DO PLASMA

2.1.1 O que é plasma?

Pode-se considerar o plasma como um meio eletricamente neutro, constituído de íons positivos e elétrons em um mar de átomos neutros, como representado esquematicamente na Figura 2.1.

Os processos físicos essenciais no plasma são excitação e relaxação, ionização e recombinação. O grau de ionização pode variar de 100% a valores muito baixos (da ordem de 10^{-4} a 10^{-6} para gases parcialmente ionizados). O plasma é conhecido também, como o quarto estado da matéria e consiste da maior parte da matéria visível existente, uma vez que todo o conteúdo estelar é por ele constituído (BOGAERTS et al, 2002).



- átomos neutros
- elétrons
- + íons positivos

Figura 2.1: Esquema representativo do plasma com seus constituintes (CHAPMANN, 1980).

Comumente classificado como uma descarga elétrica em gases, o plasma pode ser gerado em distintos regimes de descarga. A Figura 2.2 ilustra os diferentes comportamentos de tensão versus corrente ($V \times i$) em uma descarga luminescente de corrente contínua (dc). O plasma é gerado pela aplicação de uma tensão dc entre dois eletrodos imersos num gás a baixa pressão. Cada regime da descarga possui características específicas da relação entre corrente e tensão sendo que, para a produção de filmes, através do processo de polimerização utiliza-se o regime de descarga luminescente anormal. Neste tipo de descarga, um aumento na tensão produz um aumento correspondente na corrente, apresentando características resistivas (SPALVINS, 1986).

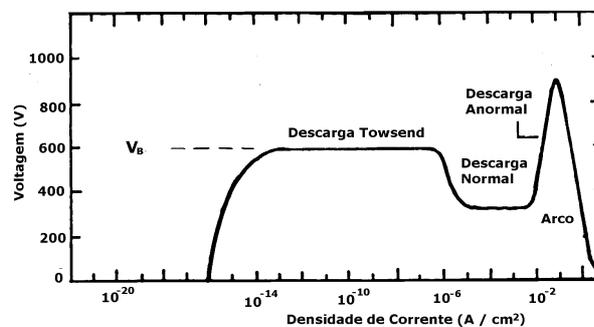


Figura 2.2: Características corrente-voltagem de uma descarga luminescente em gases (VOSSEN - KERN, 1991).

Ao atingir-se um valor muito elevado de voltagem (limitado pela impedância de saída da fonte de potência) entra-se num regime de descarga, nomeado regime de arco, no qual a corrente aumenta rapidamente com um decréscimo abrupto da voltagem podendo danificar o cátodo e equipamentos eletrônicos de medida.

Quando uma diferença de potencial suficientemente grande (centenas de volts) é aplicada entre dois eletrodos imersos em um gás a baixa pressão, ocorre uma aceleração de partículas carregadas que dão origem à descarga. Ao aplicar-se esta diferença de potencial, as partículas carregadas existentes no meio gasoso, são aceleradas pelo campo elétrico entre os eletrodos, colidindo com as partículas de gás presentes na descarga. Esta colisão resulta em importantes fenômenos, dentre os quais podemos destacar as colisões inelásticas que geram excitação e ionização. As colisões que resultam em excitação, seguidas de relaxações com a emissão de radiação luminosa, são responsáveis pelo nome característico da descarga luminescente. O processo de ionização é responsável pela criação de novos elétrons e íons que são novamente acelerados pelo campo elétrico e são responsáveis por novas ionizações e pela manutenção da descarga. A Figura 2.3 mostra esquematicamente esse processo de geração e manutenção do plasma. Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos, o gás, como por exemplo, o argônio, é ionizado. Estes íons ao chocarem-se com o alvo podem ejetar elétrons do alvo, chamados de elétrons secundários, sendo estes responsáveis pela manutenção da descarga (BOGAERTS et al, 2002).

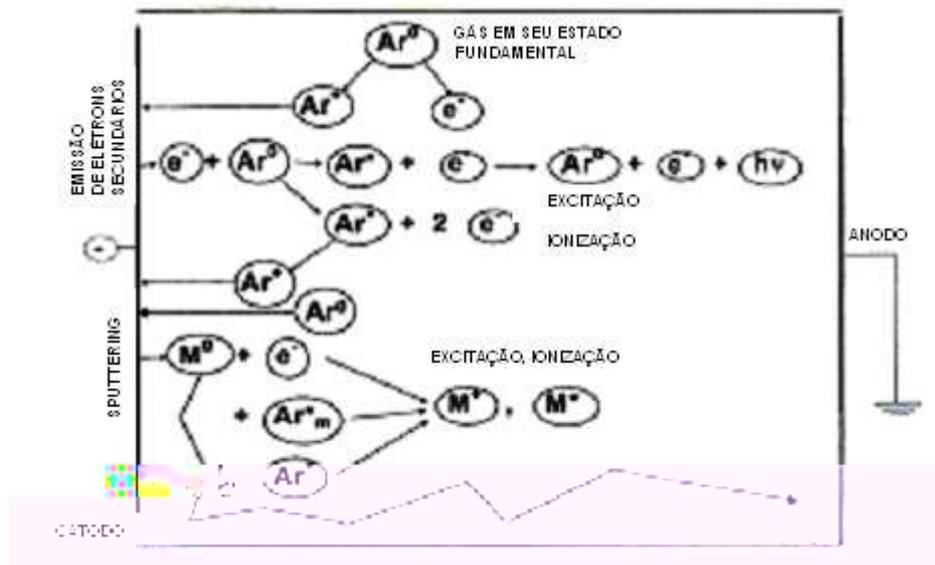


Figura 2.3: Esquema representativo dos fenômenos ocorridos na geração e manutenção de descarga dc em um gás a baixa pressão (BOGAERTS et al, 2002).

2.1.2. Potencial do Plasma.

A variação do potencial do plasma entre dois eletrodos (anodo e catodo) em uma descarga dc luminescente anormal está representada na Figura 2.4. Na região central, ou região luminescente, o gás ionizado é uma mistura aproximadamente neutra de cargas (íons positivos e elétrons) e partículas neutras. Esta região corresponde à região luminescente e tem um potencial V_P (potencial do plasma) que é da ordem de 10 V. Próximo ao catodo e anodo, o campo elétrico é mais intenso. Estas regiões são conhecidas respectivamente como bainha catódica e bainha anódica. A bainha catódica, devido ao seu grande potencial negativo é bem mais extensa que a bainha anódica. Na bainha anódica, o potencial decresce de V_P até zero. Na bainha catódica, o potencial decresce de V_P até o potencial negativo do catodo (V), dado pela fonte. Por exemplo, se a tensão média aplicada na fonte for de -500 V, o potencial na bainha catódica é da ordem de -510 V (CHAPMANN, 1980).

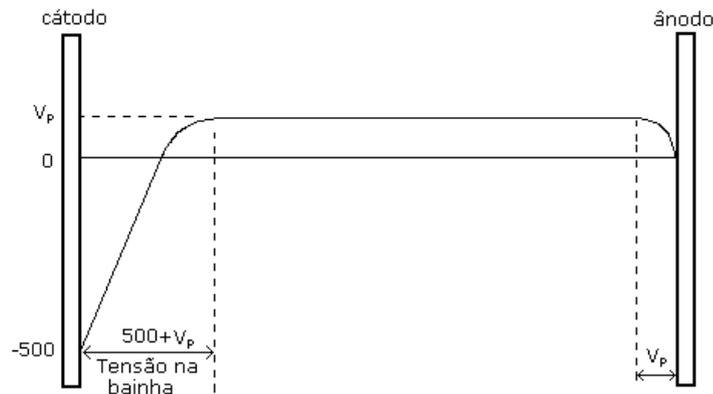


Figura 2.4: Distribuição do potencial numa descarga dc (CHAPMANN, 1980).

A tensão de ignição, conhecida como V_B , depende da pressão do gás de trabalho e da distância entre os eletrodos. Na Figura 2.5 apresenta-se um gráfico dessa dependência, tensão em função de $p.d$, onde $p.d$ é o produto entre a pressão e distância dos eletrodos, conhecida como Lei de Paschen.



Figura 2.5: Lei de Paschen, relacionado a tensão de ignição com o produto pressão versus separação dos eletrodos.

A Lei de Paschen relaciona a tensão de ignição com a pressão e a separação catodo/anodo que são dois dos parâmetros mais importantes a serem analisados para a produção da descarga. Segundo esta lei, se a pressão do gás de trabalho for baixa e a separação catodo/anodo for pequena, os elétrons secundários não terão atingido um número suficiente de colisões com outras partículas da descarga antes de se chocarem com o anodo,

diminuindo assim, o índice de ionização e formação de espécies quimicamente ativas. Ao contrário, se a distância entre os eletrodos e a pressão forem grandes o livre caminho médio dos elétrons diminui de forma que não adquirem energia suficiente entre dois choques⁸

caso, o polímero é constituído por cadeias longas, com baixo grau de entrelaçamento e ramificação. Na polimerização por plasma um monômero é introduzido num ambiente de vácuo (entre 10^{-2} e 10^{-1} Torr) e com um campo elétrico/magnético formado. No interior desse campo as moléculas do monômero sofrem ionização e são atraídas para o substrato sólido. A modificação ocorre pelo revestimento da superfície do material por um filme fino (VIANA, 2002).

Os plasmas são gerados a partir de vapores orgânicos (hidrocarbonetos, organometálicos, etc.) puros ou misturados a outros gases. O impacto de elétrons energéticos da descarga com as moléculas dos gases no interior do reator resultam na formação de uma série de fragmentos reativos (átomos e moléculas em estados neutros, ionizados e excitados, radicais livres, etc.). A recombinação destes fragmentos dá origem ao filme que se deposita sobre as superfícies próximas ou em contato com o plasma.

Durante todo esse processo de revestimento a plasma, alguns parâmetros de deposição são importantes para a qualidade do filme e influenciam suas características. Variando-se, por exemplo, composição química, pressão, fluxo dos gases, geometria do reator, etc., alteram-se os parâmetros de plasma (tempo de residência, energia e densidade média dos elétrons e íons do plasma, etc.) e conseqüentemente os mecanismos de deposição. Portanto, pode-se obter filmes com propriedades adequadas para uma série de aplicações práticas. Estas incluem camadas isolantes ou condutoras para a fabricação de dispositivos eletrônicos, filmes transparentes e absorvedores para aplicações óticas, materiais hidrofílicos e hidrofóbicos para embalagens alimentícias (MOROSOFF, 1990, Cap. 1).

Há algum tempo as técnicas de modificação a plasma vêm sendo empregadas no tratamento de superfícies. Entre muitos resultados interessantes obtidos, pode-se destacar que a exposição de poliuretano a plasmas de SF_6 resultou em um aumento de mais de 30% em sua

hidrofobicidade. Após dois minutos de tratamento, o ângulo de contato entre uma gota de água e sua superfície chegou a atingir 147° (E. C. Rangel et al, 2003).

A simplicidade e eficiência de tais tratamentos e a possibilidade de se adequar às propriedades de uma dada superfície a uma dada aplicação, nos motivaram a propor neste trabalho a utilização de plasma para o tratamento da superfície da madeira através do processo de polimerização.

2.2 ESTUDO DA MADEIRA

2.2.1 Resumo Histórico.

A madeira é provavelmente o mais antigo material de construção utilizado pelo Homem. A facilidade de obtenção e a facilidade de adaptação aos fins previstos permitiram o seu emprego por populações primitivas, mesmo com os escassos meios então disponíveis. Apresenta, como material de construção, uma série de vantagens (PETRUCCI, 1978):

- Pode ser obtida em grandes quantidades a um preço relativamente baixo.
- É fonte renovável, o que torna a madeira um material permanentemente disponível.
- Pode ser produzida em peças com dimensões estruturais que podem ser rapidamente desdobradas em peças pequenas, de delicadeza excepcional.
- Pode ser trabalhada com ferramentas simples e ser reempregada várias vezes.
- Foi o primeiro material empregado, capaz de resistir tanto a esforços de compressão como de tração.
- Tem massa específica baixa e grande resistência mecânica.

- Apresenta boas condições naturais de isolamento térmico e absorção acústica.
- No seu aspecto natural apresenta grande variedade de padrões.

Em contraposição, apresenta as seguintes principais desvantagens, que devem ser cuidadosamente levadas em consideração no seu emprego como material de construção:

- É um material fundamentalmente heterogêneo e anisotrópico.
- É bastante vulnerável aos agentes externos, e sua durabilidade, quando desprotegida, é limitada.
- É combustível.
- Mesmo depois de transformada, quando já empregada na construção, a madeira é muito sensível aos agentes ecológicos, aumentando ou diminuindo de dimensões com as variações de umidade.
- Formas limitadas, alongadas, de seção transversal reduzida.

2.2.2 Consumo de madeira no Brasil.

Um estudo recente, feito por entidades relacionadas ao setor florestal, constatou que há mais de duzentas espécies amazônicas comercializadas somente no Estado de São Paulo (Revista da Madeira, 2003).

A mata nativa, se manejada, pode conciliar geração de renda e emprego e ao mesmo tempo garantir a manutenção da floresta. Somente a área de florestas existente na Amazônia, em regime de manejo sustentado, pode ampliar a participação do setor dos atuais 4,5% do PIB para mais de 7%, gerando uma receita anual de US\$ 43 bilhões. Mas, os esforços para o desenvolvimento de um setor madeireiro social e ambientalmente responsável são recentes. Até 1994, o manejo florestal era inexistente na Amazônia.

As indústrias de móveis de madeira usam tanto madeira da floresta amazônica como também madeira de reflorestamento (em especial, pinus), aglomerado e MDF (Medium Density Fiberboard). Por outro lado, as indústrias de pisos e esquadrias de madeira preferem a madeira amazônica.

A grande maioria (91%) das 3.500 indústrias de móveis do Brasil utiliza madeira como matéria-prima, enquanto apenas 9% usam metal, plástico e outros materiais, segundo a Abimóvel. Essas indústrias estão situadas principalmente nos pólos moveleiros de: Bento Gonçalves (RS), São Bento do Sul (SC), Araongas (PR), Ubá (MG), Linhares (ES) e no Estado de São Paulo, nas cidades de Mirassol, Votuporanga e São Bernardo do Campo.

No Brasil, de uma forma geral, 50% da madeira utilizada na fabricação de móveis provém de florestas plantadas. Em Santa Catarina, a realidade mostra que na região de São Bento do Sul, que é o maior pólo moveleiro do estado e um dos maiores do país, o emprego das madeiras provenientes de florestas plantadas chega a 90% onde as espécies mais empregadas pelo setor, são: o *Pinus taeda* e o *Pinus elliottii*. Essas espécies representam 90% da madeira empregada pelo setor e também são as mais encontradas nas florestas plantadas do estado (SZÜCS et al, 2005).

2.2.3 Mercado de produtos de base florestal.

As exportações brasileiras de produtos de base florestal cresceram no ano de 2006 10% em relação ao ano anterior. As vendas externas de madeira, móveis, papel e celulose atingiram o volume de US\$ 8,21 bilhões. Os produtos de madeira tiveram grande desempenho, crescendo 4,2%, em um ano considerado bastante difícil para as indústrias do setor. Com isso as exportações atingiram US\$ 3,15 bilhões. A madeira serrada continua sendo o principal item exportado com US\$ 845 milhões, vindo a seguir o item madeira compensada

com US\$ 650 milhões, o que representou uma queda de 17,2% em relação ao ano anterior. Crescimento nas vendas apresentaram os itens madeira perfilada, que atingiu US\$ 605 milhões, com uma crescimento de 41,9% em relação ao ano anterior, e janelas, portas e armações, com volume de US\$ 513 milhões, ou seja, 23,9% de aumento em relação a 2005. Também são expressivas as vendas externas de painéis de fibra, com US\$ 125 milhões, e cavacos/resíduos, com US\$ 110 milhões (Revista da Madeira, 2007).

O Paraná é o maior estado exportador, com US\$ 1,05 bilhão, vindo a seguir Santa Catarina e Pará. E dos países importadores, os Estados Unidos continuam concentrando as compras com 48% do total, chegando a US\$ 1,47 bilhão importado em 2006. Outros importantes países importadores são a França (US\$ 172 milhões), China (US\$ 167 milhões), o Reino Unido (US\$ 166 milhões) e a Bélgica (US\$ 118 milhões).

O segmento de móveis teve uma pequena queda de 2,5% nas exportações em 2006. Somente no segmento de móveis de madeira a queda foi um pouco maior chegando a 6%. Em 2006 as vendas externas de móveis de madeira totalizaram US\$ 720 milhões, ante os US\$ 765 milhões do ano anterior.

O maior estado exportador de móveis é Santa Catarina, com vendas externas de US\$ 377 milhões. O Rio Grande do Sul aparece como segundo maior exportador, com US\$ 277 milhões e São Paulo como terceiro, com US\$ 152 milhões. Os Estados Unidos ainda é o maior país importador do móvel brasileiro, com compras em 2006 de US\$ 299 milhões. A seguir vem o Reino Unido (US\$ 87,1 milhão), França (US\$ 84 milhões), e Argentina (US\$ 79 milhões).

As projeções indicam que os mercados em todos os itens de produtos de base florestais tendem a crescer e, portanto, isso justifica o investimento em trabalhos de pesquisa nesta área.

2.2.4 Classificação das madeiras.

Pela Botânica as árvores são classificadas como vegetais superiores, denominados de fanerógamas, que apresentam complexidade anatômica e fisiológica.

Distinguem-se duas categorias principais de madeiras que são as madeiras duras e as madeiras macias (PFEIL, 1994).

2.2.4.1 Madeiras macias (*softwoods*).

Provenientes das árvores coníferas que é a principal ordem das gimnospermas. Elas apresentam folhas em forma de agulhas ou escamas, sementes agrupadas em forma de cones e não apresentam frutos. Essas árvores apresentam madeira mole, de crescimento rápido e são designadas internacionalmente por *softwoods*. As coníferas são árvores típicas de climas temperados e frios, utilizadas em larga escala na construção civil e em diversos setores da indústria. Na América do Sul destacam-se o pinus e a araucária. A gimnosperma tipicamente brasileira é o pinheiro-do-Paraná (*Araucaria angustifolia*).

O pinus foi trazido das Américas do Norte e Central em 1956, primeiramente para a região de São Paulo, e, mais tarde, para o Sul, onde a espécie apresentou boa adaptação. Foi trazido ao Brasil para substituir o uso de madeiras nativas, como a Araucária e também as madeiras duras, que constituem quase a totalidade das florestas tropicais (QUANTUM, 2003).

Estudos recentes têm evidenciado que híbridos desse *Pinus* com *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, *Pinus tecunumanii*, *Pinus patula* e outras espécies são promissores, em virtude da qualidade da madeira e da facilidade de propagação (MORAIS apud MOURA, 1998).

2.2.4.2 Madeiras duras (*hardwoods*).

Provenientes das árvores angiospermas da classe das dicotiledôneas. Elas apresentam folhas achatadas e largas. São designadas como madeiras duras e internacionalmente denominadas de *hardwoods* apresentando crescimento lento. São também conhecidas por madeira de lei. Nesta categoria encontram-se as principais espécies utilizadas na construção civil no Brasil.

Muitas de suas espécies são consagradas no mercado madeireiro do Brasil, tais como ipê, peroba, cedro, imbuia, cerejeira, mogno, jacarandá e pau-brasil. Em geral, possuem o cerne mais denso que aqueles de madeiras macias, e por isso são mais difíceis de serem trabalhadas.

A madeira da imbuia (*Ocotea Porosa*) é moderadamente pesada (densidade 0,65 g/cm³), dura, de cor muito variada, superfície irregularmente lustrosa e lisa, medianamente resistente, de grande durabilidade mesmo em obras expostas (PLANTARUM).

Sua ocorrência se dá nos estados do Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, nas submatas dos pinhais e nas partes mais elevadas da encosta Atlântica. É particularmente freqüente na região sul do Paraná e norte de Santa Catarina.

Apresenta crescimento lento, atingindo 6 m³/ha/ano. Porém, o crescimento obtido em Campo Mourão - PR, em solo fértil, com incremento anual em altura e em diâmetro no oitavo ano, de 0,84 e 1,5 cm, respectivamente, desmistifica a versão, corrente no sul do Brasil, que a imbuia é a espécie nativa que cresce menos. O crescimento inicial obtido pela imbuia, neste caso, é superior ao de outras nativas produtoras de madeira de lei.

A madeira é uma das mais procuradas para confecção de mobiliário de luxo, principalmente pela sua beleza; muito utilizada também para construção civil como tacos, esquadrias, para obras expostas como dormentes e pontes. A árvore é bastante ornamental e pode ser usada com sucesso no paisagismo em geral.

A figura 2.6 mostra uma foto da madeira Pinus (*Pinus Eliotti*) e da Imbuia (*Ocotea porosa*).

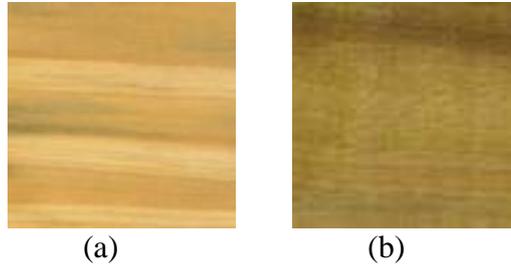


Figura 2.6: (a) Foto da madeira Pinus (*Pinus Eliotti*) (b) Foto da madeira Imbuia (*Ocotea Porosa*) (LAMEM – USP).

2.2.5 Composição química.

Em média, 40% do total de carbono existente em uma planta encontra-se na estrutura da celulose, sendo a quantidade desta dependente das características morfológicas de cada espécie. Na madeira, a celulose encontra-se associada a polioses e a lignina, sendo esta uma macromolécula formada por um sistema aromático composto de unidades de fenilpropano. As polioses também denominadas, hemiceluloses, são macromoléculas consideradas amorfas e em sua composição podem aparecer condensadas, em proporções variadas, as unidades de açúcar β -D-xilose, β -D-manose, β -D-glicose, α -L-arabinose, α -D-galactose, ácido β -D-glicurônico e ácido α -D-4,O-metilglicurônico (DAVID, 1994).

A tabela 2.1 apresenta a composição química das madeiras coníferas, folhosas e gramíneas. As madeiras são constituídas basicamente de celulose, hemicelulose, lignina e extrativos.

Tabela 2.1: Composição química aproximada dos constituintes de madeiras de coníferas (*softwoods*), folhosas (*hardwoods*) e gramíneas (MORAIS, 2005).

Componentes químicos	Composição (%)		
	Madeiras de Coníferas (<i>softwoods</i>)	Madeiras de Folhosas (<i>hardwoods</i>)	Gramíneas
Celulose	42 ± 2	45 ± 2	36 ± 5
Hemiceluloses	27 ± 2	30 ± 5	27 ± 3
Lignina	28 ± 3	20 ± 4	11 ± 3
Extrativos	3 ± 2	3 ± 2	26 ± 5

Valores de grau de polimerização da celulose encontram-se na faixa de 1000 a 15000, o que corresponde a massas molares de 162000 a 2430000 g/mol. Este parâmetro contribui fundamentalmente para as propriedades físico-químicas do material celulósico, quer como fibra, como filme ou em qualquer outra forma.

As cadeias de celulose formam ligações de hidrogênio intramoleculares (entre grupos hidroxila da mesma molécula) e intermoleculares (entre grupos hidroxila de cadeias adjacentes). O primeiro tipo de interação é responsável pela rigidez da cadeia e o segundo, pela formação da fibra vegetal, ou seja, as cadeias de celulose se agregam formando as microfibrilas, que, por sua vez, agregam-se formando as fibrilas que se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra. As fibras são constitui

A madeira seca contém em média, os elementos expressos em porcentagem (em peso) conforme mostra a tabela 2.2.

Tabela 2.2: Elementos que compõem a madeira seca (PFEIL, 1994).

Elemento	Porcentagem (%)
Carbono	50
Oxigênio	44
Hidrogênio	6

2.2.6 Estrutura e crescimento das madeiras.

As árvores produtoras de madeira de construção são do tipo exogênico, que crescem pela adição de camadas externas, sob a casca. A seção transversal de um tronco de árvore revela as seguintes camadas, de fora para dentro, mostradas na Figura 2.8.

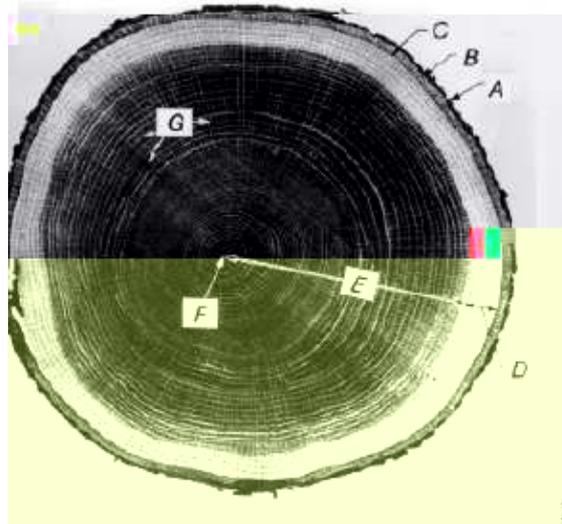


Figura 2.8: Seção transversal do tronco de uma árvore: (A) camada externa morta, (B) camada interna viva, (C) câmbio, (D) albúrnio, (E) cerne, (F) medula, e (G) raios medulares (Wood handbook, 1999).

A casca, proteção externa da árvore, formada por uma camada externa morta (A), de espessura variável com a idade e as espécies, e uma fina camada interna (B), de tecido vivo e

macio, que conduz o alimento preparado nas folhas p

2.2.7 Propriedades físicas das madeiras.

Conhecer as propriedades físicas da madeira é de grande importância porque estas propriedades podem influenciar significativamente no desempenho e resistência da madeira utilizada estruturalmente (SZÜCS et al, 2006). Entre as características físicas da madeira, cujo conhecimento é importante para sua utilização como material de construção, destacam-se:

2.2.7.1 Anisotropia da madeira.

Devido à orientação das células, a madeira é um material anisotrópico, apresentando três direções principais: longitudinal, radial e tangencial como mostra a figura 2.9. A diferença de propriedades entre as direções radial e tangencial raramente tem importância prática, bastando diferenciar as propriedades na direção das fibras principais (direção longitudinal) e na direção perpendicular às mesmas fibras.

A madeira é um material com excelente relação resistência/peso, que pode ser explicada pela eficiência estrutural das células fibrosas ocas, com seção arredondada ou retangular.

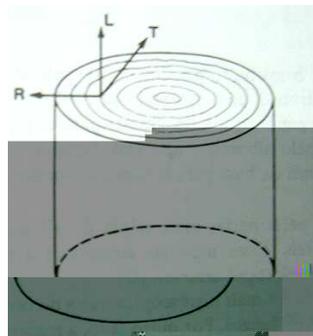


Figura 2.9: Principais direções da madeira

2.2.7.2 Umidade.

A umidade da madeira tem grande importância sobre as suas propriedades. O grau de umidade é obtido através da equação (2.1) mostrada abaixo.

$$w = \frac{m_u - m_s}{m_s}, \quad (2.1)$$

onde m_u é a massa da madeira úmida e m_s é a massa da madeira seca e w representa o grau de umidade.

A quantidade de água das madeiras verdes ou recém-cortadas varia muito com as espécies e com a estação do ano. A umidade de uma madeira recém cortada pode variar de 35% até 200% (*Ochroma pyramidale* pode atingir até 400%), variando de espécie para espécie (COSTA).

Quando a madeira é posta a secar, evapora-se inicialmente a água contida no interior dos canais, sendo que as suas paredes ainda permanecem saturadas. Este ponto corresponde ao grau de umidade de cerca de 30%. A madeira é denominada, então, meio seca. Continuando a secagem, a madeira atinge um ponto de equilíbrio com o ar, sendo, então, denominada seca ao ar. O grau de umidade desse ponto depende da umidade atmosférica, variando geralmente entre 10 e 20%.

2.2.7.3 Retração.

As madeiras sofrem retração ou inchamento com a variação da umidade entre 0% e o ponto de saturação das fibras (30%), sendo a variação aproximadamente linear. O fenômeno é mais importante na direção tangencial; para redução da umidade de 30% até 0%, a retração varia de 5% a 10% da dimensão verde, dependendo das espécies. A retração na direção radial é cerca da metade da direção tangencial. Na direção longitudinal, a retração é menos

pronunciada, valendo apenas 0,1% a 0,3% da dimensão verde, para secagem de 30% a 0%. A retração volumétrica é aproximadamente igual à soma das três retrações lineares ortogonais (PFEIL, 1994).

Um processo inverso também pode ocorrer, o inchamento, que se dá quando a madeira fica exposta a condições de alta umidade ao invés de perder água ela absorve, provocando um aumento nas dimensões das peças (SZÜCS et al, 2006). Portanto, em aplicações que requerem estabilidade dimensional, é importante a secagem e a impermeabilização da madeira.

2.2.7.4 Resistência da madeira ao fogo.

A madeira é considerada um material de baixa resistência ao fogo, porém, sendo bem dimensionada ela apresenta resistência ao fogo superior à de outros materiais estruturais.

Uma peça de madeira exposta ao fogo torna-se um combustível para a propagação das chamas, porém, após alguns minutos, uma camada mais externa da madeira se carboniza tornando-se um isolante térmico, que retém o calor, auxiliando, assim, na contenção do incêndio, evitando que toda a peça seja destruída. A proporção da madeira carbonizada com o tempo varia de acordo com a espécie e as condições de exposição ao fogo. Entre a porção carbonizada e a madeira encontra-se uma região intermediária afetada pelo fogo, mas, não carbonizada, porção esta que não deve ser levada em consideração na resistência.

Ao contrário, por exemplo, de uma estrutura metálica que é de reação não inflamável, mas que perde a sua resistência mecânica rapidamente (cerca de 10 minutos) quando em presença de temperaturas elevadas, ou seja, acima de 500°C (SZÜCS et al, 2006).

Isto tem levado o corpo de bombeiros de muitos países a preferirem as construções com estruturas de madeira, devido o seu comportamento perfeitamente previsível quando da ação

de um incêndio, ou seja, algumas normas prevêm uma propagação do fogo, em madeiras do tipo coníferas, da ordem de 0,7 mm/min.

É, portanto com base nas normas de comportamento da madeira ao fogo, já existentes em alguns países, que se pode prever, levando em consideração um maior ou menor risco de incêndio e a finalidade de ocupação da construção, uma espessura a mais nas dimensões da seção transversal da peça de madeira. Com isso, sabe-se que mesmo que a madeira venha a ser queimada em 2 cm, por exemplo, o núcleo restante é suficiente para continuar resistindo mecanicamente o tempo que se quiser estimar. Isto faz com que a madeira tenha comportamento perfeitamente previsível. As coníferas, por exemplo, queimam até 2 cm em 30 minutos e 3,5 cm em 60 minutos.

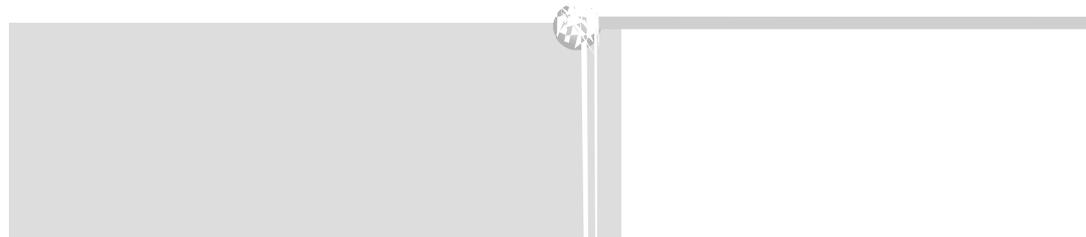
2.3 ÂNGULO DE CONTATO

O termo “superfície” é aplicado de modo usual para a área entre uma fase condensada (sólida ou líquida) e uma fase gasosa, enquanto que o termo interface é aplicado a áreas de sistemas envolvendo fases condensadas, tais como, sólido-sólido, sólido-líquido e líquido-líquido. Os átomos e as moléculas que estão na superfície e nas interfaces possuem energia e reatividade significativamente superiores àquelas do núcleo do material. Esta energia armazenada na interface é entendida como energia interfacial ou superficial. A tensão gerada nas moléculas da região interfacial (líquido-vapor), em virtude do desbalanceamento entre as forças de repulsão e atração, é denominada de tensão superficial.

A origem da tensão superficial de um líquido é a força de atração das moléculas que o compõe. Na ausência de outras forças, essa força atrativa entre as moléculas faz com que o líquido coalesça em forma de uma gota esférica. Uma superfície rica em ligações polares tem energia superficial maior que uma superfície com poucas dessas ligações (SANTOS, 2005).

Um líquido como água (polar) tende a se espalhar sobre uma superfície com alta energia superficial, e a formar pequenas gotas sobre uma superfície de baixa energia superficial. Assim, é necessária energia para superar a tensão superficial do líquido e essa energia vem da superfície na qual o líquido repousa, a energia superficial.

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um lugar onde as forças (atrativas e repulsivas) agindo em todas as direções estejam em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido, como pode ser observado na figura 2.10. Devido a isto as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial.



gota do líquido com uma tensão superficial conhecida e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, podendo variar de 0 a 180° (SÁ, 2006).

O ângulo de contato é específico para cada sistema e depende das interações entre as três interfaces (vapor/líquido - vapor/sólido - sólido/líquido). O conceito de ângulo de contato é ilustrado por uma pequena gota de líquido repousando sobre uma superfície plana, como mostra a figura 2.11. A gota está sujeita a um equilíbrio termodinâmico envolvendo as três fases (vapor-sólido-líquido) e sua forma depende das energias envolvidas no sistema.

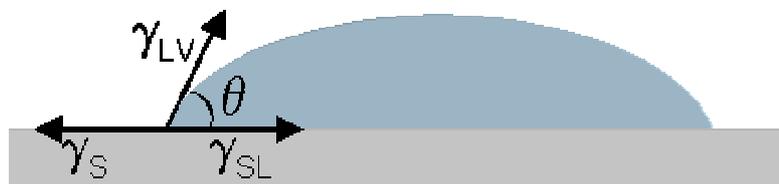


Figura 2.11: Esquema representativo das tensões superficiais e do ângulo de contato entre uma gota e uma superfície (SANTOS, 2005).

Na Figura 2.11, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido. A equação de Young, equação (2.2), relaciona essas energias – tensões superficiais – e o ângulo de contato da gota.

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.2)$$

O ângulo de contato depende da relação entre as forças adesivas, que fariam a gota se espalhar sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que querem contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima. Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, se forma um ângulo θ de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase de vapor.

O teste de molhabilidade é um método simples e de resultados significantes. Se $\theta < 90^\circ$, o líquido tem tendência a molhar a superfície e o oposto ocorre para $\theta > 90^\circ$, conforme mostra a figura 2.12. Portanto, quanto menor este ângulo, melhor será o molhamento. Deve-se notar que geralmente, superfícies com ângulos de contato maiores que 60° são caracterizadas como hidrofóbica (SANTOS, 2005).

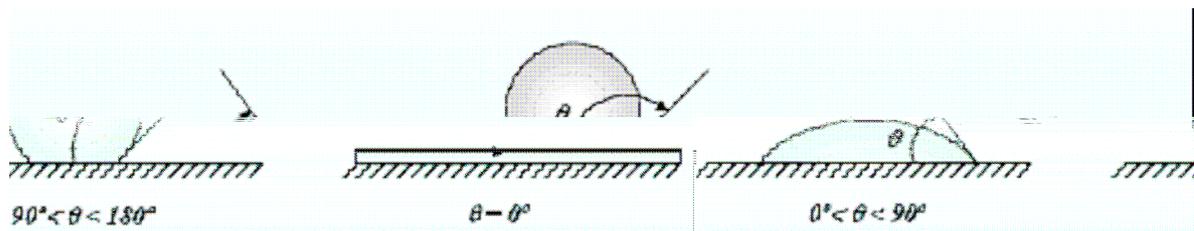


Figura 2.12: Ângulo formado entre a superfície sólida e a tangente da gota (MOORHEAD, 2003 apud SÁ, 2006).

A absorção de água e a energia de superfície da madeira é influenciada por diferentes parâmetros como (DE MEIJER, 2000):

- A preparação da superfície da madeira (aplainando, serrando, polindo, etc.),
- A duração do tratamento,
- A direção do crescimento,
- O tipo da madeira (árvores decíduas ou coníferas),
- Umidade da madeira e
- O tipo do fluido usado.

Ângulos de contato de líquidos em superfícies poliméricas são utilizados para determinar a molhabilidade desses sólidos a partir do cálculo de suas tensões superficiais sólido-vapor. Apesar da teoria ser baseada no equilíbrio de uma gota simétrica em uma superfície plana, horizontal, suave, homogênea e sólida, na prática é geralmente encontrada toda uma faixa experimentalmente acessível de ângulos de contato causando molhadura ou ângulo de contato de histerese (diferença entre o ângulo inicial e final no tempo). A razão é

que ângulos de contato de superfícies poliméricas não são influenciados apenas pelas tensões superficiais de acordo com a equação de Young, mas também por outros fenômenos como rugosidade, heterogeneidade química, orientação molecular e solubilidade parcial do polímero (no caso de misturas poliméricas); e todos esses efeitos devem ser levados em consideração quando a medida de ângulo de contato for realizada (SANTOS, 2005).

Sabe-se que medidas do ângulo de contato na madeira podem diferenciar nas superfícies radial ou tangencial, por isso deve-se realizar medidas do ângulo de contato em ambas as direções. Medidas de ângulo de contato devem ser feitas paralelamente e perpendicularmente aos grãos, porque líquidos não se espalham uniformemente através de todas as direções da madeira. O ângulo de contato deve ser medido no equilíbrio. Assume-se que o equilíbrio é atingido tão breve quanto a taxa de mudança do ângulo de contato torna-se constante. Todas as mudanças a uma taxa constante são assumidas como sendo devido a penetração na madeira por capilaridade (DE MEIJER, 2000).

2.4 GÁS NATURAL

Assim como o petróleo, o gás natural é o resultado da transformação de fósseis de antigos animais e plantas que existiram em nosso planeta na pré-história. O gás natural é constituído, em sua maior parte, de metano (CH_4), que é um hidrocarboneto extraído das profundezas do solo.

As Tabelas 2.3 e 2.4 apresentam, respectivamente, a composição média do gás usado no Brasil (natural da Bolívia) e suas propriedades físico-químicas.

Tabela 2.3 – Composição média em % do gás natural da Bolívia (COMGÁS, 2003).

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%

Tabela 2.4– Propriedades físico-químicas do gás natural da Bolívia (COMGÁS, 2003).

Propriedades	Valores
Poder Calorífico Superior (Kcal/Nm ³)	9,958
Poder Calorífico Inferior (Kcal/Nm ³)	8,993
Densidade Relativa (ar=1)	0,602
Massa Molecular Aparente (g/mol)	17,367
Relação Gás/Ar (m ³ /m ³)	1 / 9,96
Velocidade da Chama (cm/s)	49,400
Limite de Inflamabilidade Superior (% gás no ar)	14,900
Limite de Inflamabilidade Inferior (% gás no ar)	4,800

2.5 TRATAMENTO DE POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA

A seguir, apresenta-se uma revisão bibliográfica dos trabalhos realizados sobre polimerização por plasma com o intuito de melhor entender o processo, uma vez que a madeira pode ser entendida como um polímero complexo.

2.5.1 Polimerização por plasma.

Viana et al (2002) desenvolveram um trabalho cujo objetivo foi utilizar um projeto fatorial (do tipo seis variáveis independentes em dois níveis) e verificar quais das variáveis eram as mais importantes no processo de polimerização em plasma na obtenção de pré-tratamentos, para formar sistemas de pintura composto por polímero (obtido por tratamento

em plasma), camada de epóxi e camada de poliuretano sobre aço carbono com avaliação do desempenho do sistema por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Um pré-tratamento de revestimento bastante utilizado pela indústria automobilística é o de fosfatização que apresenta o inconveniente dos resíduos poluidores. 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 (VIANA, 2002).

THIRÉ et al (2004) recobriram filmes de amido termoplástico com uma fina camada protetora polimérica gerada por intermédio da tecnologia de plasma frio. Os monômeros 1-buteno e 1,3-butadieno foram utilizados para a polimerização por plasma. Os filmes recobertos apresentaram uma redução de até 80% na absorção de água e aumento do ângulo de contato em relação à água. Estes resultados indicaram uma redução significativa na natureza hidrofílica do material à base de amido após o recobrimento.

2.5.2 Polimerização por plasma na superfície da madeira.

A bibliografia sobre tratamento superficial de madeira por plasma ainda é muito escassa.

REHN (2003) realizou tratamento na superfície da madeira com descarga em barreira dielétrica em pressão atmosférica. Para evitar arcos na descarga, foram utilizadas duas lâminas de vidro quartzo entre os eletrodos paralelos, como barreira dielétrica conforme mostra a Figura 2.13.

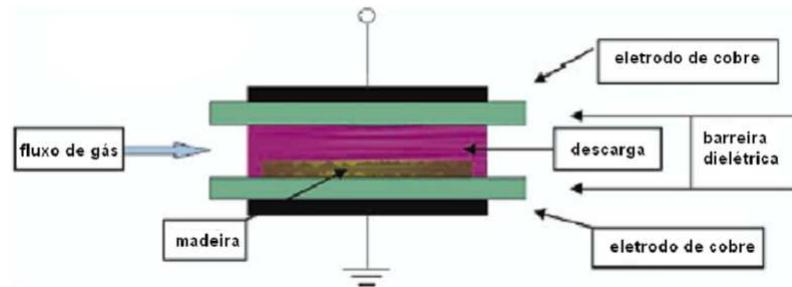


Figura 2.13 – Diagrama esquemático da descarga em barreira dielétrica (REHN, 2003).

Os experimentos mostram que a melhor hidrofília é obtida com descarga de plasma frio em ar a pressão atmosférica. Outros gases como o hélio, nitrogênio e argônio foram testados, também. A absorção da água na madeira pode ser aumentada até vinte e duas vezes após o tratamento de plasma com ar atmosférico durante vinte segundos. Porém, se o tratamento por plasma (um minuto) for feito em uma mistura de 20CH₄/80Ar, em pressão atmosférica, a absorção da água na madeira é trinta e duas vezes menor do que em seu estado natural. O tratamento a plasma pode, portanto, produzir superfícies hidrofóbicas ou hidrofílicas nas madeiras. Mas uma boa homogeneidade da descarga do gás é necessária para o tratamento a plasma da madeira. Usando o tratamento a plasma com uma mistura de argônio e metano (80Ar/20CH₄) durante um minuto, foram medidos valores de $155^\circ \pm 3^\circ$ para os ângulos de contato. Valores mais altos do ângulo de contato significa menor energia superficial e isto é típico de propriedades hidrofóbicas. Devido a alta pressão da descarga, o plasma produzido a partir de barreira dielétrica é mais efetivo do que a descarga a baixa pressão (REHN, 2003).

Outro método é através da exposição da superfície da madeira ao plasma frio em baixa pressão. A polimerização da madeira por plasma em gás a pressão de 27 Pa é descrito por Mahlberg et al. 1998 (apud REHN, 2003). Porém, o tratamento da madeira em condição de vácuo ainda não é utilizado para uso industrial. O tratamento de superfícies a baixas

temperaturas e próximo à pressão atmosférica é uma importante vantagem para aplicação em grande escala industrial.

Magalhães e Souza (2002) realizaram tratamento de polimerização na superfície de amostras de *Pinus caribaea hondurensis* por processo de plasma frio a baixa pressão (~100 Pa, inicial) durante quinze minutos. Os gases precursores usados foram etileno, acetileno, 1-buteno, e vapor do vinil acetato. Foram feitas medidas do ângulo de contato ao longo da veia da madeira e também no sentido transversal, sendo que a absorção de água foi maior no segundo caso. Os valores dos ângulos de contato mostraram ser dependentes do gás escolhido para o tratamento a plasma. O ângulo de contato na superfície da madeira foi diferente e dependente das direções das medidas. Os valores dos ângulos de contato encontrados foram maiores nas direções perpendiculares às veias da madeira e menores nas direções paralelas às veias. 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. Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que depois de a madeira ficar exposta ao plasma de 1-buteno, as morfologias de ambas as superfícies internas e externas da parede celular mudaram, tornando-se mais rugosa do que antes, como mostra a figura 2.14.

Embora o tratamento por plasma seja muito efetivo para mudar a natureza hidrofóbica da superfície da madeira, neste trabalho os autores observaram que ele não foi capaz de melhorar a impermeabilidade contra o vapor de água.

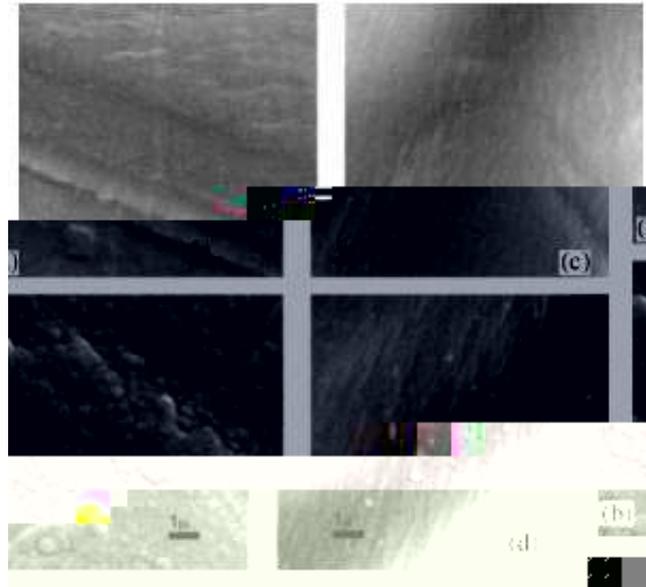


Figura 2.14 (a) Parede celular primária antes do tratamento; (b) parede celular primária exposta ao plasma; (c) camada antes do tratamento; (d) camada exposta ao plasma. Ampliação 10000X (MAGALHÃES, 2002).

2.5.3 Radicais ativos formados em plasma CH₄/Ar.

No presente trabalho usa-se plasma a partir de gás natural. Portanto, é importante estimar quais são as possíveis moléculas e radicais que se formam neste tipo de plasma. Isso pode ser feito através de um espectrômetro de massa, o qual quantifica quais os compostos (moléculas, íons, radicais) que se formam no meio gasoso.

CINELLI (1996) realizou medidas utilizando um espectrômetro de massa para identificar as espécies formadas em plasma de microondas (2,45GHz) Ar-CH₄ no regime de pós-descarga. Segundo o autor, os radicais hidrocarbonados predominantes em plasma de Ar-CH₄ em diversas diluições (CH₄ ≤ 5%) na região pós-descarga foram espécies do tipo C₂H_y, radical metil (CH₃), CH₂, CH e C (carbono atômico). O radical CH₂ tem uma constante de reação (k) elevada ($2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} < k < 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) (JAUBERTEAU, 1998) o que faz com que esse radical reaja facilmente com o metano e outras espécies presentes, polimerizando em

pós-descarga espécies mais estáveis do tipo C_2H_y (principalmente C_2H_4 , C_2H_2 e C_2H_6). Ainda segundo Cinelli observa-se que com o aumento da concentração de metano, o radical CH_2 é completamente destruído ao atingir 5% de metano formando as espécies mais estáveis citadas anteriormente.

Pode-se prever que com o contínuo aumento da concentração de metano, ocorra um aumento na formação desses radicais mais estáveis (C_2H_y), os quais provavelmente formam o polímero sobre a madeira.

ZHOU et al (2006), utilizou um espectrômetro de massa com analisador de íons em plasma RF (13,56 MHz) para identificar os íons formados em plasma Ar-CH₄, onde fixou-se a razão do fluxo CH₄/Ar (15/85). Os íons formados são: Ar^+ , ArH^+ , $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$, $C_2H_5^+$, CH_2^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , H^+ , H_2^+ e H_3^+ .

CAPÍTULO 3

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresenta-se o dispositivo experimental, a metodologia de preparação das amostras e limpeza do sistema, os métodos de medida dos parâmetros de polimerização, o procedimento para a polimerização das amostras e os métodos de análise das amostras tratadas.

Os parâmetros medidos durante o processo de polimerização são: tensão aplicada, corrente da descarga, temperatura da amostra e pressão do gás no reator.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Foram submetidas ao tratamento amostras das espécies pinus (*Pinus Elliotti*) e imbuia (*Ocotea Porosa*) de dimensões 2,0x2,0x2,0cm as quais foram doadas pela empresa Comércio de Madeiras Pitanga Ltda situada no município de São Bento do Sul – SC.

As amostras foram lixadas seqüencialmente com lixas de granulação 100 e 240. Em seguida fez-se uma limpeza nas amostras submetendo-as a um fluxo de gás CO₂ em alta velocidade.

As amostras são penduradas no porta-amostra com a finalidade de que todas as suas faces sejam tratadas. Para isso, fixou-se um parafuso na face superior de cada amostra.

3.2 PROCEDIMENTO DA PINTURA COMERCIAL

Apresenta-se aqui o procedimento da pintura comercial realizada em amostras de pinus e imbuia as quais são utilizadas no teste de absorção de água.

Aplicação de fundo PU (poliuretano), selador FL 6298 com diluente DN 4068 à 10% e estabilizador FL 6975 à 100%. A aplicação é feita à pistola em dia claro. Após um intervalo de 6h, a madeira é levemente lixada com lixa 320 para retirar o excesso de selador. Em seguida, aplica-se uma camada de verniz melamínico com diluente DN 4068 à 40% e estabilizador QC 4900 à 10%. A aplicação é feita à pistola em dia claro. Após um intervalo de 6h, a madeira é novamente lixada com lixa 320. Em seguida, repete-se o processo de aplicação do verniz.

3.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL

Para o tratamento das amostras foi utilizado o reator do Laboratório de Plasma do Departamento de Física da UDESC de Joinville. A figura 3.1 mostra esquematicamente o dispositivo experimental do reator. O aparato consiste de um reator (câmara de descarga), um sistema de vácuo, um sistema de alimentação de gás e uma fonte de alta tensão (alimentação elétrica).

O reator é um cilindro de aço inox medindo 30,0 cm de altura e 31,0 cm de diâmetro aproximadamente. Na parte lateral do reator existe uma janela para controle do plasma e no interior está o porta-amostra que funciona como catodo do sistema.

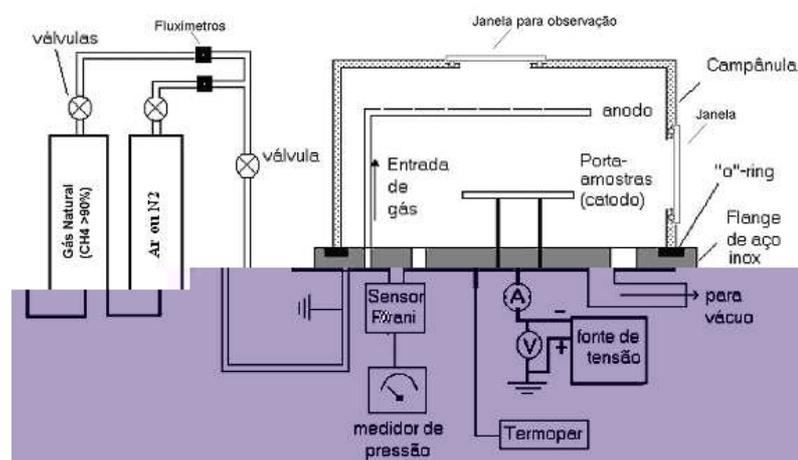


Figura 3.1: Esquema do reator a plasma para a polimerização de madeira.

3.3.1 Sistema de vácuo e medidas da pressão.

O sistema de vácuo constitui-se de uma bomba mecânica Edwards E2M5, ligada ao reator. Durante o processo de polimerização a pressão no reator é mantida no valor desejado regulando a abertura da válvula agulha que controla a passagem de gás para a bomba de vácuo. Durante a descarga é mantido um fluxo de gás com o objetivo da constante renovação do gás no reator, o que permite diminuir a concentração de impurezas e manter constante a concentração dos gases reativos.

Para o processo de limpeza, durante a retirada e introdução de uma amostra no reator, é feito vácuo até 1Pa (10^{-2} mbar).

3.3.2 A Alimentação catódica (fonte).

Diversos resultados experimentais mostram que a fonte gera instabilidade eletromagnética no processo, induzindo arcos voltaicos. Tanto a fonte de alimentação quanto o material em tratamento podem ser danificados na ocorrência de um arco intenso. Para a contenção de arcos normalmente utilizam-se fontes de tensão pulsada. Como solução alternativa, procura-se implementar uma fonte de alimentação com um sistema de controle capaz de atuar eficazmente na contenção dos arcos, minimizando seus efeitos.

Mezaroba et al (2006) desenvolveram o projeto de um conversor o qual foi utilizado na alimentação do reator de plasma utilizado para a polimerização das amostras. Consiste em um conversor CC-CC isolado, alimentado a partir da rede elétrica monofásica utilizando um conversor CA-CC, com um sistema permanente de controle de corrente e tensão de saída visando a eliminação de arcos voltaicos e utilizando uma técnica de comutação suave para reduzir as perdas de comutação.

As principais características do conversor são: isolamento em alta frequência, resultando em transformadores menores e comutação suave, diminuindo as perdas de comutação. Para a obtenção da alta tensão necessária para o plasma, são utilizados secundários em série. Apresenta ainda controladores de tensão e corrente independentes, para a contenção de arcos voltaicos e flexibilidade de utilização.

3.3.3 Medidas de temperatura.

A medida da temperatura da amostra é feita através de um termopar cromel-alumel e um voltímetro para leitura. O termopar é embutido pela lateral do reator e colocado em uma amostra teste padrão.

3.3.4 Porta amostra.

Na figura 3.2 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. As amostras de madeira são colocadas em seu interior, sendo que o plasma gerado no interior da gaiola produz as espécies reativas que formarão o polímero sobre a superfície da madeira.

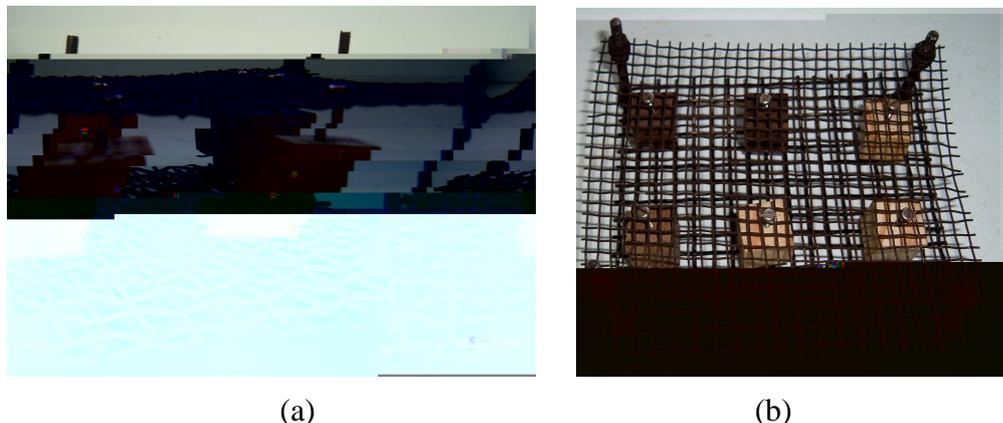


Figura 3.2 – Porta amostras para polimerização de madeira (a) visão lateral (b) visão superior.

3.4 PRODEDIMENTO DA POLIMERIZAÇÃO A PLASMA.

O procedimento para o tratamento superficial das amostras, através da polimerização a plasma, pode ser resumido nos seguintes passos:

- Obtenção da mistura desejada (gás natural + argônio).
- Regulagem da pressão do gás no reator.
- Aplicação de tensão e corrente entre o anodo e o catodo.
- Obtenção da temperatura de polimerização.
- Tempo de polimerização das amostras.
- Resfriamento das amostras.

Após a preparação, descrita na seção 3.1, as amostras foram confinadas no porta-amostras para que todas as suas faces ficassem expostas à região de pós-descarga do plasma. Antes de iniciar a descarga fez-se vácuo inicial no reator da ordem de 1,0Pa (0,2mbar) a temperatura ambiente.

Em seguida, faz-se a mistura gasosa desejada (GN+Ar) no reservatório de gás e, controlando-se a válvula de entrada de gás do reator, regula-se a pressão no interior do reator.

Aplica-se então, gradativamente, a tensão e a corrente simultaneamente entre o catodo e o anodo até atingir-se o regime de descarga luminescente anormal. A partir daí, a cada incremento de tensão (~ 20V) aguarda-se um intervalo de tempo (~ 1min.) para que a descarga e a temperatura da amostra se estabilizem. Este processo continua até se atingir a temperatura desejada. O tempo necessário para se atingir a temperatura de processo é de 10 a 20 min, não sendo computado como tempo de polimerização.

Atingida a temperatura desejada, a descarga permanece estável, necessitando, eventualmente, de pequenos ajustes na tensão do catodo e no fluxo do gás para manter a

amostra na temperatura e pressão desejadas. No final da polimerização a tensão entre o anodo e o catodo é removida e a amostra fica no reator sob vácuo de 1Pa (10^{-2} mbar), durante meia hora, para resfriamento até atingir uma temperatura próxima da temperatura ambiente.

A figura 3.3 ilustra amostras expostas ao plasma de gás natural na região de pós-descarga do plasma. O plasma está concentrado na região externa do porta amostras, sendo que a região interna da gaiola, onde estão as amostras, está em regime de pós-descarga do plasma.



Figura 3.3: Ilustração de amostras de madeira sendo tratadas em uma descarga luminescente em gás natural (plasma de gás natural). A maior intensidade de luz visível emitida por este tipo de plasma é na região do violeta.

3.5 PARÂMETROS DE ESTUDO

Os parâmetros de tratamento usados como variáveis de processo são a mistura do gás e o tempo de tratamento, conforme mostra a tabela 3.1. Para cada mistura gasosa foram tratadas amostras com diferentes tempos de polimerização (1,0h e 2,0h). Em cada série foram tratadas três amostras de cada espécie de madeira totalizando em seis amostras por série.

Tabela 3.1 – Parâmetros de tratamento

Tempo	Concentração GN/Ar (na atmosfera do plasma)					
1,0 h	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
2,0 h						

A tabela 3.2 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 3.2 – Variação dos Parâmetros de tratamento

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

As amostras de pinus tratadas por plasma apresentaram uma perda de 6,1% em relação a sua massa inicial, enquanto para as amostras de imbuia esse valor foi de 6,5%.

3.6 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POLIMERIZADAS

Após o processo de polimerização, amostras tratadas e não tratadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), energia dispersiva de raios-x (EDX), difratometria de raios x (DRX), medida do ângulo de contato e teste de absorção de água. Abaixo, descreve-se o procedimento adotado para as medições e caracterizações das amostras tratadas e não tratadas.

3.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura do Laboratório de Materiais da Udesc/Joinville com o objetivo de avaliar e comparar as morfologias antes e após o tratamento das amostras, medir a espessura da camada formada na superfície das amostras e através do EDX para identificar a composição química da superfície das amostras analisadas. As amostras foram fraturadas após serem resfriadas em nitrogênio

líquido para possibilitar a análise do perfil da camada formada. Todas as amostras foram metalizadas com uma camada de ouro de 15nm em metalizador Baltec SCD 050 para assim serem analisadas no microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 940 à 10kV.

São obtidas micrografias da superfície tratada bem como da região fraturada (direção perpendicular e paralela às fibras da madeira). No segundo caso, pode-se estimar a espessura da camada formada bem como analisar se a camada é uniforme ao longo de toda a superfície da amostra.

3.6.2 Difratomia de raios x (DRX).

Ensaio de raios x são obtidos através do difratômetro de raios x Shimadzu XRD – 6000 do Laboratório de Materiais da Udesc/Joinville com o objetivo de verificar mudanças nos difratogramas entre amostras não tratadas e tratadas.

3.6.3 Ângulo de contato.

Medidas do ângulo de contato são realizadas através do goniômetro de ângulo de contato NRL A-100 do Laboratório de Análise de Materiais Poliméricos do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP. A figura 3.4 mostra o goniômetro utilizado para a determinação do ângulo de contato das amostras tratadas e não tratadas.



Figura 3.4: Goniômetro para medida do ângulo de contato.

O goniômetro NRL, com sistema de análise de imagens, permite obter medidas de ângulo de contato de superfícies automaticamente. O sistema de análise de imagens está acoplado a um computador. O software utilizado para as medidas foi o RHI 2001 Imaging Software que realiza análise matemática avançada do perfil da gota usando um polinômio de quinto grau. Essa análise assegura medidas de ângulo de contato na faixa entre 1 a 179 graus com incerteza de medida de 1/2 grau.

Para a realização das medidas utiliza-se água deionizada sendo que o volume da gota formada sobre a superfície da amostra é de cinco micro litros.

3.6.4 Absorção de água.

Amostras tratadas e não-tratadas são inicialmente pesadas em uma balança de precisão (mg) e em seguida são parcialmente submersas em um recipiente contendo água deionizada, onde a temperatura é mantida constante em 25 °C e o pH da água ficou em 7,0. O tempo de ensaio foi de 5 a 30 dias (KOWALSKI, 2001). Durante esse período, as massas das amostras são medidas periodicamente para determinar o aumento de sua massa devido à absorção de água. O grau de umidade é obtido pela razão entre a massa da madeira úmida pela massa da madeira seca. A figura 3.5 mostra o esquema do suporte utilizado para o teste de absorção de água das amostras.

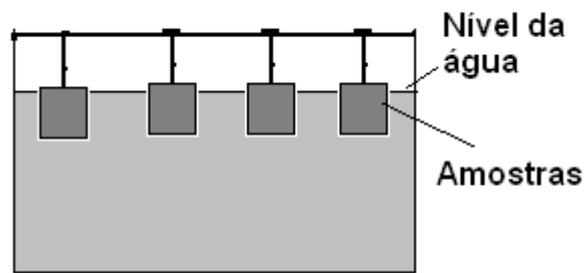


Figura 3.5: Esquema do suporte para o teste de absorção de água. A temperatura foi mantida em 25°C e o pH manteve-se em 7,0.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos das caracterizações realizadas em amostras que não receberam tratamento, amostras que foram tratadas a plasma e amostras pintadas comercialmente.

4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram selecionadas algumas micrografias de amostras não tratadas e de amostras tratadas em plasma com diferentes composições de atmosfera. A figura 4.1 apresenta micrografias da superfície lixada de uma amostra de pinus não tratada com aumentos de 50x, 100x e 1000x. A figura 4.1 (a) apresenta uma visão geral da superfície de uma amostra de pinus sem tratamento, onde se destaca um poro existente na amostra, com diâmetro da ordem de 30 μ m (retângulo tracejado). Na figura 4.1 (b) apresenta-se uma amplificação deste poro que é natural da estrutura da madeira. Esta estrutura porosa a torna higroscópica.

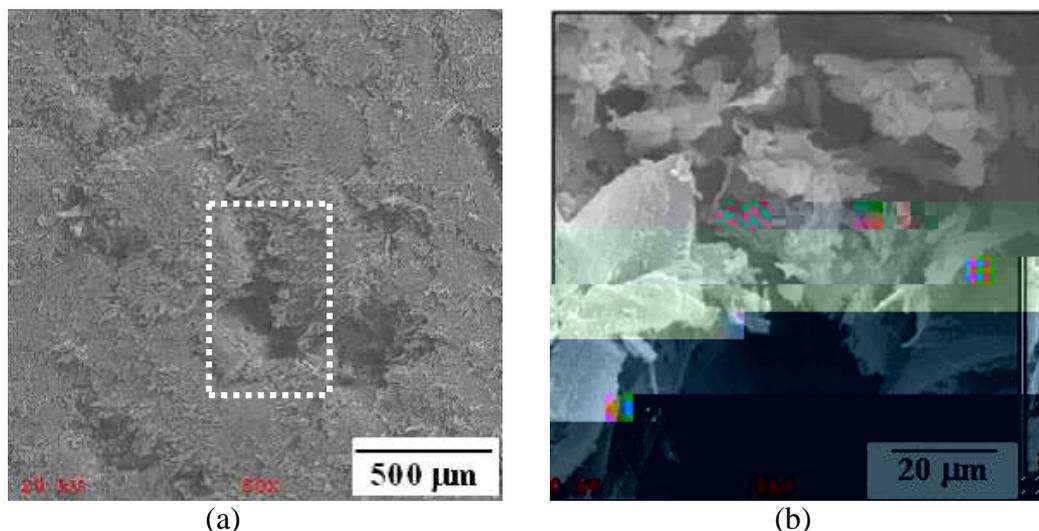


Figura 4.1: Amostra de pinus não tratada (a) 50X (b) 1000X. Destaca-se um poro da ordem de 30 μ m que liga a superfície ao interior da amostra.

Nas figuras 4.2 apresentam-se micrografias de uma amostra de pinus tratada em plasma com atmosfera 40GN/60Ar durante 2h. Na figura 4.2(a) tem-se uma visão geral da superfície tratada e na figura (b) 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.

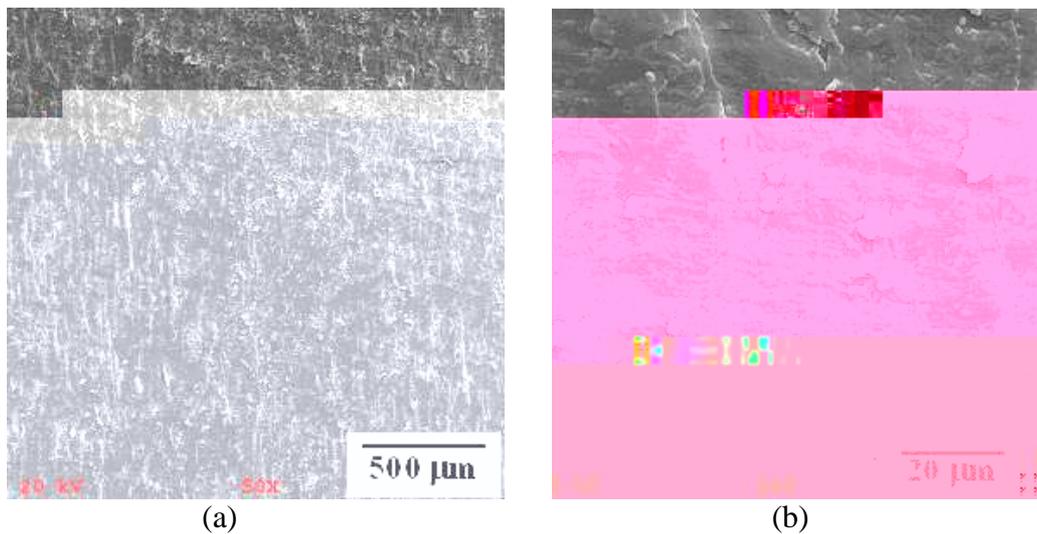


Figura 4.2: Superfície de uma amostra de pinus tratada 40GN/60Ar (a) 50X (b) 1000X.

Nas figuras 4.3 são apresentadas micrografias da mesma amostra mostrando a seção transversal à superfície tratada (superfície lascada) a fim de que se possa visualizar e estimar a espessura da camada formada na superfície da amostra. Na figura 4.3(a) a camada formada está perpendicular às fibras da madeira e na figura 4.3(b) a camada está paralela às fibras.

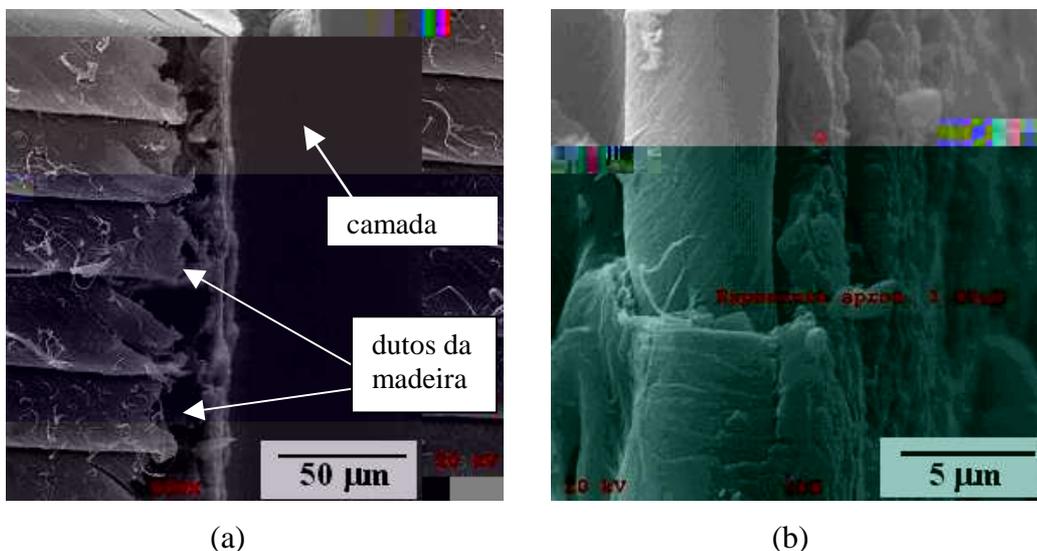


Figura 4.3: Seção transversal à superfície tratada (40GN/60Ar) de uma amostra de pinus (a) direção perpendicular às fibras 500X (b) direção paralela às fibras 5000X.

As figuras 4.4 apresentam micrografias da superfície lixada de uma amostra de imbuia não tratada com aumentos de 50x, 100x e 1000x. A figura 4.4(a) apresenta uma visão geral da superfície sem tratamento, onde destaca-se um poro existente na amostra da ordem de 30 μ m (retângulo tracejado) e na figura 4.4 (b) apresenta-se uma ampliação deste poro.

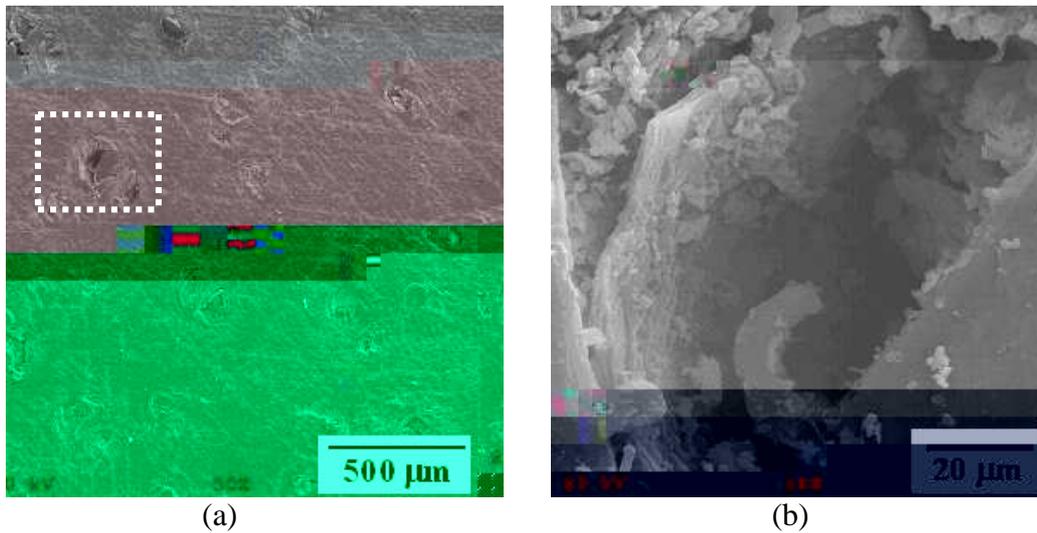


Figura 4.4: Amostra de imbuia não tratada (a) 50X (b) 1000X.

Nas figuras 4.5 apresentam-se micrografias de uma amostra de imbuia tratada em plasma com atmosfera 40GN/60Ar e tempo de tratamento de 2h. Na figura 4.5(a) tem-se uma visão geral da superfície tratada e na figura 4.5(b) essa região é ampliada. Pode-se notar que os poros existentes na amostra sem tratamento foram praticamente recobertos após o tratamento a plasma.

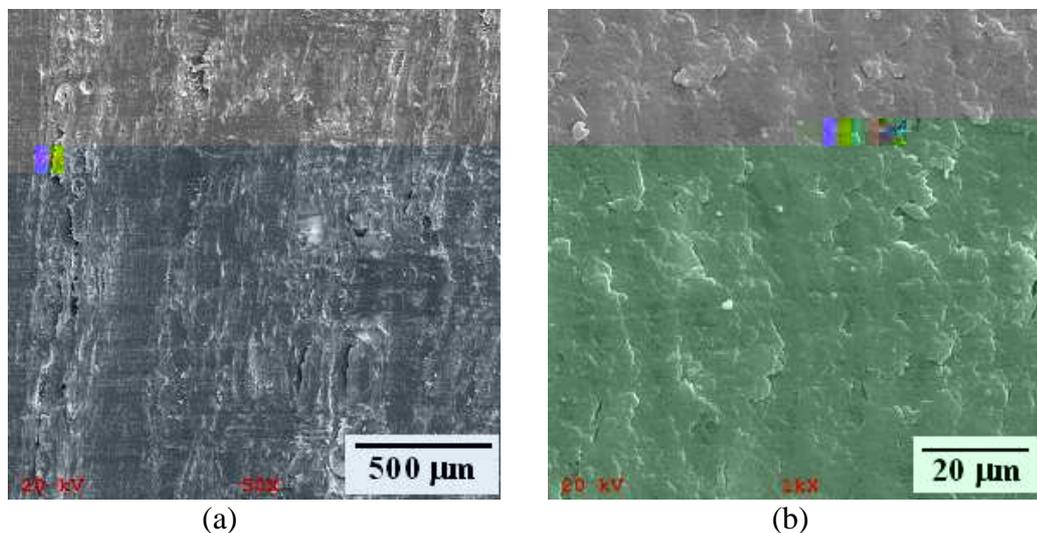


Figura 4.5: Amostra de imbuia tratada 40GN/60Ar (a) 50X (b) 1000X.

Micrografias da mesma amostra são apresentadas nas figuras 4.6 (imbuia tratada em plasma com atmosfera 40GN/60Ar) mostrando a seção transversal à superfície tratada (superfície lascada). Na figura 4.6(a) a camada formada está perpendicular às fibras da madeira e na figura 4.6(b) a camada está paralela às fibras sendo que a amostra está em perfil.

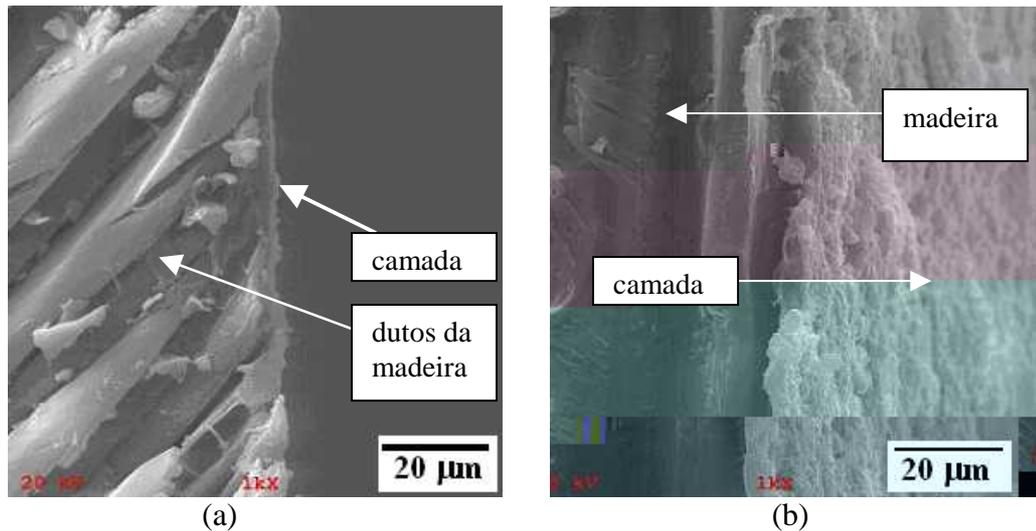


Figura 4.6: Seção transversal à superfície tratada (40GN/60Ar) de uma amostra de imbuia (a) direção perpendicular às fibras, 1000X; (b) direção paralela às fibras, 1000X.

O polímero obtido na superfície da madeira é transparente sendo que a espessura da camada formada na superfície das amostras foi medida para algumas amostras onde encontrou-se o valor de $2,0\mu\text{m}$ aproximadamente. Esse valor não é uniforme ao longo da amostra, sendo que em alguns locais foram medidos valores menores (da ordem de nanômetros). Em algumas amostras não foi possível estimar a espessura da camada devido ao fato de a região lascada estar muito mascarada.

4.2 RESULTADOS DA ANÁLISE QUÍMICAS VIA EDX.

A análise via EDX permite identificar os elementos químicos que compõem a superfície a ser analisada. Entretanto, elementos leves como o hidrogênio, não podem ser detectados por esta técnica.

A figura 4.7 apresenta o resultado da análise química de uma amostra de pinus não tratada. Observa-se que o pico do carbono aparece com maior intensidade seguido do pico de oxigênio. A amostra não tratada apresenta também pequenas quantidades de sódio, potássio e cloro. O pico central da figura 4.7 é do elemento ouro, o qual foi utilizado para recobrir as amostras antes da análise via MEV.

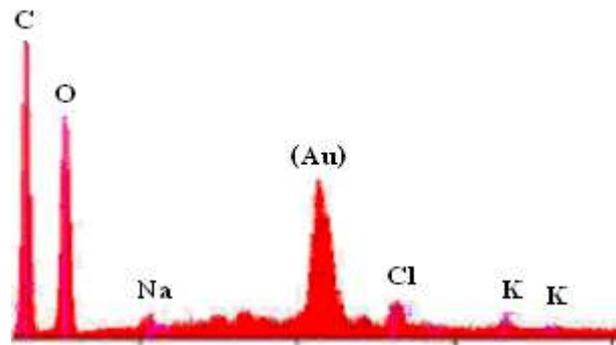


Figura 4.7: Análise química de uma amostra de pinus não tratada.

As figuras 4.8 (a) e (b) apresentam o resultado da análise química de amostras de pinus tratada em plasma com atmosferas de 20GN/80Ar e 40GN/60Ar, respectivamente. A pequena quantidade dos elementos sódio, potássio e cloro existentes na superfície da amostra sem tratamento não foram encontrados para as amostras tratadas com 20GN/80Ar e 40GN/60Ar, bem como para todas as amostras tratadas com diferentes composições do plasma. Assim, o polímero obtido na superfície das amostras, após o tratamento a plasma, tem em sua composição química os elementos oxigênio e carbono. Além destes elementos deve haver hidrogênio, o qual não pode ser detectado por esta técnica (EDX).

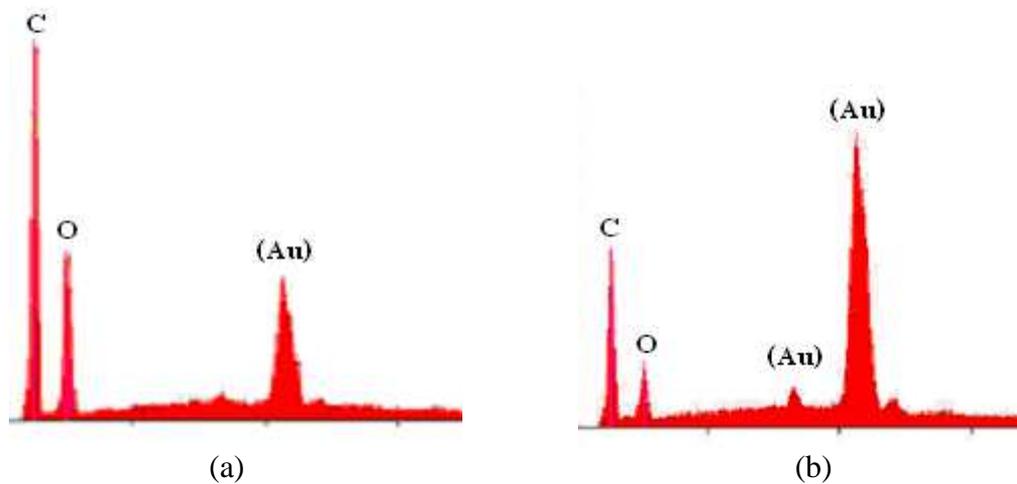


Figura 4.8: Análise química de uma amostra de pinus tratada com (a) 20GN/80Ar (b) 40GN/60Ar.

Na figura 4.9 apresenta-se o resultado da análise química de uma amostra de imbuia não tratada. O pico de maior intensidade para a amostra de imbuia não tratada é o do carbono seguido do pico de oxigênio. Apresenta também pequenas quantidades de sódio, cloro e potássio.

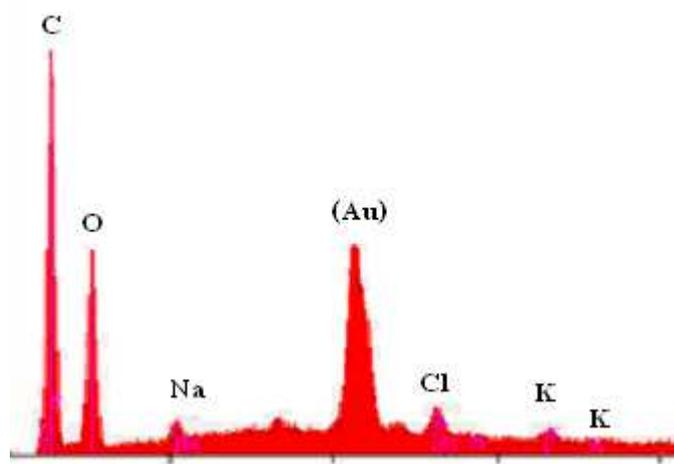


Figura 4.9: Análise química de uma amostra de imbuia não tratada.

As figuras 4.10 (a) e (b) apresentam o resultado da análise química de uma amostra de imbuia tratada com 20GN/80Ar e 40GN/60Ar, respectivamente.

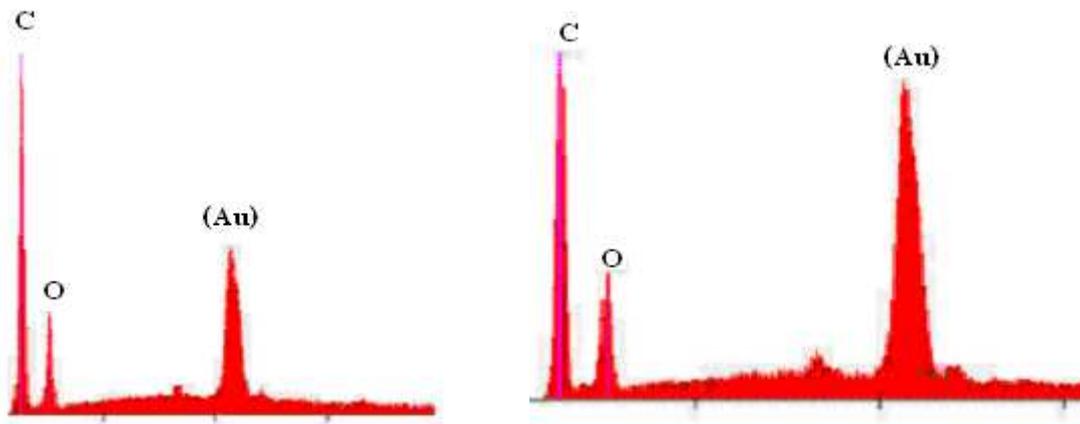


Figura 4.10: Análise química de uma amostra de imbuia tratada (a) 20GN/80Ar (b) 40GN/60Ar.

Os elementos sódio, potássio e cloro existentes na superfície da amostra não tratada não foram detectados na superfície das amostras de imbuia tratadas com 20GN/80Ar e 40GN/60Ar, bem como para todas as amostras tratadas com diferentes composições do plasma. O polímero obtido após o tratamento a plasma é composto pelos elementos carbono e oxigênio (mais hidrogênio), assim como para as amostras de pinus.

4.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A figura 4.11 mostra o gráfico obtido por difração de raios x (DRX) para uma amostra de pinus sem tratamento e outra tratada com 40GN/60Ar. Nenhuma mudança é observada entre o difratograma da amostra tratada e não tratada. Nas amostras de imbuia houve pequena mudança nas intensidades dos picos, onde a amostra tratada com 40GN/60Ar apresentou picos um pouco mais intensos que os picos da amostra sem tratamento, o que pode ser constatado pela figura 4.12.

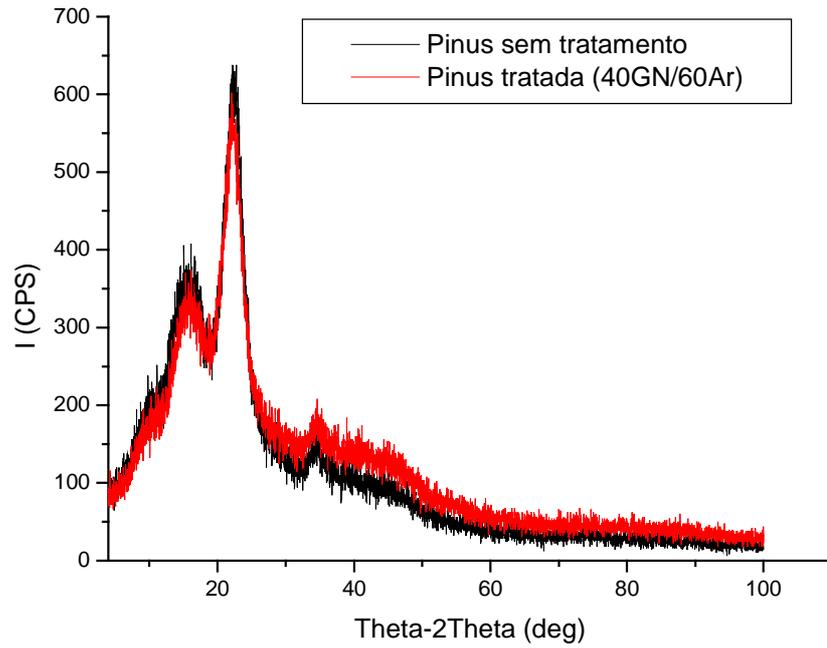


Figura 4.11: Difratoograma de raios x de amostras de pinus sem tratamento e tratada com 40GN/60Ar.

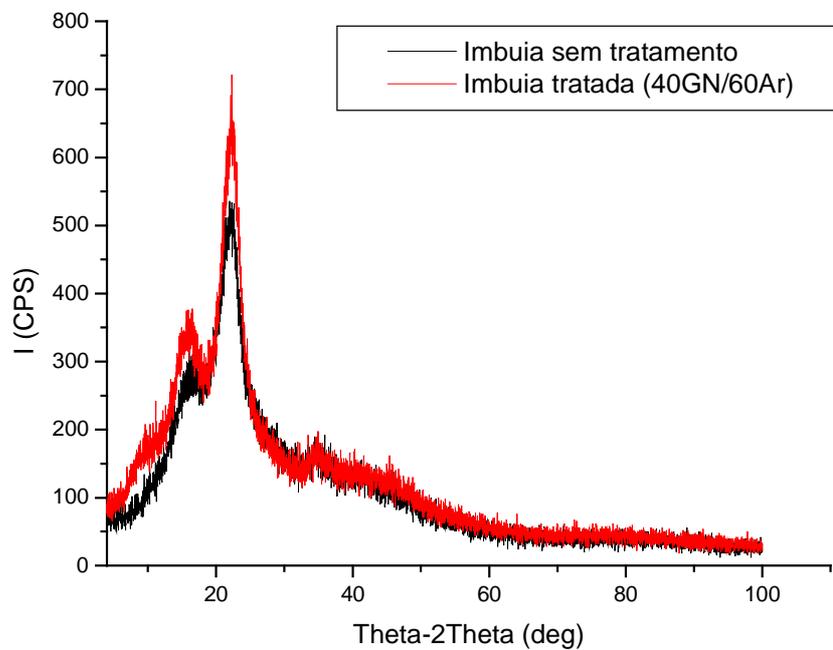


Figura 4.12: Difratoograma de raios x para amostras de imbuia sem tratamento e tratada com 40GN/60Ar.

4.4 MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO.

Foram realizadas seis medidas para o ângulo de contato na face inferior e na face lateral de amostras de imbuia e pinus com tempo de tratamento de 1h e 2h. Nas amostras sem tratamento a gota se espalhou instantaneamente sobre a superfície da amostra, desse modo, elas apresentam ângulo de contato igual a zero. Portanto, as superfícies das amostras sem tratamento são consideradas hidrofílicas. A figura 4.13 representa uma amostra indicando as superfícies laterais, superior e inferior.

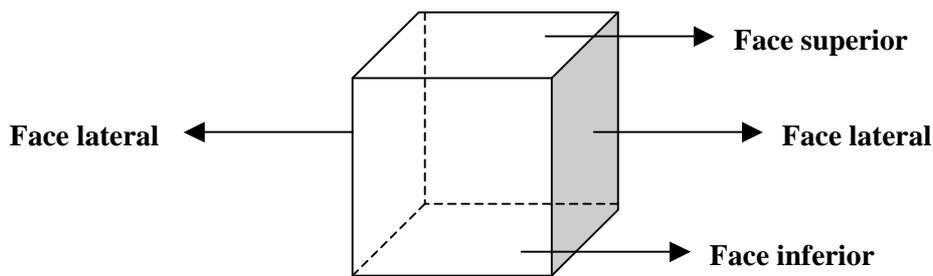


Figura 4.13: Esquema de uma amostra mostrando as superfícies superior e inferior (superfícies perpendiculares aos dutos da madeira) e superfícies laterais (paralelas aos dutos da madeira).

Os valores dos ângulos de contato medidos na face inferior e na face lateral de amostras de imbuia tratadas com diferentes concentrações de GN-Ar, com tempo de tratamento de 1h, são apresentadas nas tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

Tabela 4.1 – Ângulo de contato na superfície inferior de amostras de imbuia – 1h de tratamento.

Porcentagem de gás reativo no plasma (%)	Medidas (°)						Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6		
10 GN / 90 Ar	90,0	92,0	92,0	90,0	85,5	87,0	89,4	2,7
20 GN / 80 Ar	62,5	58,0	74,0	71,0	67,0	69,0	66,9	5,8
40 GN / 60 Ar	89,5	89,0	87,0	78,0	91,0	90,5	87,5	4,9
60 GN / 40 Ar	89,0	89,0	86,0	88,0	84,0	83,5	86,6	2,5
80 GN / 20 Ar	96,0	95,0	92,0	95,5	91,5	93,0	93,8	1,9

Tabela 4.2 – Ângulo de contato na superfície lateral de amostras de imbuia – 1h de tratamento.

Porcentagem de gás reativo no plasma (%)	Medidas (°)						Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6		
10 GN / 90 Ar	91,0	85,0	88,0	91,5	77,0	77,5	85,0	6,4
20 GN / 80 Ar	72,0	75,0	69,0	63,5	81,0	76,5	72,8	6,1
40 GN / 60 Ar	90,5	91,0	90,0	91,0	92,0	91,0	90,9	0,7
60 GN / 40 Ar	84,5	80,0	84,0	84,0	89,5	86,0	84,7	3,1
80 GN / 20 Ar	89,0	91,0	90,5	91,0	96,0	92,0	91,6	2,4

Os valores dos ângulos de contato medidos na face inferior e na face lateral de amostras de imbuia tratadas por 2h são apresentadas nas tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

Tabela 4.3: Ângulo de contato na superfície inferior de amostras de imbuia – 2h de tratamento.

Porcentagem de gás reativo no plasma (%)	Medidas (°)						Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6		
10 GN / 90 Ar	95,0	96,0	96,0	96,0	95,0	95,0	95,5	0,5
20 GN / 80 Ar	90,0	92,0	94,0	95,5	94,0	96,0	93,6	2,2
40 GN / 60 Ar	91,0	90,0	90,5	92,5	91,5	88,0	90,6	1,5
60 GN / 40 Ar	92,5	94,0	97,0	96,0	95,0	93,0	94,6	1,7
80 GN / 20 Ar	96,0	98,0	97,0	98,0	96,0	96,0	96,8	1,0

Tabela 4.4: Ângulo de contato na superfície lateral de amostras de imbuia – 2h de tratamento.

Porcentagem de gás reativo no plasma (%)	Medidas (°)						Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6		
10 GN / 90 Ar	91,0	91,5	89,0	89,5	84,0	84,0	88,2	3,4
20 GN / 80 Ar	89,5	90,0	88,5	89,0	90,0	88,0	89,2	0,8
40 GN / 60 Ar	94,0	91,0	90,0	89,0	92,5	92,0	91,4	1,8
60 GN / 40 Ar	94,5	96,0	96,0	94,0	96,0	95,0	95,3	0,9
80 GN / 20 Ar	96,0	95,0	96,0	96,0	95,5	94,0	95,4	0,8

Como mencionado na seção 2.5, as superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que 60° são caracterizadas como hidrofóbicas. Assim, pela análise das tabelas 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 todas as superfícies de amostras de imbuia tratadas por 1h e 2h analisadas tornaram-se hidrofóbicas. Os melhores resultados obtidos para as amostras de imbuia foram das amostras tratadas por 2h com 60GN/40Ar e 80GN/20Ar.

Os valores dos ângulos de contato medidos na face inferior e na face lateral de amostras de pinus tratadas, com tempo de tratamento de 1h são apresentadas nas tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente.

Tabela 4.5: Ângulo de contato na superfície inferior de amostras de pinus – 1h de tratamento.

Porcentagem de gás reativo no plasma (%)	Medidas ($^\circ$)						Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6		
10 GN / 90 Ar	65,0	61,0	75,5	68,0	62,5	64,0	66,0	5,2
20 GN / 80 Ar	64,0	59,0	55,0	54,0	87,0	85,0	67,3	14,9
40 GN / 60 Ar	90,5	92,0	96,0	95,0	96,0	95,5	94,2	2,3
60 GN / 40 Ar	92,0	93,0	95,0	99,0	93,0	93,5	94,3	2,5
80 GN / 20 Ar	94,0	93,5	91,0	88,0	95,0	94,5	92,7	2,7

Tabela 4.6: Ângulo de contato na superfície lateral de amostras de pinus – 1h de tratamento.

Porcentagem de gás reativo no plasma (%)	Medidas ($^\circ$)						Média	Desvio Padrão
	1	2	3	4	5	6		
10 GN / 90 Ar	68,0	66,0	66,0	76,0	78,0	72,0	71,0	5,2
20 GN / 80 Ar	79,0	69,0	87,0	78,0	90,0	78,5	80,3	7,4
40 GN / 60 Ar	93,0	95,0	92,5	91,0	94,0	92,0	92,9	1,4
60 GN / 40 Ar	88,5	87,0	84,0	86,5	99,0	99,0	90,7	6,6
80 GN / 20 Ar	91,0	88,0	86,0	84,0	94,0	95,0	89,7	4,4

Os valores dos ângulos de contato medidos na face inferior e na face lateral de amostras tratadas de pinus por 2h são apresentadas nas tabelas 4.7 e 4.8, respectivamente.

Tabela 4.7: Ângulo de contato na superfície inferior 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	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 4.8: 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

Dentre as amostras de pinus analisadas, as amostras tratadas com 60GN/40Ar e 80GN/20Ar obtiveram os melhores resultados. Assim como para as amostras de imbuia, todas as superfícies das amostras de pinus tratadas por 1h e 2h analisadas tornaram-se hidrofóbicas.

4.5 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Nesta seção apresentam-se os gráficos de grau de umidade das amostras de pinus e imbuia em função do tempo em que ficaram submersas em água à 25,0°C e PH=7,0. O grau de umidade é dado pela relação $w = \frac{m_u - m_s}{m_s}$ onde m_u é a massa da madeira úmida e m_s é a massa da madeira seca. Os resultados são comparados com aqueles de amostras não tratadas e com amostras pintadas comercialmente, conforme descrição na seção 3.2.

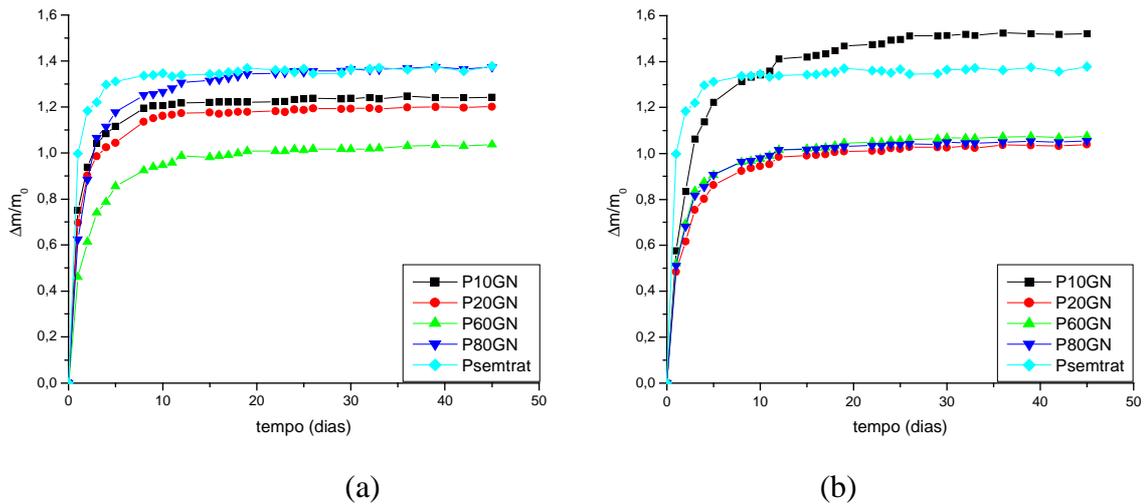
A tabela 4.9 apresenta uma explicação das legendas utilizadas nos gráficos de absorção de água.

Tabela 4.9: Significados das legendas das amostras nos gráficos de absorção de água.

Legenda	Significado
Psemtrat	Amostra de pinus sem tratamento a plasma que não foi secada a vácuo.
Psemtratsec	Amostra de pinus sem tratamento a plasma e secada a vácuo.
Ppint	Amostra de pinus pintada comercialmente.
Ppintsec	Amostra de pinus secada a vácuo e pintada comercialmente.
Isemtrat	Amostra de imbuia sem tratamento a plasma que não foi secada a vácuo.
Isemtratsec	Amostra de imbuia sem tratamento a plasma e secada a vácuo.
Ipint	Amostra de imbuia pintada comercialmente.
Ipintsec	Amostra de imbuia secada a vácuo e pintada comercialmente.

4.5.1 Grau de umidade para as amostras de pinus.

A figura 4.14 mostra o grau de umidade em relação ao tempo de submersão para amostras tratadas com diferentes concentrações da mistura gasosa do plasma (GN/Ar) para 1,0h de tratamento (a) e 2,0h de tratamento (b). Uma amostra não tratada também foi avaliada para comparação com as demais amostras que receberam o tratamento a plasma.



Figuras 4.14: Variação do grau de umidade em amostras de pinus versus o tempo de submersão (a) tratamento de 1,0h (b) tratamento de 2,0h.

Das amostras com 1,0 h de tratamento (Fig. 4.14a), verifica-se que a amostra tratada com 60% de GN absorveu menos quantidade de água apresentando assim, o melhor resultado. Já a amostra tratada com 80% de GN absorveu maior quantidade de água comparada com as outras composições. Isso pode ser devido ao fato de que o polímero formado através do tratamento a plasma não recobre toda a porosidade natural da madeira.

Para o tratamento de 2,0h (Fig. 4.14b) as amostras tratadas com 20%, 60% e 80% de GN absorveram praticamente a mesma quantidade de água sendo que a amostra tratada com 10% de GN absorveu uma quantidade de água superior à amostra não tratada. Novamente a hipótese mais provável é que a superfície da madeira tratada ainda apresenta porosidade aberta, como se pode verificar nas micrografias apresentadas na figura 4.15.

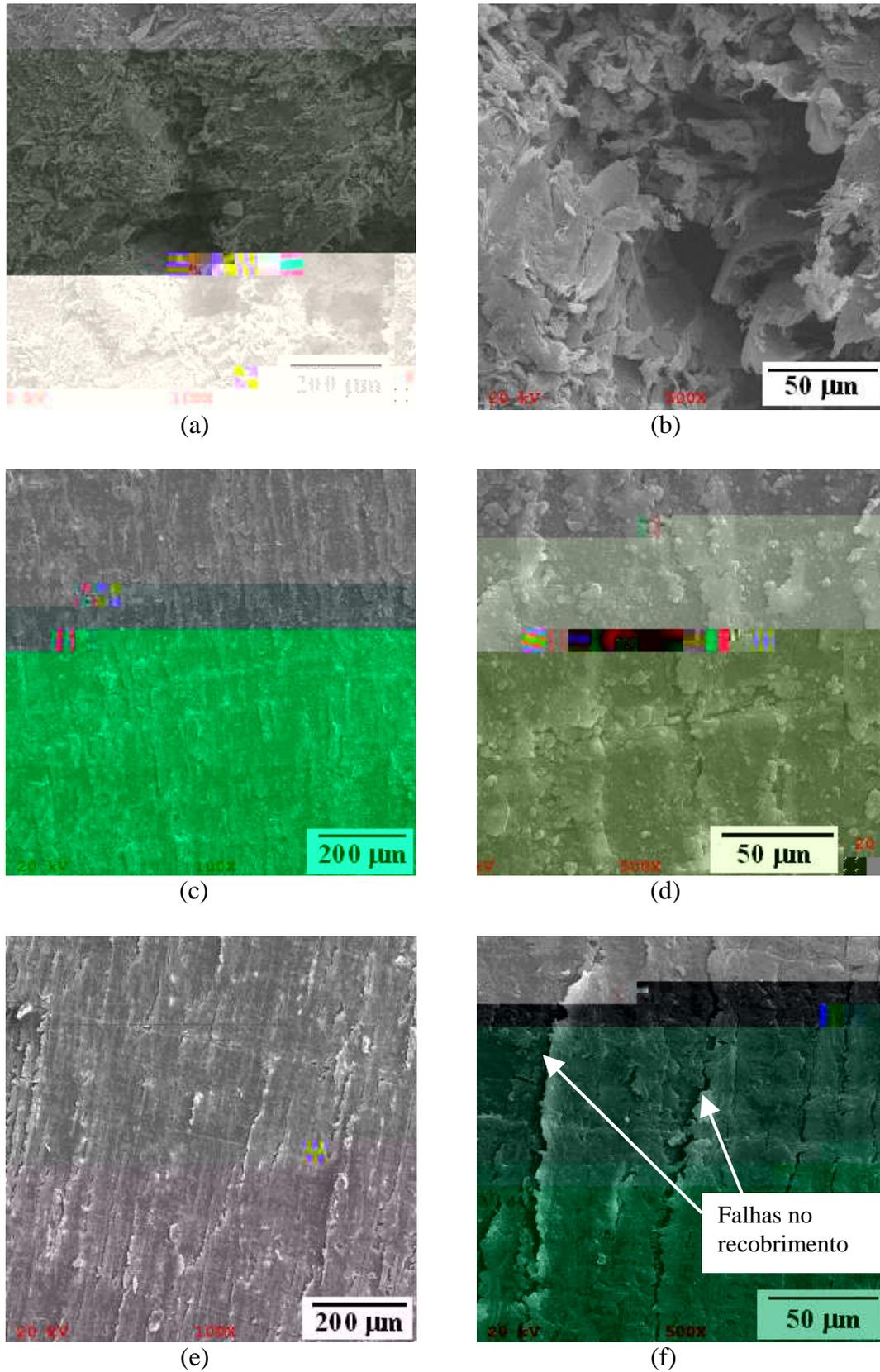


Figura 4.15: Micrografias de amostras de pinus (a) não tratada (100X) (b) (500X) (c) tratada com 80% GN – 2h (100X) (d) (500X) (e) tratada com 10% GN – 2h (100X) (f) observa-se uma falha no recobrimento(500X).

A figura 4.16 mostra a variação do grau de umidade em relação ao tempo de submersão para amostras de pinus tratadas com 60% de GN com tempo de tratamento de 1,0h e 2,0h, como também de uma amostra sem tratamento e de uma amostra pintada comercialmente, ambas secadas a vácuo.

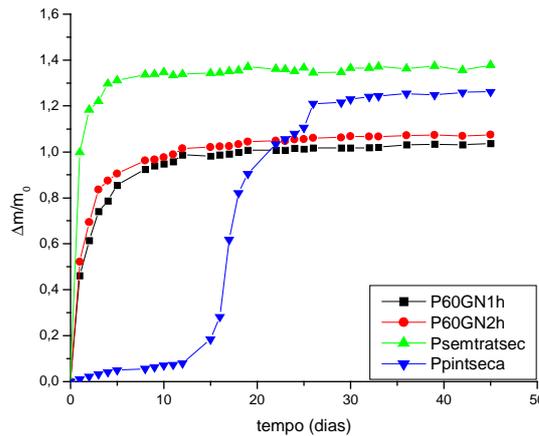


Figura 4.16: Variação do grau de umidade versus o tempo de submersão de amostras de pinus tratadas com 60% de GN, sem tratamento e pintada comercialmente.

As amostras tratadas com 60% de GN com tempos de tratamento de 1,0h e 2,0h absorveram praticamente a mesma quantidade de água. A amostra sem tratamento absorveu uma quantidade maior de água e a amostra pintada absorveu pequena quantidade durante os primeiros quinze dias de teste e, em seguida, teve uma grande variação no seu grau de umidade, ficando em um patamar acima das amostras tratadas a plasma. Esse fato pode ser explicado pela observação das amostras, após o ensaio, onde se nota que a camada de tinta se destacou da amostra enquanto que a camada de polímero obtido por plasma permaneceu intacta.

Na figura 4.17 tem-se a variação do grau de umidade em relação ao tempo de submersão para amostras de pinus sem tratamento e pintadas, uma pintada comercialmente e outra pintada comercialmente após ter sido secada em vácuo durante um período de 3,0h a 100°C.

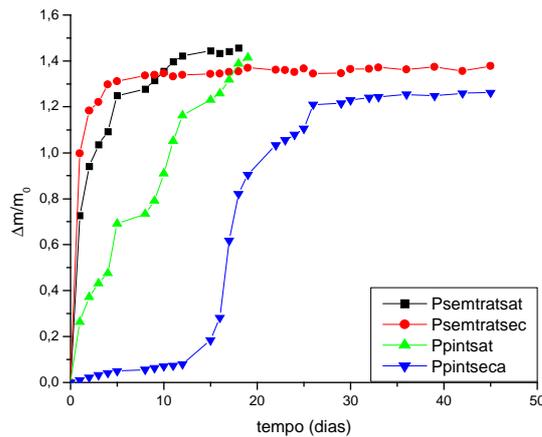


Figura 4.17: Variação do grau de umidade versus o tempo de submersão em amostras de pinus sem tratamento, pintadas comercialmente e pintadas após secagem em vácuo.

A amostra sem tratamento e a amostra somente secada a vácuo tiveram um comportamento semelhante na variação do seu grau de umidade.

A amostra pintada comercialmente teve uma variação no seu grau de umidade significativamente maior do que a amostra pintada após secagem em vácuo. Esse resultado é bastante interessante, onde se verifica que a tinta tem uma melhor interação com a madeira se a mesma for previamente secada, neste caso, secada a vácuo.

4.5.2 Grau de umidade para as amostras de imbuia.

As figuras 4.18 mostram a variação do grau de umidade em relação ao tempo de submersão para amostras de imbuia que foram parcialmente submersas para diferentes concentrações da mistura gasosa do plasma (GN/Ar). Na figura 4.18 (a) o tempo de tratamento é de 1,0h e na Figura 4.18 (b) a duração do tratamento é de 2,0h. Uma amostra não tratada também é avaliada para comparação com as amostras que receberam o tratamento a plasma.

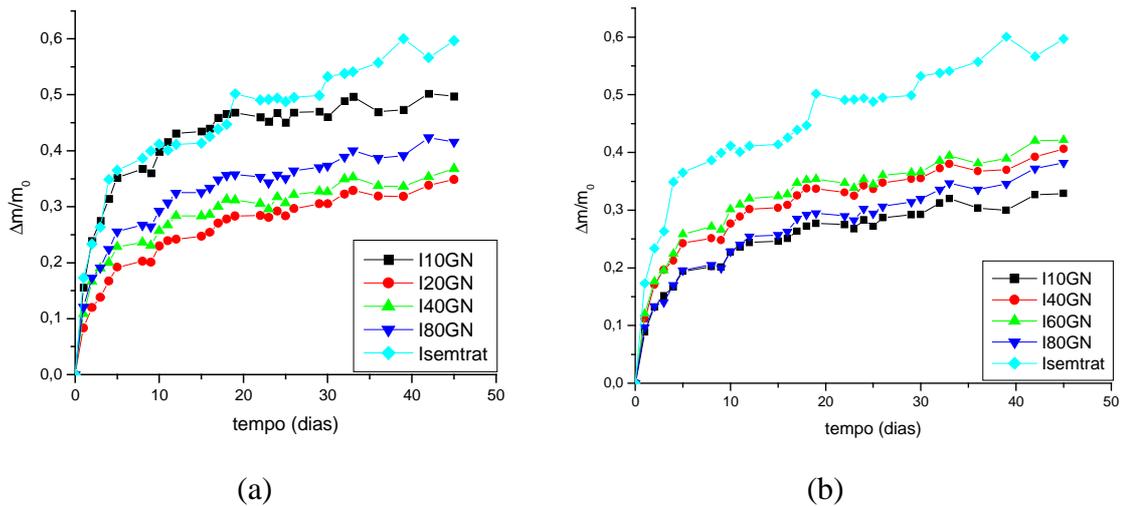


Figura 4.18: Variação do grau de umidade versus o tempo de submersão em amostras de imbuia (a) tratamento de 1,0h (b) tratamento de 2,0h.

As amostras de imbuia com tempo de tratamento de 1,0h absorveram praticamente a mesma quantidade de água com exceção da amostra tratada com 10% de GN a qual absorveu uma quantidade semelhante a da amostra sem tratamento. Isso pode ser explicado por falhas no filme formado na superfície da amostra tratada com 10% de GN, como pode ser verificado nas micrografias mostradas na Figura 4.19.

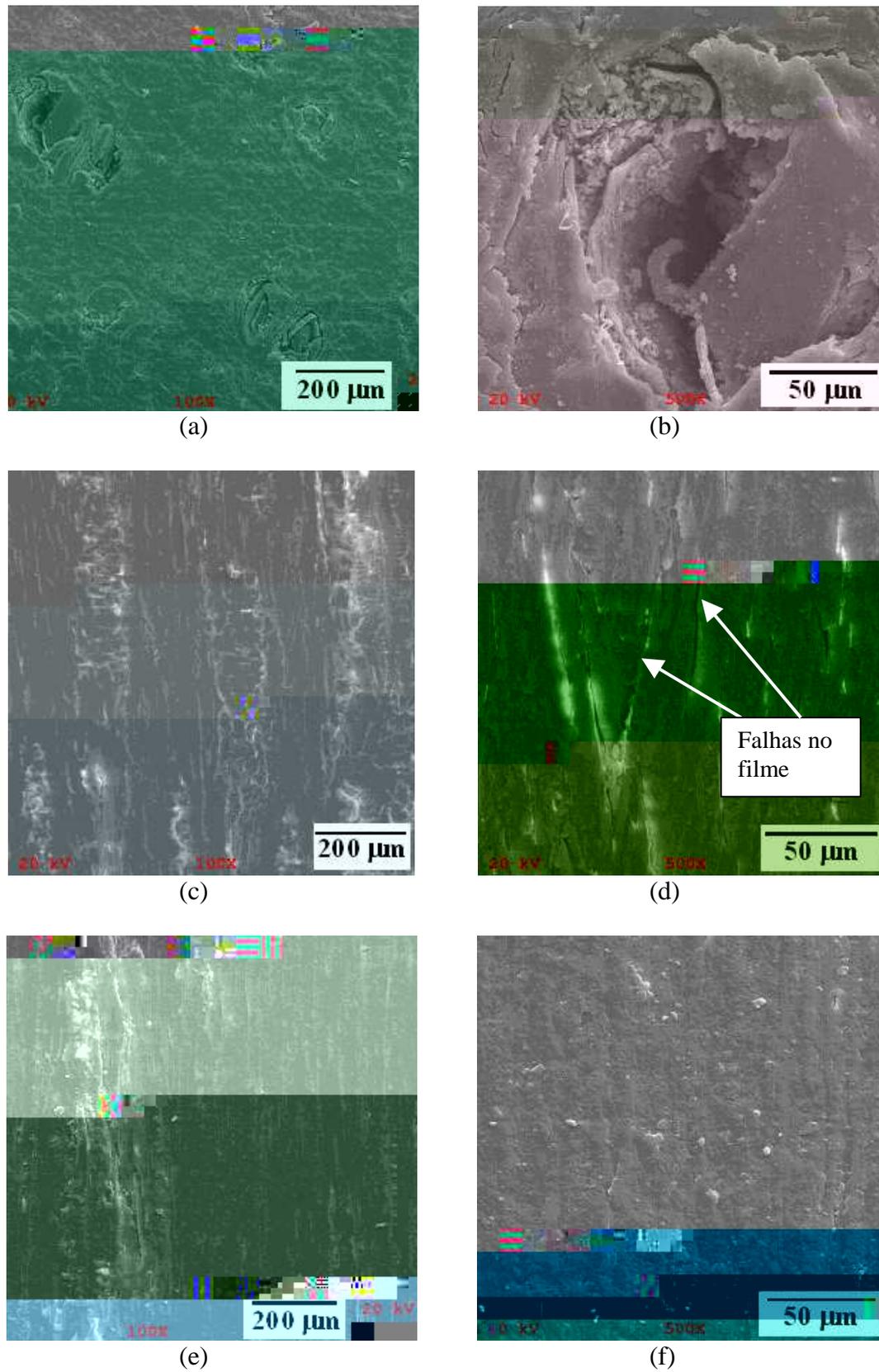


Figura 4.19: Micrografias de amostras de imbuia (a) não tratada (100X) (b) (500X) (c) tratada com 10% GN – 1h (100X) (d) (500X) (e) tratada com 20% GN – 1h (100X) (f) (500X).

As amostras de imbuia com tempo de tratamento de 2,0h apresentam curvas de absorção de água muito próximas entre si o que mostra que elas absorveram praticamente a mesma quantidade de água, sendo que a amostra sem tratamento absorveu uma quantidade maior de água como pode ser verificado no gráfico da figura 4.18 (b).

A figura 4.20 apresenta a variação do grau de umidade em relação ao tempo de submersão para amostras de imbuia tratadas com 40% de GN com tempo de tratamento de 1,0h e 2,0h e também de amostras sem tratamento e pintada comercialmente, ambas secadas em vácuo.

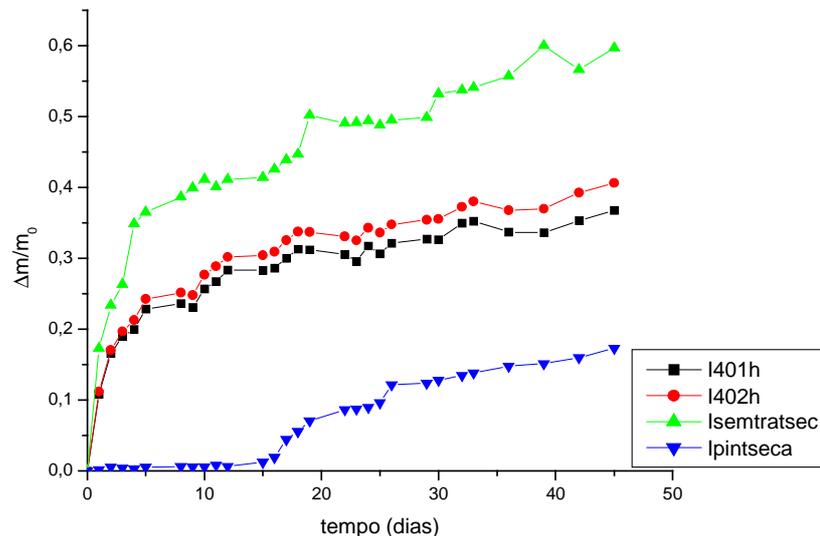
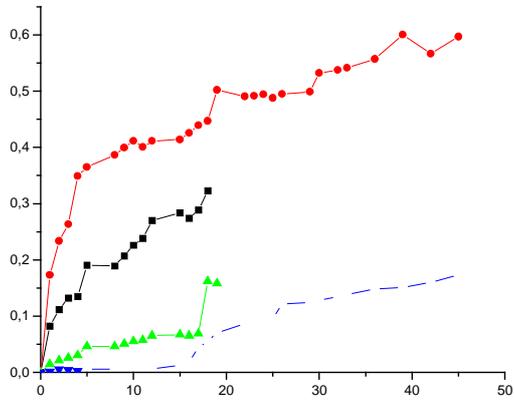


Figura 4.20: Variação do grau de umidade versus o tempo de submersão em amostras de imbuia tratadas com 40% de GN, sem tratamento e pintada.

As amostras tratadas com 40% de GN com tempo de tratamento de 1,0h e 2,0h absorveram praticamente a mesma quantidade de água. A amostra sem tratamento foi a que absorveu mais água e a amostra pintada foi a que absorveu uma menor quantidade de água.

Algumas amostras tratadas a plasma foram posteriormente pintadas para a realização do teste de absorção, porém na primeira semana de teste a camada pintada se despreendeu da amostra. Dessa forma, o polímero formado na superfície das amostras tratadas não adere a aplicação de tintas e vernizes.

As figuras 4.21 (a) e (b) apresentam uma comparação entre amostras de imbuia e amostras de pinus sem tratamento e pintadas comercialmente respectivamente.



CAPÍTULO 5

5 - CONCLUSÕES.

Apresentam-se abaixo, de forma enumerada, as principais conclusões deste trabalho:

1. É possível revestir a superfície da madeira por plasma.
2. O aquecimento da madeira, devido a sua interação com o plasma, no ambiente de baixa pressão (bombeamento por sistema de vácuo) diminui a massa da madeira devido à perda de umidade e eliminação de substâncias orgânicas típicas da madeira.
3. Observa-se que ocorre fechamento superficial dos poros naturais da madeira após o tratamento por plasma. 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 para diferentes misturas de argônio e gás natural.
4. A espessura da camada formada na superfície das amostras é da ordem de 2,0 μm . Assim, a camada formada é fina, de modo que algumas fissuras superficiais ficam expostas o que ocasiona a absorção de água.
5. As amostras não tratadas apresentam em sua superfície os elementos carbono, oxigênio e pequenas quantidades dos elementos sódio, potássio e cloro. Nas amostras tratadas estão presentes apenas os elementos carbono e oxigênio. Dessa forma, o polímero formado durante o tratamento a plasma tem, em sua composição química, os elementos oxigênio e carbono. Além destes elementos deve haver hidrogênio, porém o método empregado não permite quantificar sua presença.

6. Os espectros de DRX mostram que o filme polimérico obtido através do tratamento a plasma é amorfo, não ocorrendo a formação de picos cristalinos em sua estrutura molecular.
7. Os ângulos de contato (gota de água versus 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 por plasma de argônio e gás natural em diferentes diluições apresentam valores dos ângulos de contato próximos a 90° , assim o polímero formado na superfície das amostras de madeira é hidrofóbico.
8. Os filmes poliméricos gerados pela polimerização do gás natural na pós-descarga do plasma 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.
9. Observa-se que tintas e vernizes não aderem ao polímero obtido na superfície das amostras tratadas.
10. A madeira pintada comercialmente, após secagem a vácuo a 100°C , apresenta uma grande barreira à absorção de umidade, onde se verifica que a tinta tem uma melhor interação com a madeira se a mesma for previamente secada, neste caso, secada a vácuo. A secagem da madeira a vácuo mostrou-se eficaz para a diminuição da umidade e posterior aplicação de tintas e vernizes em sua superfície. Entretanto, após quinze dias ocorre o rompimento da camada de verniz ocasionando um aumento rápido de absorção de água.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- 1- Tratamento com plasma em pressão atmosférica (barreira dielétrica) para aumentar o rendimento na formação da camada superficial polimérica.
- 2- Estudo da possibilidade de secar a madeira e eliminar resíduos orgânicos voláteis do interior da madeira usando ambiente de vácuo associado a um plasma oxidante ou redutor.
- 3- Estudo de proteção da madeira com tintas ou vernizes aplicados após a secagem a vácuo/plasma.
- 4- Estudo da funcionalização da superfície dos polímeros formados na madeira para posterior aplicação de tinta. O objetivo da funcionalização é a melhor aderência da tinta no polímero.
- 5- Estudar diferentes composições da atmosfera do plasma para formar polímeros com elevada estabilidade química e resistência ao desgaste. Por exemplo pode-se adicionar um gás molecular de silício ou cloro para formar polímero com ligações cruzadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOGAERTS, A. *et al.* Gas discharge plasma and their applications. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 609-658, 2002.

CHAPMANN, B. Glow Discharge Processes. **Sputtering and plasma etching**, New York, John Wiley & Sons, copyright 1980, Inc.

CINELLI, M. J. Cinétiques réactionnelles de radicaux carbonés en décharge et post-décharge microonde; applications à la cémentation d'aciers et au dépôt de couches carbone dur. **Tese Doutorado**. Universidade de Limoges – França, 1996.

COMGÁS. Disponível em:

<<http://www.comgas.com.br/templates/gnatural.aspx?page=613&idiom=1>>. Acesso em: 18 set. 2005.

COSTA, A. F. [Secagem e Preservação de Madeira](#).

Disponível em: <http://www.efl.unb.br/arq_de_texto/prof_alexandre/als_secagem.pdf>
Acesso em: 03 jul. 2006.

CRUZ, N. C. **Aplicação da Eletrocapilaridade na Manipulação de Microgotas**. Disponível em: <<http://www.sorocaba.unesp.br/gpm/eletrocap.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2006.

DAVID, N.; HON, S. Cellulose: A random walk along its historical path. **Cellulose**, v. 1, p. 1-25, 1994.

DE MEIJER, M., MILITZ, H. Wet adhesion of low-VOC coatings on wood – A quantitative analysis. **Progress in Organic Coatings**: Elsevier, vol. 38, n. 3, p. 223-240, 2000.

E. C. Rangel, W. C. A. Bento, M. E. Kayama, W. H. Schreiner, N. C. Cruz, **Surf. Interface Anal.** 35 (2), 2003.

JAUBERTEAU, J. L. et al. High Reactivity of CH₂ Radical in an Ar-CH₄ Post-Discharge. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, Vol. 18, No. 1, 1998.

KOWALSKI, S.J. et al. Composite of wood and polymerized methacrylate. **Composites Part B: Engineering**: Elsevier, vol. 33, n. 1, p. 77-86, 2002.

LaMEM - Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeira. Departamento de Engenharia de Estruturas. Escola de Engenharia de São Carlos – EESC. Universidade de São Paulo – USP. Disponível em: <<http://www.set.eesc.usp.br/lamem>>. Acesso em: 12 de abr. 2005.

LaPTec – Grupo de Plasmas e Materiais. Ângulo de contato e energia de superfície. UNESP, Sorocaba – SP.
Disponível em: <www.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>
Acesso em: 20 set. 2005.

PLANTARUM - Instituto Plantarum de Estudos da Flora Ltda. Disponível em: <<http://www.plantarum.com.br/imbuia.html>>. Acesso em: 25 de mar. 2005.

QUANTUM - **Boletim Educativo do Núcleo de Comunicação do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina**. Florianópolis, ano 2, n.2, ago. de 2003.

REHN, P.; VIÖL, W. Dielectric barrier discharge treatments at atmospheric pressure for wood surface modification. **Jornal Holz als Roh- und Werkstoff**: Springer Berlin – Heidelberg, vol. 61, n. 2, p. 145-150, abril 2003.

Revista da madeira. **Manejo é alternativa para a floresta amazônica**, nº 77, ano 13, nov. 2003. Disponível em: <<http://www.remade.com.br/pt/revista.php>>. Acesso em: 15 de maio de 2005.

Revista da madeira. **Recorde de US\$ 8, 2 bilhões em exportações**, nº 102, ano 17, jan. de 2007. Disponível em: <<http://www.remade.com.br/pt/revista.php>>. Acesso em: 12 de mar. de 2007.

S. Wu *in* L. H. Lee (Ed.), Adhesion and Adsorption of Polymers, **Polymers Science and Technology**, 12A, Plenum Press, NY, 1980;

SÁ, J.C. Efeito das variáveis laboratoriais protéticas na adesão da porcelana com ligas de níquel-cromo. **Dissertação de mestrado** - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

SANTOS, S. F. Análise de filmes poliméricos densos de AcC/PHAmcl por técnicas de DSC, DMA, XPS, Ângulo de Contato e AFM. 70p. **Dissertação de Mestrado** – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2005.

SPALVINS T. **ASM International Conference**. Cleveland/Ohio 15-17, p. 1-8, set. 1986.

SZÜCS, C. A., et al. Caracterização da Madeira de Reflorestamento do Estado, Inovação Tecnológica e Desenvolvimento de Produtos de Madeira. **Desenvolvimento De Tecnologias e Serviços para o Setor de Base Florestal de Santa Catarina**. Relatório Técnico Final, Sub-projeto: UFSC, 2005.

SZÜCS, C. A. et al, **Estruturas de madeira**. Departamento de Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, 2006. Disponível em:

<http://www.ecv.ufsc.br/secdepto/graduacao/Plano_ensino_20071/Apostila%20de%20madeiras%202007.pdf>. Acesso em: 10 de mar. 2005.

THIRÉ, R. M. S. et al. A Redução da Hidrofilicidade de Filmes Biodegradáveis à Base de Amido por meio de Polimerização por Plasma. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, nº 1, p. 57-62, 2004.

VIANA, H. M.; OOIJ, W. J. V.; AOKI, I. V. Projeto fatorial de experimentos na avaliação do processo de polimerização por plasma na obtenção de pré-tratamentos em sistemas de pintura para aço carbono. **6ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – COTEQ**, Salvador – BA, 19 a 21 ago. de 2002.

VOSSSEN, J.L.; KERN, W. **Thin Film Processes**. copyright 1978, Academic Press. Inc.

WOOD HANDBOOK – Wood as an engineering material. **Forest Products Laboratory**, 1999.

ZHOU, Jie et al. Investigation of inductively coupled Ar and CH₄/Ar plasmas and the effect of ion energy on DLC film properties. **Plasma Sources Sci. Technol.** 15, p. 714–726, 2006.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)