

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA E DE PRODUTOS À BASE DE  
MADEIRA POR PLASMA FRIO

CURITIBA  
2017

PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI

MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA E DE PRODUTOS À BASE DE  
MADEIRA POR PLASMA FRIO

Tese apresentada como requisito parcial à  
obtenção do grau de Doutor em Engenharia  
Florestal, no Curso de Pós-Graduação em  
Engenharia Florestal, Setor de Ciências  
Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

Orientador(a): Prof<sup>a</sup>. Dra. Graciela Ines  
Bolzon de Muniz

Coorientadores: Dr. Washington Luiz  
Esteves Magalhães

Prof<sup>a</sup>. Dra. Silvana  
Nisgoski

CURITIBA  
2017

Ficha catalográfica elaborada pela  
Biblioteca de Ciências Florestais e da Madeira - UFPR

Cademartori, Pedro Henrique Gonzalez de  
Modificação da superfície de madeira e de produtos à base de madeira por  
plasma frio / Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori. – Curitiba, 2017.  
139 f. : il.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Graciela Inés Bolzón de Muñiz  
Coorientadores: Prof. Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Silvana Nisgoski  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal. Defesa: Curitiba, 17/02/2017.  
Área de concentração: Tecnologia e Utilização de Produtos Florestais.

1. Madeira - Química. 2. Painéis de madeira. 3. Plasma de baixa temperatura. 4.  
Teses. I. Bolzón de Muñiz, Graciela Inés. II. Magalhães, Washington Luiz Esteves. III.  
Nisgoski, Silvana. IV. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Agrárias. V.  
Título.

CDD – 634.9  
CDU – 634.0.813



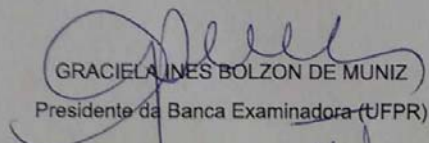
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor CIÊNCIAS AGRÁRIAS  
Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA FLORESTAL

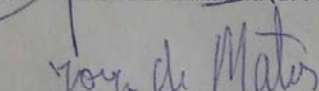
## TERMO DE APROVAÇÃO

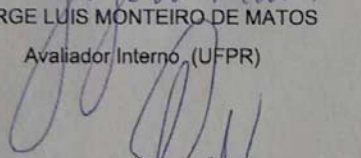
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA FLORESTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **PEDRO HENRIQUE GONZALEZ DE CADEMARTORI** intitulada: **MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA E DE PRODUTOS À BASE DE MADEIRA POR PLASMA FRIO**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua

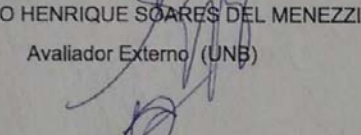
Aprovação

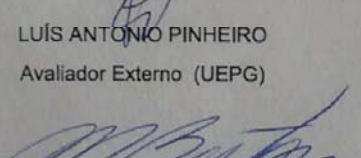
Curitiba, 17 de Fevereiro de 2017.

  
GRACIELA LINES BOLZON DE MUNIZ  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

  
JORGE LUIS MONTEIRO DE MATOS  
Avaliador Interno (UFPR)

  
CLÁUDIO HENRIQUE SOARES DEL MENEZZI  
Avaliador Externo (UNB)

  
LUÍS ANTONIO PINHEIRO  
Avaliador Externo (UEPG)

  
MARCOS ANTONIO COELHO BERTON  
Avaliador Externo (ISI-SENA)



## **DEDICO**

Aos meus maiores incentivadores e ao meu porto seguro: meus pais, João Francisco e Beatris; minha irmã, Mariana; e minha noiva Carolina.

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por me guiar com lucidez e serenidade até este momento, junto à minha família, seja fisicamente ou em pensamento, esta que é a minha fonte de inspiração para alçar voos maiores e lograr o sucesso profissional na academia.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal (PPGEF) pela oportunidade de desenvolver o trabalho de doutorado e usufruir de toda a infraestrutura pessoal e física, ambas indispensáveis para alcançar os resultados aqui apresentados.

À Embrapa Florestas pela oportunidade de usufruir diariamente da sua infraestrutura pessoal e física para o pleno desenvolvimento do trabalho de doutorado, especialmente o Laboratório de Tecnologia da Madeira, o Laboratório de Produtos Não-Madeiráveis e a biblioteca setorial.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento durante o período do doutorado.

À minha orientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Graciela Ines Bolzon de Muniz por todos os conselhos, orientações, direcionamentos e palavras sábias durante essa jornada esplêndida de aprofundamento profissional e pessoal.

Ao meu coorientador Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães por me guiar durante estes 4 anos na quebra de paradigmas, pelos ensinamentos diários, pelo acolhimento e por compartilhar todo o conhecimento que o faz uma pessoa e um pesquisador de excelência.

À minha coorientadora Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Silvana Nisgoski por todo o apoio pessoal e técnico junto ao Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira (LANAQM) da UFPR durante a realização do trabalho de doutorado.

Ao Programa Ciência sem Fronteiras sob financiamento do CNPq por viabilizar o desenvolvimento de parte do trabalho de doutorado na Université Laval (Canadá), oportunidade ímpar na minha carreira acadêmica.

À Université Laval, Université de Montréal e FPIInnovations pela oportunidade de usufruir da infraestrutura pessoal e física durante a minha estadia no Canadá, contribuindo para alcançar os objetivos propostos.

Aos meus supervisores durante o doutorado sanduíche no Canadá, Prof. Dr. Pierre Blanchet (Université Laval) e Prof. Dr. Luc Stafford (Université de Montréal) pelas orientações e pelo financiamento do projeto proposto.

Ao Prof. Dr. Darci Alberto Gatto da Universidade Federal de Pelotas (UFPeI) por ser um dos grandes responsáveis pelo meu crescimento na área acadêmica durante a iniciação científica e o mestrado. Obrigado por partilhar teu conhecimento e sabedoria e por te tornares mais que um orientador, um amigo.

Aos meus colegas e amigos do PPGEF/UFPR, da Embrapa Florestas, do grupo Ciência da Madeira/UFPeI e da Université Laval, especialmente ao Ramiro França, André Luiz Missio, Luiz Roberto, Rafael Azambuja, Thaís Gonçalves, Bruno Mattos, Tainise Lourençon, Patrícia dos Santos, Jedi Rosero Alvarado, Bruna Ugulino, André Xavier e Vinícius Oliveira por tornarem o desenvolvimento do trabalho de doutorado mais prazeroso, seja pela troca de conhecimentos, pelas xícaras de café, pelo chimarrão ou pelo lazer nas horas vagas.

Aos funcionários e colegas da Embrapa Florestas Edson, João, Tielidy, Simone, Elizabeth, Patrícia e Cristiane pelo acolhimento e convívio diário, auxiliando no bom desenvolvimento do trabalho quando necessário.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR), Prof. Dr. Wido Herwig Schreiner (Departamento de Física, UFPR), Laboratório de Metrologia (UTFPR), Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica, Laboratório BioPol-UFPR, Centre de recherche sur les matériaux renouvelables (Université Laval, Canadá), Stéphane Thibeault (FPInnovations, Canadá) e Pierre Vinchon (Université de Montréal) pela disponibilização de equipamentos e materiais, e apoio técnico durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos secretários do PPGEF-UFPR, Reinaldo e David pelos serviços burocráticos e administrativos prestados e indispensáveis para o desenvolvimento do trabalho.

A todos os professores, funcionários e colegas que contribuíram direta ou indiretamente para a minha formação pessoal e profissional durante a vida acadêmica.

**MUITO OBRIGADO!**

***“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário”.***

***Albert Einstein***



## RESUMO

A adesão de materiais e revestimentos em madeira e produtos à base de madeira é um problema recorrente, o qual demanda o desenvolvimento e/ou melhor compreensão de tratamentos físicos e químicos. Uma das alternativas existentes e altamente empregadas em outros setores, porém ainda pouco explorada no setor florestal e madeireiro, é a tecnologia de plasma. O plasma é amplamente utilizado para a modificação da superfície, mantendo intacta as propriedades estruturais dos materiais. Nesse contexto, o presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de utilizar a tecnologia de plasma para modificar a superfície de madeira e produtos à base de madeira com foco na adesão e deposição de revestimentos. Dividiu-se o trabalho em capítulos e investigou-se o efeito do tratamento por plasma frio em atmosfera de hélio em painéis de fibras de madeira de densidade média (MDF); as propriedades de adesão, formação de um filme acrílico e o comportamento frente a exposição ao ambiente (*aging*) da superfície de painéis MDF tratados com plasma frio de argônio; a adesão de nanopartículas de óxido de alumínio na superfície de compósitos plástico-madeira (WPC) tratados com plasma frio de argônio; e a deposição de filmes hidrofóbicos de fluorocarbono em madeira sólida por meio de um reator a pressão atmosférica. As investigações em cada tópico abordado foram guiadas por meio de ensaios de caracterização física e química de superfícies, principalmente energia livre de superfície, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, microscopia eletrônica de varredura, profilometria 3D, resistência a tração pelo método *pull-off* e espectroscopia de ondas difusas. Os principais resultados mostraram o aumento da molhabilidade de painéis MDF em função da maior potência e tempo de tratamento aplicados. Um maior nível de potência possibilita a redução do tempo de tratamento. O tratamento por plasma frio de argônio aumentou a adesão madeira/revestimento em painéis MDF, bem como reduziu o tempo de formação de um revestimento acrílico devido a rápida movimentação das partículas na superfície dos painéis. Porém, os painéis MDF recuperaram parcialmente a sua hidrofobicidade natural durante os primeiros dez dias de exposição ao ambiente. O tratamento por plasma frio de argônio melhorou a adesão e a dispersão de nanopartículas de óxido de alumínio na superfície dos WPC. Além disso, verificou-se maior molhabilidade e maior rugosidade da superfície. O tratamento por plasma frio de  $C_3F_8$  a pressão atmosférica resultou na inserção de grupos funcionais de fluorocarbono na superfície das madeiras de *Picea glauca* e *Erismia uncinatum*, contribuindo para a formação de uma superfície hidrofóbica. A utilização de um pré-tratamento de oxigênio contribuiu negativamente no grau de repelência da superfície revestida com plasma de  $C_3F_8$ . A superfície hidrofóbica das madeiras das duas espécies não apresentou modificações significativas após exposição ao ambiente. Em geral, os tratamentos por plasma frio contribuíram positivamente para melhorar as propriedades de superfície da madeira e dos produtos à base de madeira, tanto para fins de maior adesão interfacial quanto para formação de uma superfície com alto grau de repelência a solventes polares.

Palavras-chave: Tecnologia de plasma. Energia de superfície. Modificação de superfície. Molhabilidade. Hidrofobicidade. Adesão interfacial.

## ABSTRACT

The adhesion of materials and coatings in both wood and wood-based products is a recurrent problem, which demands the development and/or the better understanding of physical and chemical treatments. One of the existing alternatives is the plasma technology, which is highly applied in other sectors, but not fully explored in the forest sector. Plasma is widely used for surface modification, keeping the same structural properties of the materials. In this context, this work aimed to use the plasma technology to modify the surface of both wood and wood-based products, focusing their adhesion and their coating. This work was divided in chapters to investigate the effect of helium cold plasma in medium density fiberboard (MDF) panels; the adhesion properties, the formation of an acrylic film and the aging behavior of MDF panels treated with argon cold plasma; the adhesion of aluminum oxide nanoparticles on the wood-plastic composites (WPC) treated with argon cold plasma; and the deposition of hydrophobic fluorocarbon films on solid woods using an atmospheric pressure plasma reactor. The investigations for each topic were driven by physical and chemical surface characterizations, especially surface free energy, X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, 3D profilometry, pull-off strength and diffusion wave spectroscopy. The main results showed the increase of wettability of MDF panels as a function of the energy level and the time of treatment applied. Higher energy levels decreased the time of treatment to obtain the same results. Argon cold plasma improved the wood/coating adhesion, and a film formation process occurred in shorter time for plasma treated MDF panels due to the faster motion of particles. Nevertheless, the MDF panels recovered partially their natural hydrophobicity in the first ten days of storage. The argon cold plasma improved both the adhesion and the dispersion of aluminum oxide nanoparticles on the WPC surface. Furthermore, the plasma treatment increased the wettability and the composites presented a rougher surface. The atmospheric pressure cold plasma treatments using gas  $C_3F_8$  was able to coat the wood surface of *Picea glauca* and *Erisma uncinatum* with fluorocarbon functional groups, leading for a hydrophobic surface. A pre-treatment with oxygen plasma affected negatively the degree of repellence of the woods plasma-coated with  $C_3F_8$ . The hydrophobic surface of both wood species did not present significant changes after the aging exposure. In general, the cold plasma treatments contributed positively to improve the surface properties of both wood and wood-based products, either for higher interfacial adhesion or the formation of a surface with higher degree of repellence against polar solvents.

Keywords: Plasma technology. Surface energy. Surface modification. Wettability. Hydrophobicity. Interfacial adhesion.

## LISTA DE FIGURAS

<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>49</b>
FIGURA 1 – ESQUEMA (VISTA LATERAL) DO REATOR DE PLASMA A FRIO.....	51
FIGURA 2 – PARÂMETROS DE MOLHABILIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DESCARGA DOS PAINÉIS MDF.....	55
FIGURA 3 – IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO DAS GOTÍCULAS DE ÁGUA DEPOSITADAS NA SUPERFÍCIE DOS PAINÉIS MDF APÓS 15 SEGUNDOS (a) E 5 MINUTOS (b). .....	57
FIGURA 4 – ESTUDO CINÉTICO DO ÂNGULO DE CONTATO APARENTE PARA CADA TRATAMENTO POR PLASMA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DA GOTÍCULA NA SUPERFÍCIE DOS PAINÉIS MDF. ....	58
FIGURA 5 – ESTUDO CINÉTICO DO VOLUME DA GOTÍCULA PARA CADA TRATAMENTO POR PLASMA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DA GOTÍCULA NA SUPERFÍCIE DOS PAINÉIS MDF. ....	59
FIGURA 6 – ESPECTROS DOS PICOS C1S DOS PAINÉIS MDF NÃO TRATADOS, MODIFICADOS COM 50W/120s E 150W/40s. ....	61
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>66</b>
FIGURA 1 – IMAGENS TOPOGRÁFICAS DAS GOTÍCULAS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS PAINÉIS MDF APÓS 15 s DE DEPOSIÇÃO.....	73
FIGURA 2 – PERFIL CINÉTICO DO TEMPO DE SECAGEM DA EMULSÃO ACRÍLICA A BASE DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE DOS PAINÉIS DE MDF NÃO TRATADOS E MODIFICADOS POR PLASMA FRIO. ....	74
FIGURA 3 – PERFIL CINÉTICO DO TEMPO DE SECAGEM DA MISTURA DE EMULSÃO ACRÍLICA A BASE DE ÁGUA E DISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO NA SUPERFÍCIE DE PAINÉIS MDF NÃO TRATADOS E MODIFICADOS COM PLASMA FRIO DE ARGÔNIO.....	76
FIGURA 4 – RESISTÊNCIA DA ADESÃO REVESTIMENTO/SUBSTRATO EM PANÉIS MDF NÃO TRATADOS E MODIFICADOS POR PLASMA FRIO.....	78
FIGURA 5 –CA APARENTE DOS PAINÉIS MDF NÃO TRATADOS E MODIFICADOS POR PLASMA FRIO DURANTE 30 DIAS DE EXPOSIÇÃO.....	79
FIGURA 6 – IMAGENS TOPOGRÁFICAS DOS PAINÉIS MDF NÃO MODIFICADOS E TRATADOS POR PLASMA FRIO APÓS 60 E 300 DIAS DE EXPOSIÇÃO. ....	81

<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>87</b>
FIGURA 1 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO REATOR DE PLASMA FRIO. A IMAGEM CORRESPONDE A VISTA LATERAL DO REATOR.....	90
FIGURA 2 – DIFRATOGRAMA DAS NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a) E ILUSTRAÇÃO DA DISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS DE AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> POR IMAGENS DE TEM (b). .....	94
FIGURA 3 – MORFOLOGIA POR IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO DE FESEM DAS AMOSTRAS DE WPC CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	96
FIGURA 4 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DAS AMOSTRAS DE WPC CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	97
FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DO EFEITO “ANEL DE CAFÉ” POR MEIO DE IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO DE FESEM EM AMOSTRAS DE WPC NÃO TRATADAS E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	98
FIGURA 6 – ESPECTROS DE MICRO-ATR DAS NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AMOSTRAS DE WPC CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	99
FIGURA 7 – RAZÃO DA INTENSIDADE DOS PICOS I <sub>3453</sub> /I <sub>2919</sub> E I <sub>3453</sub> /I <sub>2952</sub> DAS AMOSTRAS DE WPC NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . CADA COR REPRESENTA UMA AMOSTRA DE WPC. ....	100
FIGURA 8 – TOPOGRAFIA 3D DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	101
FIGURA 9 – ILUSTRAÇÃO DO FORMATO DA GOTÍCULA DE ÁGUA SOBRE A SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . O TEMPO DE CAPTURA DAS IMAGENS FOI DE 5 S APÓS A DEPOSIÇÃO DA GOTÍCULA SOBRE A SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO.....	102
FIGURA 10 – PERFIL DA NANODUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	105
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>111</b>

FIGURA 1 – VISTA GERAL DO REATOR DE PLASMA FRIO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA (A); ESTEIRA HORIZONTAL PARA PASSAGEM DAS AMOSTRAS NA ZONA DE PÓS-DESCARGA DO PLASMA FRIO (B); DESCARGA DE PLASMA FRIO COM A PRESENÇA DO GÁS OXIGÊNIO (C); DESCARGA DE PLASMA FRIO COM A PRESENÇA DO GÁS $C_3F_8$ (D).....	115
FONTE: O autor (2016).....	115
FIGURA 2 - CARACTERÍSTICAS DE CORRENTE-TENSÃO DA DBD EM DE Ar, Ar/O <sub>2</sub> E Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> . .....	118
FIGURA 3 – ÂNGULO DE CONTATO APARENTE AO LONGO DO TEMPO DE DISPOSIÇÃO DA GOTÍCULA NA SUPERFÍCIE PARA AS MADEIRAS NÃO TRATADAS E TRATADAS COM PLASMA FRIO DE Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> . .....	119
FIGURA 4 - ESPECTRO EM ALTA RESOLUÇÃO DO PICO C1S DAS MADEIRAS DE <i>Picea glauca</i> E <i>Erismia uncinatum</i> ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS COM PLASMA FRIO DE Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> . .....	122
FIGURA 5 - ESPECTRO EM ALTA RESOLUÇÃO DO PICO F1S DAS MADEIRAS DE <i>Picea glauca</i> E <i>Erismia uncinatum</i> ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS COM PLASMA FRIO DE Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> . .....	123
FIGURA 6 – ÂNGULO DE CONTATO APARENTE AO LONGO DO TEMPO DE DISPOSIÇÃO DA GOTÍCULA NA SUPERFÍCIE (A E B) PARA AS MADEIRAS NÃO TRATADAS E TRATADAS COM PLASMA FRIO DE AR/O <sub>2</sub> SEGUIDO DE TRATAMENTO COM PLASMA FRIO DE Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> ; E ESPECTRO GERAL (C E D) PARA AS MADEIRAS TRATADAS COM PLASMA DE Ar/O <sub>2</sub> (20 PASSES) SEGUIDO DE TRATAMENTO COM PLASMA DE Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> (20 PASSES). .....	125
FIGURA 7 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS DAS MADEIRAS NÃO TRATADAS (A E D), TRATADAS COM PLASMA FRIO DE O <sub>2</sub> (B E E) E TRATADAS COM PLASMA FRIO DE C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> COM 200 PASSES (C E F). IMAGENS NA PARTE SUPERIOR = MADEIRA DE <i>Erismia uncinatum</i> ; IMAGENS NA PARTE INFERIOR = MADEIRA DE <i>Picea glauca</i> .....	127
FIGURA 8 – ILUSTRAÇÃO DO POSSÍVEL MECANISMO DE DEPOSIÇÃO DE FILME FINO A BASE DE FLUOROCARBONO EM MADEIRA VIA PLASMA DE Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> . A) REPRESENTAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA NÃO-TRATADA; B) REPRESENTAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA TRATADA COM PLASMA DE Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> ; C) REPRESENTAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA TRATADA COM PLASMA DE Ar/O <sub>2</sub> SEGUIDO DE PLASMA DE Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> . .....	128

FIGURA 9 - WCA AO LONGO DO TEMPO DE DISPOSIÇÃO DA GOTÍCULA NA SUPERFÍCIE (A E B); E ESPECTRO GERAL (C E D) PARA AS MADEIRAS NÃO TRATADAS E TRATADAS COM PLASMA FRIO DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> APÓS 40 DIAS DE ENVELHECIMENTO EM CONDIÇÕES CONTROLADAS..... 129

## LISTA DE TABELAS

<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>49</b>
TABELA 1 – ARRANJO DOS TRATAMENTOS POR PLASMA A FRIO APLICADOS EM PAINÉIS MDF. ....	52
TABELA 2 – COMPOSIÇÃO ATÔMICA E CONCENTRAÇÃO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS DOS PAINÉIS MDF NÃO TRATADOS E MODIFICADOS POR PLASMA A FRIO. ....	60
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>66</b>
TABELA 1 - ÂNGULO DE CONTATO (CA) APARENTE, TRABALHO DE ADESÃO (WoA) E ÁREA DE ESPALHAMENTO (SCA) DOS PAINÉIS MDF NÃO MODIFICADOS E TRATADOS POR PLASMA FRIO. ....	71
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>87</b>
TABELA 2 – PARÂMETROS DA RUGOSIDADE 3D SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS CONTROLE, NÃO TRATADOS E MODIFICADOS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	102
TABELA 3 - PARÂMETROS DE MOLHABILIDADE DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOSCONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	102
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>111</b>
TABELA 1 - PARÂMETROS DE OPERAÇÃO PARA OS TRATAMENTOS DE PLASMA FRIO. ....	115
TABELA 2 - PARÂMETROS DE MOLHABILIDADE APÓS 1 s E 10 s DE DISPOSIÇÃO DA GOTÍCULA DE ÁGUA NAS MADEIRAS NÃO TRATADAS E TRATADAS COM PLASMA FRIO DE Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> . ....	119
TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA E RAZÃO ATÔMICA OBTIDA POR XPS PARA AS MADEIRAS TRATADAS COM PLASMA FRIO DE Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> . ....	121
TABELA 4 - PARÂMETROS DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL DAS MADEIRAS NÃO TRATADAS E MODIFICADAS COM PLASMA FRIO DE Picea glauca E Erisma uncinatum. ....	126

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>20</b>
1 INTRODUÇÃO GERAL E REVISÃO DE LITERATURA.....	20
1.1 INTRODUÇÃO GERAL .....	20
1.2 REVISÃO DE LITERATURA .....	23
1.2.1 CONCEITOS DE ADESÃO E MOLHABILIDADE .....	23
1.2.2 CONCEITOS DE PLASMA .....	26
1.2.3 ATIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA E DE PRODUTOS À BASE DE MADEIRA POR DESCARGA DE PLASMA FRIO.....	29
1.2.4 POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA FRIO EM MADEIRA E EM PRODUTOS À BASE DE MADEIRA .....	33
1.3 REFERÊNCIAS.....	37
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	<b>49</b>
2 MOLHABILIDADE DE PAINÉIS MDF MODIFICADOS POR PLASMA FRIO.....	49
2.1 INTRODUÇÃO .....	49
2.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	50
2.2.1 Seleção e preparo do material.....	50
2.2.2 Tratamentos de plasma frio .....	51
2.2.3 Parâmetros de molhabilidade .....	52
2.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) .....	53
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	54
2.3.1 Parâmetros de molhabilidade .....	54
2.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) .....	60
2.4 CONCLUSÕES .....	62
2.5 REFERÊNCIAS.....	62
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>66</b>



3 PERFORMANCE DA ADESÃO E FORMAÇÃO DO FILME DE UM REVESTIMENTO ACRÍLICO NA SUPERFÍCIE DE PAINÉIS DE FIBRA DE MADEIRA DE DENSIDADE MÉDIA TRATADOS COM PLASMA DE Ar .....	66
3.1 INTRODUÇÃO .....	66
3.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	68
3.2.1 Material .....	68
3.2.2 Tratamentos de plasma frio .....	68
3.2.3 Parâmetros de molhabilidade .....	68
3.2.4 Espectroscopia de ondas difusas (DWS) .....	69
3.2.5 Adesão revestimento/substrato pelo método pull-off .....	70
3.2.6 Análise dos dados .....	70
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	71
3.3.1 Parâmetros de molhabilidade .....	71
3.3.2 Análise da formação do filme .....	73
3.3.3 Adesão do revestimento/substrato pelo método pull-off .....	77
3.3.4 Efeito do envelhecimento natural em painéis MDF .....	78
3.4 CONCLUSÕES .....	81
3.5 REFERÊNCIAS .....	82
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>87</b>
4 ADESÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $Al_2O_3$ NA SUPERFÍCIE DE COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA TRATADOS POR PLASMA DE BAIXA PRESSÃO .....	87
4.1 INTRODUÇÃO .....	87
4.2 MATERIAL E MÉTODOS .....	89
4.2.1 Materiais .....	89
4.2.2 Preparo dos compósitos plástico-madeira .....	89
4.2.3 Tratamento de plasma frio .....	90
4.2.4 Deposição das nanopartículas de $Al_2O_3$ .....	91
4.2.5 Morfologia e mapeamento químico .....	91

4.2.6 Microscopia de refletância total atenuada (Micro-ATR).....	91
4.2.7 Rugosidade 3D superficial.....	92
4.2.8 Molhabilidade .....	92
4.2.9 Nanoindentação.....	93
4.2.10 Análise estatística dos dados .....	93
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	94
5.3.1 Efeito do tratamento de plasma frio e do revestimento de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na morfologia e composição química da superfície dos compósitos .....	95
4.3.2 Efeito do tratamento de plasma frio e do revestimento com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na rugosidade superficial e na molhabilidade dos compósitos .....	100
4.3.3 Nanodureza dos compósitos revestidos com Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	103
4.4 CONCLUSÕES .....	106
4.5 REFERÊNCIAS.....	106
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>111</b>
5 FORMAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE HIDROFÓBICA EM MADEIRA POR DEPOSIÇÃO DE FLUOROCARBONO VIA PLASMA FRIO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA .....	111
5.1 INTRODUÇÃO .....	111
5.2 MATERIAL E MÉTODOS.....	114
5.2.1 Preparo das amostras de madeira.....	114
5.2.2 Tratamento de plasma frio em um sistema DBD de pós-descarga.....	114
5.2.3 Parâmetros de molhabilidade .....	116
5.2.4 Perfilometria 3D.....	116
5.2.5 Química da superfície por XPS.....	117
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	117
5.4 CONCLUSÕES .....	131
5.5 REFERÊNCIAS.....	131
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	138

APÊNDICES.....	139
REFERÊNCIAS.....	140

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO GERAL E REVISÃO DE LITERATURA

#### 1.1 INTRODUÇÃO GERAL

Em função da contínua expansão do mercado florestal e madeireiro e das exigências dos consumidores finais, o beneficiamento de madeira e o desenvolvimento de produtos à base de madeira - seja para ambientes externos ou para a decoração de ambientes internos – tem necessitado adequar-se aos novos conceitos, principalmente relacionados a inserção de novas tecnologias e sustentabilidade. Esta necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias com menor impacto ambiental aliada à manutenção da qualidade do produto final está fazendo com que as indústrias repensem a melhor maneira de tratar a madeira e os produtos à base de madeira. Diferentemente do que visualiza-se em grande parte do setor madeireiro brasileiro, o uso de novas alternativas para modificação e/ou proteção da madeira já é corriqueiro em outros países, especialmente do continente europeu, o qual possui um mercado abrangente de madeira tratada termicamente, por exemplo (ESTEVES e PEREIRA, 2009).

Entre os aspectos que estes tratamentos visam modificar e/ou corrigir na madeira, ressaltam-se as características indesejáveis da superfície deste material. A alta higroscopicidade da superfície da madeira, bem como características de cunho anatômico e químico caracterizam-na como de fácil interação com solventes polares e/ou apolares, o que se torna um aspecto negativo quando se necessita de uma superfície hidrofóbica e/ou lipofóbica. Por outro lado, superfícies de madeira em contato com fontes, tais como ar, calor e tratamentos químicos, podem tornarem-se inativas (MARRA, 1992).

Estes fenômenos são em decorrência da susceptibilidade a modificações dos principais componentes da estrutura química da madeira, lignina, celulose e hemiceluloses, bem como, em menor proporção, os extrativos. Cada um dos

componentes da estrutura química da madeira apresenta um comportamento distinto em função de determinada condição. Por exemplo: a celulose possui uma forte afinidade com materiais que contenham grupos hidroxila, além de ser altamente reativa com água. Conseqüentemente, as características dos componentes químicos presentes na estrutura da madeira influenciam nos fenômenos de adesão entre a superfície da madeira e líquidos e/ou gases, o que pode ou não diminuir as forças de atração entre eles.

Nesse contexto, tratamentos físicos e químicos têm sido desenvolvidos e aplicados na tentativa de solucionar os problemas relacionados tanto a adesão de materiais e revestimentos, bem como a baixa repelência a solventes com diferentes polaridades. A finalidade depende da utilização final do produto de madeira. Tratamentos térmicos são capazes de aumentar a hidrofobicidade da superfície, porém afetam significativamente as propriedades mecânicas da madeira (CADEMARTORI *et al.*, 2015a). Tratamentos com anidrido acético (acetilação) podem aumentar a interação interfacial entre madeira e poliestireno (LISPERGUER *et al.*, 2007) e diminuir a polaridade da madeira, porém liberam ácido acético, o qual é responsável por um odor desagradável e por facilitar a corrosão quando em contato com metais (LI *et al.*, 2000). Impregnação de madeira com nanopartículas, tais como carbonato de cálcio revestido com dióxido de titânio, resultam em superfícies superhidrofóbicas, com estabilidade química e durabilidade (GAO *et al.*, 2015b). Outra alternativa é o tratamento com plasma, o qual apresenta estudos recentes - em comparação a outras áreas da tecnologia da madeira - quanto as suas vantagens de agregar valor à madeira a partir da modificação da superfície desse material. A utilização de plasma possibilita a modificação das propriedades de superfície de polímeros, tais como molhabilidade e adesão, mantendo as suas propriedades estruturais intactas (PODGORSKI *et al.*, 2000).

A tecnologia de plasma já é empregada há algumas décadas em diversos setores industriais, tais como automobilístico, microeletrônica, metalomecânico e têxtil, mostrando-se uma alternativa economicamente viável. Entre as diferentes aplicações da tecnologia de plasma, cita-se a fabricação de componentes eletrônicos, tratamento de filmes e tecidos poliméricos, fabricação de lâmpadas, produção de ozônio e esterilização de equipamentos médicos. Por outro lado, a inserção da tecnologia de plasma no setor de materiais lignocelulósicos é mais recente, especialmente em madeira e produtos à base de madeira. Investimentos de grande

porte têm sido realizados nos últimos anos em prol da inserção desta tecnologia no setor industrial destinado a madeira e seus derivados. Ressalta-se a União Europeia (EU) e o financiamento do projeto DURAWOOD, o qual objetivou, por meio da tecnologia de plasma, aumentar a durabilidade dos revestimentos e a eficiência dos fungicidas em prol da proteção da madeira.

As aplicações da tecnologia de plasma no setor florestal e madeireiro apresentam resultados experimentais promissores, principalmente nas últimas duas décadas, período de maior concentração dos estudos. Estas pesquisas concentram-se na utilização de reatores de plasma a baixa pressão (vácuo) e mais recentemente com reatores a pressão atmosférica, facilitando a adaptação dos sistemas para possível inserção em linhas industriais. Ressalta-se a modificação das propriedades de fibras de madeira utilizadas na confecção de compósitos (LIU *et al.*, 2010; HAN *et al.*, 2011; MOGHADAMZADEH *et al.*, 2011; ALTGEN *et al.*, 2015; HÜNNEKENS *et al.*, 2016), a deposição de camadas nanométricas hidrofóbicas em madeira (DENES *et al.*, 1999; MAGALHÃES e SOUZA, 2002; GAIOLAS *et al.*, 2008; ZANINI *et al.*, 2008; LEVASSEUR *et al.*, 2012; POATY *et al.*, 2013) e o incremento da molhabilidade e propriedades de adesão da superfície (WOLKENHAUER *et al.*, 2007; ODRÁŠKOVÁ *et al.*, 2008; AVRAMIDIS *et al.*, 2010; ACDA *et al.*, 2012; POTOČŇÁKOVÁ *et al.*, 2013; RIEDL *et al.*, 2014; HARDY *et al.*, 2015; NOVÁK *et al.*, 2015).

Nesse contexto, abordou-se neste trabalho o uso de plasma frio em produtos de madeira ou à base de madeira com o intuito de explorar o seu comportamento frente a diferentes processos de modificação de superfície. A pesquisa apresentou dois focos principais: o estudo das propriedades de adesão de produtos à base de madeira; e a deposição de revestimentos em madeira sólida para fins de repelência e proteção. O desempenho de alguns destes materiais foi acompanhado por estudos de envelhecimento natural, de maneira a estimar a vida útil das modificações superficiais realizadas. Os resultados apresentados podem contribuir com a difusão do conhecimento para estimular a aplicação da tecnologia de plasma no setor florestal e madeireiro, principalmente do ponto de vista industrial e do mercado brasileiro de produtos de madeira, visto que já existem empresas nacionais e internacionais capacitadas a aplicar esta tecnologia em grande escala.

Esta tese está organizada em capítulos. O Capítulo 1 é composto deste item introdutório e da revisão de literatura, esta última com tópicos acerca de conceitos de adesão e molhabilidade; conceitos de plasma e ativação e polimerização por plasma

da superfície de madeira e de produtos à base de madeira, bem como o efeito dessas modificações nas propriedades do material. O Capítulo 2 (ver detalhes da publicação no Apêndice 1) investiga o efeito do tratamento por plasma frio em uma atmosfera inerte de gás hélio na molhabilidade de painéis de fibras de madeira de densidade média (MDF). Os painéis foram submetidos a diferentes níveis de potência e tempo de tratamento. O Capítulo 3 (ver detalhes da publicação no Apêndice 2) investiga as propriedades de adesão e a cinética de formação de um filme acrílico na superfície de painéis MDF modificados por plasma frio em uma atmosfera inerte de argônio. O Capítulo 4 investiga a adesão de nanopartículas de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) em compósitos polímero-madeira modificados por plasma frio. A interação das nanopartículas com a superfície dos compósitos foi caracterizada quanto a sua morfologia, rugosidade superficial, estrutura química, molhabilidade e nanodureza. O Capítulo 5 investiga a deposição de filmes hidrofóbicos em madeira de duas espécies por meio de um reator de plasma frio a pressão atmosférica, o qual simula uma linha industrial.

## 1.2 REVISÃO DE LITERATURA

### 1.2.1 CONCEITOS DE ADESÃO E MOLHABILIDADE

A adesão pode ser definida como o estado em que duas superfícies são mantidas unidas por meio de forças interfaciais. A adesão decorrente de forças intermoleculares de origem química ou física é denominada como adesão específica, enquanto que a existência de ações de enganchamento é conhecida como adesão mecânica. A adesão específica está relacionada a existência de alguma atração entre os átomos e as moléculas que compõe o adesivo e o aderente, a qual envolve forças de ligação primária, ligações de hidrogênio e ligações de Van der Waals. Já a adesão mecânica é resultado do enganchamento mecânico entre a superfície do aderente e o adesivo (WEGMAN e TWISK, 2012; ASTM, 2015).

As forças de atração entre átomos e moléculas podem apresentar diferentes formas. As forças devido a flutuação na nuvem de elétrons são conhecidas como forças de dispersão (forças de London). Este tipo de força é comum em todo o tipo de matéria e auxilia na adesão destes em meio condensado. Apresenta fraca interação atômica, porém o seu efeito acumulativo é significativo devido ao envolvimento de todos os átomos presentes. Já ligações covalentes entre adesivo e aderente, se geradas por meio de reações químicas ou por radiação de alta energia, podem proporcionar ligações muito fortes (DAHLQUIST, 2006). As forças de Van der Waals são as mais importantes quanto a adesão de materiais. Porém, a natureza exata dessas forças e a sua influência sobre a resistência de adesão e coesão são difíceis de determinar (PETRIE, 2007).

As forças que mantêm um adesivo fixado a um substrato ou que mantêm a integridade de um sólido podem ser mensuradas como o trabalho necessário para separar duas superfícies. Estas forças são dependentes de forças intermoleculares existentes no material e sobre o espalhamento intermolecular, as quais denominam-se como energia de superfície ( $\gamma$ ) e é, geralmente, mensurada em  $\text{mJ/m}^2$ . A energia livre de superfície e a mobilidade macromolecular de materiais poliméricos afeta simultaneamente as características de adesão. Estes fatores podem ser visualizados durante o processo de adesão, o qual ocorre por meio de difusão, adsorção ou enganchamento (CARLOTTI e MAS, 1998). A energia livre de superfície de sólidos com baixa intensidade – por exemplo, como observado em materiais poliméricos – pode ser estimada indiretamente por meio de métodos de mensuração do ângulo de contato (PETRIE, 2007). O ângulo de contato pode ser mensurado em nível macroscópico para a caracterização da molhabilidade média de materiais (DECKER *et al.*, 1999).

A magnitude do ângulo de contato depende das forças de atração entre o sólido e o líquido e a tensão superficial deste líquido. A primeira representação do ângulo de contato ( $\Theta$ ) foi proposta por Young (Equação de Estado) considerando-se um equilíbrio de energia, a qual compreende o balanço vetorial de três tensores: tensão superficial do ar no sólido ( $\gamma_{sa}$ ), tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor ( $\gamma_{lv}$ ) e a tensão interfacial entre o sólido e o líquido ( $\gamma_{sl}$ ). O balanço de forças pode ser descrito conforme a Equação 1 (DAHLQUIST, 2006).

$$\gamma_{sa} = \gamma_{lv} + \gamma_{sl} \cos \theta$$

Equação 1



Para a mensuração do ângulo de contato, uma gota de um determinado líquido é depositada sobre a superfície de um sólido. Assume-se que o líquido não reage com o sólido e a superfície deste é perfeitamente lisa e rígida. A gota tende a fluir e entrar em equilíbrio com a superfície do sólido (PETRIE, 2007). Os métodos mais comuns para a mensuração do ângulo de contato são gota séssil, gota pendente e placa de Wilhelmy (SHANG *et al.*, 2008).

A determinação do ângulo de contato utilizando-se solventes polares e apolares pode inferir modificações na energia de superfície, a qual está relacionada às características de revestimento da madeira e de produtos à base de madeira (PÉTRISSANS *et al.*, 2003). Para água, um ângulo de contato menor que  $90^\circ$  caracteriza uma superfície hidrofílica, enquanto que um ângulo maior que  $90^\circ$  remete a uma superfície hidrofóbica (WU e BAGHDACHI, 2015). No entanto, estas determinações devem levar em conta a natureza química e a rugosidade da superfície (ADAMSOM, 1990).

O ângulo de contato de um líquido em uma superfície sólida lisa e ideal é um indicativo da molhabilidade de superfície, tal como proposto pela Equação de Young. Esta molhabilidade pode ser avaliada por meio de dois tipos de ângulo de contato, estático e dinâmico. O ângulo de contato estático representa uma aproximação do valor em equilíbrio, porém tende a ser facilmente afetado por fatores como rugosidade da superfície, homogeneidade química e reorganização da superfície. Por outro lado, o ângulo de contato dinâmico (de avanço e de regresso) é muito mais reproduzível em termos de mensuração, revelando mais informações valiosas a respeito da superfície do material. A diferença entre o ângulo de avanço ( $\Theta_A$ ) e o ângulo de regresso ( $\Theta_R$ ) é denominada de histerese, a qual é importante na determinação do quão facilmente uma gotícula pode se mover sobre uma superfície (MIWA *et al.*, 2000; MARMUR, 2004; BALU *et al.*, 2008; WU e BAGHDACHI, 2015). Tipicamente, os valores de histerese variam de  $5^\circ$  a  $20^\circ$ , porém também podem ser significativamente mais altos (BUTT *et al.*, 2013). Entre os fatores de influência na histerese, ressalta-se o nível de contaminação do líquido e da superfície do sólido, rugosidade da superfície e imobilidade da superfície em uma escala macromolecular (ADAMSON e GAST, 1997).

No mesmo contexto, pode-se ressaltar o trabalho de adesão ( $WoA$ ), o qual pode ser obtido mensurando-se a tensão superficial do líquido ( $\gamma_V$ ) e o ângulo de contato ( $\Theta$ ). Esta propriedade é descrita conforme a Equação 2, conhecida como Equação de Young-Dupré (DAHLQUIST, 2006).

$$W_{oA} = \gamma_{lv} (1 + \cos\theta)$$

Equação 2

### 1.2.2 CONCEITOS DE PLASMA

Desde a última década, a química verde e as fontes naturais renováveis tem recebido importante atenção devido as suas exigências ambientais e possíveis aplicações (POPESCU *et al.*, 2011). Entre as tecnologias com baixo impacto ambiental, destaca-se o tratamento por plasma. O processamento por plasma é uma tecnologia bem estabelecida e vital na manufatura de materiais em diferentes setores industriais, tais como têxtil, automotivo, aeroespacial e biomédico (SANKARAN, 2011). Entre as vantagens que o tratamento por plasma oferece, ressaltam-se que é um processo livre de solventes, pode ser utilizado como processo contínuo e a variedade de atmosferas em que pode ser aplicado, induzindo a modificações químicas com propósitos específicos quanto as propriedades dos materiais (GAIOLAS *et al.*, 2008). A difusão para aplicações industriais do processamento de materiais por plasma tem aumentado, visto que este tratamento produz efeitos únicos de valor comercial, os quais não podem ser obtidos de outra forma. Além disso, o processamento por plasma pode resultar em redução de insumos comparado a processos convencionais e redução da produção de subprodutos indesejáveis e/ou minimização de resíduos tóxicos em comparação aos métodos tradicionais (ROTH, 2001).

O plasma é considerado como o quarto estado da matéria, visto que apresenta maior poder de ativação em relação aos estados gasoso, sólido e líquido (IÑAGAKI, 1996). O plasma pode ser definido como um conjunto de partículas carregadas que se movem de maneira aleatória e que se caracterizam por serem eletricamente neutras (LIEBERMAN e LICHTENBERG, 1994; MAGALHÃES e SOUZA, 2002). Estas partículas carregadas interagem simultaneamente no plasma com outras partículas devido a sua natureza de longo alcance da força elétrica (SANKARAN, 2011). Para a formação e a sustentação do plasma, é necessária alguma fonte de energia capaz de produzir a ionização necessária a partir de um campo elétrico. Este campo elétrico pode ser produzido por fontes de corrente direta (DC), corrente alternada (AC), radiofrequência (RF) e micro-ondas. Frequências tipicamente utilizadas são 100 kHz

em fontes AC, 13,56 MHz para RF e 2,45 GHz em fontes de micro-ondas (ROSSNAGEL *et al.*, 1991).

Esta sustentação da descarga por plasma é influenciada pelas colisões existentes entre elétrons, íons e espécies neutras. Estas colisões são responsáveis, eventualmente, por determinar o equilíbrio do plasma e os processos químicos. As colisões envolvendo elétrons são dominantes para determinar o comportamento macroscópico da descarga luminescente. As colisões podem ser divididas em colisões elásticas e inelásticas. As colisões elásticas conservam a energia cinética das partículas colididas, enquanto que as colisões inelásticas modificam a energia interna ou o estado das partículas colididas (CHAPMAN, 1980; SHUL e PEARTON, 2000)

A atuação do plasma dá-se na superfície dos materiais, em que o objetivo principal é a modificação das propriedades químicas e físicas (IÑAGAKI, 1996). As partículas energizadas presentes na descarga de plasma são capazes de quebrar ligações químicas covalentes em materiais orgânicos, resultando na criação de radicais livres na superfície. Praticamente todas as ligações químicas que envolvem estruturas orgânicas podem ser dissociadas em uma descarga de plasma. No entanto, a dissociação de ligações insaturadas e a formação de múltiplos radicais livres exige altas energias durante a descarga de plasma (DENES *et al.*, 1997). Estas reações dos radicais formados durante a descarga de plasma incluem cisão de cadeias, transferência de radicais, oxidação e recombinação das superfícies dos polímeros (Wu, 1982).

A modificação das superfícies por meio do plasma pode ser subdividida em três tipos gerais: funcionalização ou ativação, revestimento ou deposição, e remoção de camadas superficiais do material (*etching* ou *ablation*) (ROSSEL, 2007). No entanto, as modificações na superfície do material dependem de alguns fatores, tais como composição do substrato e o gás utilizado, estes que podem ser, por exemplo, nitrogênio, argônio, hélio, metano e amônia (FINSON *et al.*, 1995). Por outro lado, a otimização do processo de tratamento com plasma dá-se por meio de parâmetros como pressão, potência, tempo de tratamento e vazão do gás (ROSSEL, 2007).

O plasma pode ser classificado quanto a temperatura e a pressão. Quanto a temperatura, pode ser classificado como em equilíbrio (plasma quente) ou em não-equilíbrio (plasma frio ou de baixa temperatura). Este equilíbrio está relacionado ao equilíbrio térmico entre as espécies presentes na descarga de plasma (DENES *et al.*, 1997). Plasma quente pode atingir temperaturas superiores a 15000 K (14.726,85°C).

Já o plasma frio apresenta temperaturas entre 300 e 2000 K (entre 26,85 e 1.726,85°C) (CHAPMAN, 1980). Em relação a pressão, pode ser utilizado de duas maneiras: gerado sobre pressão reduzida (descarga luminescente) ou gerado no ar sobre pressão atmosférica (barreira dielétrica ou descarga corona) (BOENIG, 1982; UEHARA, 1999; KOGELSCHATZ, 2003).

Especificamente, o plasma frio é um procedimento definido como um gás ionizado parcialmente, no qual a energia média dos elétrons é consideravelmente mais elevada do que a dos íons e das moléculas de gás. A energia produzida para gerar o plasma frio é muito pequena sendo proporcional ao aumento da temperatura que fica próxima a 25°C (CUBAS e MACHADO, 2012). Porém, a temperatura média do gás pode chegar a 1000°C. Além disso, a quantidade de elétrons e íons presentes no plasma frio é menor do que a quantidade de átomos e moléculas neutras (CHAPMAN, 1980). O plasma frio apresenta uma série de vantagens, tais como: a maioria dos compostos fenólicos voláteis podem ser utilizados como material monomérico, o processo de recobrimento pode ser realizado em apenas uma etapa de reação, apenas uma pequena quantidade de material é necessária para a implementação da técnica e não apresenta grandes consumos de energia (SARMADI *et al.*, 1995).

O plasma frio apresenta capacidade de indução de polimerização de um gás precursor na superfície de determinado substrato, além da introdução de grupos funcionais (SANTOS e SIMÃO, 2010). A técnica de plasma frio permite a geração de camadas protetoras nas superfícies de polímeros, incrementando características como a resistência a abrasão, dureza e resistência ao calor, e simultaneamente, cria novas propriedades para o material, tais como inércia química e biocompatibilidade (SARMADI *et al.*, 1995; THIRÉ *et al.*, 2004).

A síntese assistida por plasma, seja uma reação de deposição ou grafitização, envolve a fragmentação dos gases do plasma e a reorganização das espécies neutras e carregadas resultantes, seja dentro ou fora da área de descarga de plasma, em estruturas de alto peso molecular (HUA *et al.*, 1997; MARTIN *et al.*, 2002). As reações de grafitização e polimerização na superfície de polímeros ativados por plasma envolvem dois processos consecutivos. O primeiro refere-se à criação de sítios ativos, tais como radicais livres, no substrato polimérico. Já o segundo processo trata-se da iniciação das reações de grafitização e polimerização, seja em condições *in situ* (FOUQUET *et al.*, 2014; MOLINA *et al.*, 2017) ou *ex situ* (PEREZ-ROLDAN *et al.*, 2014; REN

et al., 2017), estas dependentes da estabilidade dos sítios ativos (POPESCU *et al.*, 2011).

### 1.2.3 ATIVAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA E DE PRODUTOS À BASE DE MADEIRA POR DESCARGA DE PLASMA FRIO

A exposição da madeira à contaminantes, tais como poeira ou fuligem atmosférica contribui para a inativação da sua superfície. A quantidade de contaminantes necessária para alterar a superfície de um sólido é pequena (AYDIN e DEMIRKIR, 2010). Em um estudo com as madeiras de Douglas-fir e redwood, Stumbo (1964) observou uma redução em torno de 50% da resistência do adesivo após 5 meses de exposição. Este fenômeno de inativação afeta apenas uma fina camada externa da madeira (DINEFF *et al.*, 2011) e pode reduzir as forças de atração na superfície, acarretando em diminuição da sua molhabilidade (PETRIC, 2013).

Entre os mecanismos de ação da inativação, ressalta-se a migração de extrativos para a superfície, rearranjo da estrutura molecular, eliminação de sítios hidroxila da superfície, oxidação da superfície e fechamento dos microporos (CHRISTIANSEN, 1991). Além disso, a severidade da inativação da superfície da madeira pode ser influenciada pelo teor de umidade, nível de temperatura e tempo de exposição do material em determinado ambiente (AYDIN e DEMIRKIR, 2010). Marra (1992) citou ar, luz, calor, tratamentos químicos e utilização de máquinas de beneficiamento como algumas das fontes de inativação da superfície da madeira.

Nesse contexto, o tratamento por plasma frio tem sido utilizado para aumentar a hidrofiliabilidade da superfície por meio da introdução de grupos hidroxilas e carbonilas (ASANDULESA *et al.*, 2010) em diversos materiais lignocelulósicos, tais como fibras de madeira (LIU *et al.*, 2010; HAN *et al.*, 2011), compósitos e painéis de madeira (BYUNG-SUN KIM *et al.*, 2009; MOGHADAMZADEH *et al.*, 2011; HÜNNEKENS *et al.*, 2016), madeira sólida (POTOČŇÁKOVÁ *et al.*, 2013; NOVÁK *et al.*, 2015) e lâminas de madeira (AVRAMIDIS *et al.*, 2012b; TANG *et al.*, 2012a). Nestes materiais, o efeito do tratamento por plasma na molhabilidade superficial é gerado principalmente a partir de alterações em sua estrutura química e processo de limpeza da superfície (DINEFF *et al.*, 2011). Estas modificações da superfície da madeira ocorrem somente na camada mais externa da

superfície (DENES *et al.*, 1999). Concomitantemente ao aumento da molhabilidade superficial, o plasma frio contribui para a modificação de outras características dos materiais lignocelulósicos, com destaque para a rugosidade superficial em escala nanométrica e micrométrica, tal como verificado por (Mirvakili *et al.* (2013); Xie *et al.* (2015)).

Klarhöfer *et al.* (2010) investigaram o efeito do tratamento por plasma atmosférico de argônio e ar sintético em dois dos principais componentes químicos da madeira, celulose e lignina. Os autores observaram oxidação da superfície de lignina em função da geração de grupos carbonila e hidroxila; e redução da superfície de celulose devido a degradação de grupos hidroxila e formação de ligações duplas C=O. Amorim *et al.* (2013a) observaram forte degradação na estrutura da lignina de bagaço de cana-de-açúcar tratado por jato de micro plasma em atmosfera de argônio, especialmente nas ligações C=C e C=O. Os autores também concluíram que os elétrons presentes na descarga de micro plasma podem quebrar significativamente as cadeias alifáticas e anéis aromáticos da lignina.

Os extrativos presentes na superfície da madeira e de produtos à base de madeira também são afetados por descargas de plasma. Sakata *et al.* (1993) atribuíram o aumento da molhabilidade de lâminas de madeira de 18 espécies tropicais tratadas por descarga corona à oxidação dos extrativos. Avramidis *et al.* (2012a) depositaram filmes de compostos extraíveis em água quente e etanol:ciclohexano da madeira de *Pinus sylvestris* em lâminas de ouro e submeteram estes a descargas de barreira dielétrica (DBD) a pressão atmosférica. Por meio da técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), os autores concluíram que o tratamento por DBD resulta em oxidação, degradação e remoção dos extrativos da madeira de *Pinus sylvestris*.

Neste mesmo contexto, Wolkenhauer *et al.* (2009) compararam o efeito do lixamento com o tratamento por DBD na ativação de madeira envelhecida e com a superfície inativa de *Fagus sylvatica*, *Quercus spec.*, *Picea abies* e *Pseudotsuga menziesii*. Os autores observaram aumento da energia de superfície por ambos os métodos, bem como quando aplicados juntos. No entanto, concluíram que o tratamento por plasma é mais interessante, pois a parte polar da energia de superfície é significativamente maior em comparação ao lixamento. Conseqüentemente, isto resulta em melhor trabalho de adesão entre adesivos a base de água e a superfície das madeiras estudadas.

Da mesma maneira, em um estudo com madeira sólida – a qual é majoritariamente composta por celulose, hemiceluloses, lignina e extrativos - do gênero *Fagus* tratada por plasma frio com potência de 300 W por 120 s em atmosfera de ar, Novák *et al.* (2015) observaram por espectroscopia no infravermelho (ATR-FTIR) modificações nas linhas espectrais associadas com ligações C=O e C-O-C. Além disso, em análise da superfície por XPS, os autores identificaram aumento da intensidade dos picos relacionados aos grupos C=O e COOH e, conseqüentemente, aumento da concentração atômica de oxigênio e redução da concentração de carbono. Estas alterações na estrutura química da superfície da madeira de *Fagus* resultaram em redução significativa do ângulo de contato e aumento da energia livre de superfície. Král *et al.* (2015), em estudo com madeira de *Fagus sylvatica* tratada por plasma atmosférico por 30s em atmosfera de ar, evidenciaram efeito significativo especialmente em C=O, e atribuíram a alta estabilidade da ligação C-O (286,6 eV) à celulose. Conseqüentemente, estas modificações são atribuídas à grupos polares, o que corrobora com o incremento da molhabilidade de líquidos polares e da resistência ao cisalhamento na linha de cola observada pelos autores.

A qualidade da colagem também é um fator importante para painéis compensados. Realizou-se tratamento por plasma de baixa pressão com oxigênio (O<sub>2</sub>) e nitrogênio (N<sub>2</sub>) em lâminas de madeira de *Fagus orientalis* L para posterior confecção de painéis compensados com adesivo melamina ureia-formaldeído (MUF). O tipo de gás utilizado na descarga por plasma influenciou significativamente os resultados de resistência ao cisalhamento na linha de cola e resistência a flexão estática, em que o O<sub>2</sub> aumentou a resistência a colagem dos painéis, diferentemente do N<sub>2</sub> que apresentou valores médios estatisticamente iguais ao tratamento controle (TEMİZ *et al.*, 2015). Segundo Aydin e Demirkir (2010), uma maior qualidade de colagem após o tratamento por plasma com O<sub>2</sub> está relacionada a criação de radicais na superfície que reagem uns com os outros e causam reticulação ou ramificação com moléculas de O<sub>2</sub> e átomos de O.

Já Wolkenhauer *et al.* (2007) testaram a adesão entre o adesivo acetato de polivinila (PVA) e a superfície de painéis de fibras e de painéis de partículas tratados com DBD em atmosfera de ar. Por meio de testes de arrancamento do PVA da superfície dos painéis (*force-sensitive peel test*), os autores concluíram que o tratamento por plasma aumentou em 4% e 8% a força necessária para arrancar o revestimento em PVA em painéis de fibra e painéis de partículas, respectivamente.

Král *et al.* (2015) encontraram resultados similares ao concluírem que a resistência ao cisalhamento na linha de cola de madeira de *Fagus sylvatica* revestida com PVA aumentou após tratamento com descarga de barreira coplanar difusa (DCSBD) a pressão atmosférica. Os autores sugeriram a ausência de uma camada limite fraca devido ao efeito do tratamento por plasma na superfície da madeira.

A mistura entre madeira e polímeros sintéticos não produz o efeito desejado no produto final devido a incompatibilidade e a fraca adesão interfacial entre madeira e matrizes poliméricas (LEE *et al.*, 2011). Igualmente, o caráter apolar dos polímeros sintéticos permite somente a presença de interações dipolo induzido-dipolo induzido entre estes e os revestimentos aplicados em sua superfície (tintas e vernizes, por exemplo) (WOLKENHAUER *et al.*, 2008a). Assim, a adesão mecânica, também conhecida como intertravamento mecânico, é uma das principais responsáveis pela compatibilidade parcial entre a madeira e os polímeros sintéticos. A teoria da adesão mecânica baseia-se na presença de irregularidades – verificadas por meio da rugosidade e porosidade do material - na superfície para explicar a melhor adesão e penetração do líquido (LEE, 1992).

Nos polímeros sintéticos, o tratamento por plasma ativa a superfície de maneira similar à própria madeira por meio da quebra de ligações C-C e C-H, o que auxilia na introdução de grupos funcionais polares (JALEH *et al.*, 2010). Dessa maneira, a geração de grupos polares via plasma possibilita as interações polar-polar entre o polímero sintético e o líquido do revestimento. Conseqüentemente, possibilita um ganho substancial na adesão ou na resistência a colagem do revestimento na superfície (WOLKENHAUER *et al.*, 2008a).

Entre as matrizes poliméricas, destaca-se o polipropileno (PP), o qual é amplamente utilizado em compósitos à base de biomassa (BUTYLINA *et al.*, 2012; MAGALHÃES *et al.*, 2013; MATTOS *et al.*, 2014). Especificamente, o PP apresenta baixa energia livre de superfície e, conseqüentemente, baixo grau de adesão superficial devido à ausência de grupos polares e inércia química. Dessa maneira, o PP pode restringir a performance dos materiais compósitos junto a um revestimento hidrofílico (CHASHMEJAHANBIN *et al.*, 2014).

O tratamento por plasma pode auxiliar na interação entre matriz polimérica e enchimento/reforço de materiais compósitos. De acordo com Kazayawoko *et al.* (1999), há a redução das propriedades mecânicas dos materiais compósitos em função da baixa compatibilidade entre fibras de madeira - com caráter polar – e PP,



este último com caráter apolar. Yuan *et al.* (2004) trataram fibras de madeira de *Pinus radiata* com plasma de argônio e ar a baixa pressão com o intuito de melhorar a dispersão das fibras em uma matriz de polipropileno. Os autores observaram que tanto a descarga em gás argônio como em ar foram capazes de aumentar a interação entre as fibras de madeira e o PP, o que resultou em maior resistência do compósito.

#### 1.2.4 POLIMERIZAÇÃO POR PLASMA FRIO EM MADEIRA E EM PRODUTOS À BASE DE MADEIRA

A necessidade de modificação da madeira – um biopolímero naturalmente hidrofílico – advém, principalmente, da sua forte interação com a água, o que afeta significativamente a sua degradação fotoquímica e biológica quando exposta a intempéries naturais (KRÁL *et al.*, 2015). As moléculas de água interagem com os componentes da parede celular da madeira, pois apresentam os mesmos grupos hidroxila e ligações de hidrogênio contidos nas hemiceluloses e lignina, respectivamente (TSHABALALA *et al.*, 1999). A presença destes grupos químicos e a sua distribuição nos materiais fibrosos, tais como a madeira, determinam suas propriedades, especialmente a sorção de água e a reatividade química (ZANINI *et al.*, 2008). Nesse contexto, o desenvolvimento de revestimentos de alta performance é uma das estratégias para elevar a durabilidade dos produtos de madeira para uso estrutural e decorativo (POATY *et al.*, 2013). Em geral, o principal objetivo da modificação das superfícies da madeira é conferir caráter hidrofóbico e estabilidade contra o intemperismo (MAI e MILITZ, 2004). O tratamento por plasma aparece como uma alternativa viável para a funcionalização da madeira (POATY *et al.*, 2013) com diferentes finalidades, tais como criação de superfícies hidrofóbicas (MAGALHÃES e SOUZA, 2002; LEVASSEUR *et al.*, 2012; LEVASSEUR *et al.*, 2013), estabilidade contra o intemperismo (DENES e YOUNG, 1999) e adição de retardantes de chama (PABELIÑA *et al.*, 2012).

Um dos métodos de deposição de filmes finos poliméricos na superfície dos substratos é a polimerização por plasma, a qual dá-se por dissociação ou excitação do gás de um monômero durante a descarga por plasma (JAFARI *et al.*, 2013). Os

precursores utilizados para a deposição de filmes finos por plasma em madeira e seus derivados são principalmente compostos a base de silanos (DENES *et al.*, 1999; BENTE *et al.*, 2004; LEVASSEUR *et al.*, 2012; LEVASSEUR *et al.*, 2013), e gases, tais como, acetileno, etileno, 1-buteno (MAGALHÃES e SOUZA, 2002), metano (BENTE *et al.*, 2004), hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) (ZANINI *et al.*, 2008) e tetrafluorometano (CF<sub>4</sub>) (HAN *et al.*, 2011; POATY *et al.*, 2013), bem como compostos orgânicos e inorgânicos de origem variada (VANDER WIELEN e RAGAUSKAS, 2004; SONG *et al.*, 2013). Superfícies que apresentam grupos relacionados ao polímero silicone são normalmente descritas como a de mais baixa energia livre de superfície e, conseqüentemente, a menor molhabilidade para quaisquer classes de materiais (SAHIN, 2013a).

A dependência da natureza química do gás utilizado para a deposição de filmes hidrofóbicos na madeira foi constatada por Magalhães e Souza (2002). Os melhores resultados encontrados pelos autores foram com o gás 1-buteno, em que o ângulo de contato foi de 140° na seção transversal da madeira de *Pinus caribaea hondurensis*. No entanto, os autores verificaram que o filme depositado na superfície da madeira não é capaz de prevenir a absorção de vapor de água e desorção, pois a técnica não reveste os vasos da estrutura anatômica do material. Vaswani *et al.* (2005) observaram atividade similar em papel e celulose revestidos via plasma a partir dos precursores pentafluoroetano (CF<sub>3</sub>CHF<sub>2</sub>) e octafluorociclobutano (C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), em que obtiveram filmes hidrofóbicos e lipofóbicos, porém estes permitiram a difusão do vapor de água. Já Bente *et al.* (2004) depositaram por DBD a pressão atmosférica um filme hidrofóbico em madeira de *Picea abies* a partir dos gases etano, metano e uma mistura de gás silano/nitrogênio (2% / 98%). Este último não apresentou absorção de água na forma líquida por 32.400 segundos.

Poaty *et al.* (2013) depositaram filmes de CF<sub>4</sub>/Ar na superfície da madeira de *Picea mariana* ((Mill.) B.S.P.) e encontraram um aumento significativo do ângulo de contato para diferentes tempos de exposição e distâncias eletrodo-substrato, com valores em torno de 120°. A análise de XPS confirmou que o tratamento por plasma foi capaz de realizar grafitação de grupos fluorocarbonos, visto que foram observados grupos CF, CF<sub>2</sub> e CF<sub>3</sub> e, ao mesmo tempo, redução da concentração de carbono devido a formação do filme fino na superfície da madeira de *Picea mariana*.

A polimerização por plasma utilizando-se hexametildisiloxano (HDMSO) com alta retenção de grupos metil é uma outra maneira apropriada de criar superfícies hidrofóbicas (ZANINI *et al.*, 2008). A polimerização da madeira de *Acer saccharum*

Marsh. e *Picea mariana* Mill. em uma atmosfera de hélio e HDMSO foi comprovada por Levasseur *et al.* (2012) a partir da presença de grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{-O-(SiCH}_3)_2$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  e  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  na camada mais externa dos materiais estudados. Da mesma maneira, Denes *et al.* (1999) observaram ligações Si-C e Si-O-Si na superfície da madeira de pinus após a deposição de filmes por plasma também com HDMSO a 150 W por 10 minutos. No entanto, os autores verificaram que a utilização de uma potência mais alta (250 W) resultou em redução da quantidade de ligações Si-C na superfície do material. Isto provavelmente ocorreu devido a potência de 250 W gerar um processo de fragmentação mais intenso do monômero. Neste mesmo contexto, Gaiolas *et al.* (2008) concluíram que em um intervalo de 200 a 600 W, o maior ângulo de contato foi obtido com uma potência menor (200 W) para folhas de papel Kraft de *Eucalyptus* tratadas com vapor de viniltrimetoxissilano (VTS) e  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS) em um reator RF-plasma (plasma de radiofrequência).

Zanini *et al.* (2008) utilizaram HDMSO e uma combinação de HDMSO com  $\text{SF}_6$  como precursores na polimerização por plasma das madeiras de *Picea spp.*, *Castanea spp.* e *Populus spp.*. Os autores encontraram um aumento significativo do ângulo de contato de avanço para HDMSO (111-122°) e também para a combinação de HDMSO e  $\text{SF}_6$  (122-136°). Os autores ressaltaram que a fluorinação da superfície das madeiras contribui para a redução do ângulo de histerese e consequente aumento da hidrofobicidade superficial. No entanto, observaram redução da hidrofobicidade da superfície das madeiras em função do aumento do tempo de tratamento (1, 4 e 10 min). Segundo Zanini *et al.* (2005), o aumento do tempo de exposição em uma descarga por plasma com HDMSO reduz o número de ligações Si-CH<sub>3</sub>. Isto pode ser explicado pela forte fragmentação do monômero, isto é, quebra de ligações Si-CH<sub>3</sub> e recombinação, formando ligações C-C, e consequentemente, influenciando o grau de hidrofobicidade da superfície.

Neste mesmo contexto, Denes e Young (1999) observaram aumento da hidrofobicidade e da resistência ao intemperismo da superfície da madeira de *Pinus palustris* Mill. ao incorporarem via RF-plasma uma mistura de PDMSO (polidimetilsiloxano) e dos aditivos benzotriazol, 2-hidroxibenzofenona, ftalocianina e grafite.

A incorporação de outros compostos, sejam de origem orgânica ou inorgânica, também é viável em produtos derivados da madeira ou em componentes majoritários

da madeira. O caráter hidrofílico da celulose é indesejável em determinadas aplicações que necessitam de estabilidade dimensional, tais como embalagens e papel para impressão. Dessa maneira, fibras de celulose têxtil revestidas com nanofibras de celulose foram tratadas com plasma frio de trifluorometano a baixa pressão para aumentar a hidrofobicidade da superfície por meio da inserção de grupos funcionais  $CF_2$  e  $CF_3$ , alcançando valores em torno de  $154^\circ$  para o ângulo de contato (THORVALDSSON *et al.*, 2012). Os autores atribuíram o caráter superhidrofóbico do material ao aumento da rugosidade via revestimento das nanofibras e a deposição dos grupos funcionais de fluorocarbono. O composto hexametildisilano (HDMS) foi polimerizado na superfície de folhas de papel-filtro de celulose, contribuindo para o aumento da resistência a luz ultravioleta. A adesão dos filmes à superfície do papel foi comprovada após não haver alteração do ângulo de contato quando em contato com bases e ácidos (TAN *et al.*, 2001).

Sahin (2013a) concluiu que a deposição via plasma de um revestimento a base de silicone em amostras de papel por meio do composto octametilciclotetrasilano (OMCTSO) age como uma barreira para a difusão da água (redução de 44% para um tratamento de 50 W por 5 min) e permeabilidade ao ar. No entanto, o autor salientou que as condições de tratamento devem ser controladas, visto que observou a redução de 7.5% do brilho do papel com o uso de potência de 100 W. Sahin (2013b), em complemento ao estudo anterior, concluiu que a incorporação de silício na superfície do papel está relacionada a reação direta entre o vapor de OMCTSO ativado e o papel durante a descarga luminescente. O autor afirmou que o bombardeamento de íons ou fótons ultravioletas durante a descarga luminescente resulta tanto na quebra de ligações O-Si e Si-C da molécula de OMCTSO, como na quebra de ligações C-O e O-C-O da celulose.

Da mesma maneira que os compostos a base de silanos, o ácido butanóico e o ácido oleico – ácidos graxos naturalmente presentes em compostos vegetais e animais - foram utilizados para aumentar o grau de hidrofobicidade de fibras de polpa não branqueada e branqueada de celulose Kraft provenientes de madeira de coníferas, *Picea abies* e *Pinus sylvestris*. (POPESCU *et al.*, 2011). Os autores comprovaram, tal como em estudos com silanos anteriormente citados, a eficiência destes ácidos graxos como agentes de grafitização da celulose durante descarga por plasma frio, principalmente o ácido butanóico. Além disso, concluíram que a presença

de lignina na polpa não branqueada facilitou a grafitização devido a geração de mais radicais livres pelos grupos fenólicos oriundos da lignina.

Já a incorporação de grupos funcionais reativos silanos na lignina é interessante quando este material lignocelulósico é utilizado juntamente com polímeros olefínicos (polipropileno, por exemplo) devido às interações superficiais existentes (TORIZ *et al.*, 2004). Estes mesmos autores modificaram lignina Kraft com o composto SiCl<sub>4</sub> (tetracloroeto de silício) e observaram um aumento do número de grupos Si em função do aumento do tempo (0,5-10 min) de tratamento por plasma em um reator rotativo. Em contrapartida, os autores não encontraram uma influência significativa da potência de descarga para tratamentos muito longos (10 min), em que a concentração atômica de grupos Si permaneceu praticamente constante

### 1.3 REFERÊNCIAS

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

ADAMSOM, A. W. **Physical Chemistry of Surfaces**. New Jersey: Wiley-Interscience, 1990.

ADAMSON, A. W.;GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6. Wiley-Interscience, 1997.

ALTGEN, D.;BELLMANN, M.;WASCHER, R.;VIOL, W.;MAI, C. Enhancing mechanical properties of particleboards using plasma treated wood particles. **Eur. J. Wood Prod.**, v. 73, p. 219–223, 2015.

AMORIM, J.;OLIVEIRA, C.;SOUZA-CORRÊA, J. A.;RIDENTI, M. A. Treatment of Sugarcane Bagasse Lignin Employing Atmospheric Pressure Microplasma Jet in Argon. **Plasma Processes and Polymers**, v. 10, n. 8, p. 670-678, 2013a.

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

ASTM. **Standard definitions of terms relating to adhesives (D907) - Annual Book of ASTM Standards**. West Conshohocken: ASTM International, 2015.

AVRAMIDIS;KLARHÖFER, L.;MAUS-FRIEDRICH, W.;MILITZ, H.;VIÖL, W. Influence of air plasma treatment at atmospheric pressure on wood extractives. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 3, p. 469-471, 2012a.

AVRAMIDIS, G.;MILITZ, H.;AVAR, I.;VIÖL, W.;WOLKENHAUER, A. Improved absorption characteristics of thermally modified beech veneer produced by plasma treatment. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 5, p. 545-549, 2012b.

AYDIN, I.;DEMIRKIR, C. Activation of Spruce Wood Surfaces by Plasma Treatment After Long Terms of Natural Surface Inactivation. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 30, n. 5, p. 697-706, 2010.

BALU, B.;BREEDVELD, V.;HESS, D. W. Fabrication of "Roll-off" and "Sticky" Superhydrophobic Cellulose Surfaces via Plasma Processing. **Langmuir**, v. 24, n. 9, p. 4785-4790, 2008.

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

BOENIG, H. **Plasma Science and Technology**. New York: Cornell University Press, 1982.

BUTT, H.-J.;GRAF, K.;KAPPL, M. **Physics and Chemistry of Interfaces**. 3. Wiley-VCH, 2013.

BUTYLINA, S.;HYVÄRINEN, M.;KÄRKI, T. Accelerated weathering of wood–polypropylene composites containing minerals. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 11, p. 2087-2094, 2012.

BYUNG-SUN KIM;BAE-HYEOCK CHUN;LEE, W. I.;HWANG, B.-S. Effect of Plasma Treatment on the Wood Flour for Wood Flour/PP Composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 22, p. 21-28, 2009.

CADEMARTORI, P. H. G.;MISSIO, A. L.;MATTOS, B. D.;GATTO, D. A. Effect of thermal treatments on technological properties of wood from two Eucalyptus species. **An Acad Bras Cienc**, v. 87, n. 1, p. 471-81, 2015a.

CARLOTTI, S.;MAS, A. Improvement of adhesion of PET fibers to rubber by argon-oxygen plasma treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 69, n. 12, p. 2321-2330, 1998.

CHAPMAN, B. **Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching**. New York: John Wiley & Sons, 1980.

CHASHMEJAHANBIN, M. R.;SALIMI, A.;ERSHAD LANGROUDI, A. The study of the coating adhesion on PP surface modified in different plasma/acrylic acid solution. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 49, n. 0, p. 44-50, 2014.

CHRISTIANSEN, A. W. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives : a critical review of the literature. Part II, Chemical reactions. **Wood and Fiber Science**, v. 23, n. 1, p. 69-84, 1991.

CUBAS, A. L. V.;MACHADO, M. D. M. Decomposição de compostos orgânicos voláteis oriundos de postos de gasolina por plasma de descarga corona. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 1, n. 1, p. p.-6-18, 2012.

DAHLQUIST, C. A. Theory of Adhesion. In: TRACTON, A. A. (Ed.). **Coatings Technology: Fundamentals, Testing, and Processing Techniques**. Boca Raton: CRC Press 2006.

DECKER, E. L.;FRANK, B.;SUO, Y.;GAROFF, S. Physics of contact angle measurement. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 156, n. 1–3, p. 177-189, 1999.

DENES, A. R.;TSHABALALA, M. A.;ROWELL, R.;DENES, F.;YOUNG, R. A. Hexamethyldisiloxane-Plasma Coating of Wood Surfaces for Creating Water Repellent Characteristics. **Holzforschung**, v. 53, n. 3, p. 318-326, 1999.

DENES, A. R.;YOUNG, R. A. Reduction of Weathering Degradation of Wood Through Plasma-Polymer Coating. **Holzforschung**, v. 53, n. 6, p. 632, 1999.

DENES, F.;NEILSEN, L. D.;YOUNG, R. A. Cold Plasma State—A New Approach to Improve Surface Adhesion in Lignocellulosic Plastics Composites. **Lignocellulic Plastics Composites**, v. 1, p. 61-110, 1997.

ESTEVEES, B. M.;PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: A Review. **Bioresources**, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.

FINSON, E.;KAPLAN, S.;WOOD, L. Plasma treatment of webs and films. 38<sup>TH</sup> TECHNICAL PROCEEDING OF SOCIETY OF VACUUM COATERS, 1995, Chicago. **Anais**. Chicago, 1995. p. 52-58.

FOUQUET, T.;MERTZ, G.;BECKER, C.;FETZER, L.;ZIARELLI, F.;RUCH, D. In Situ Generation of Plasma-Polymer Standards by Plasma Assisted Free Radical Polymerization. **Plasma Processes and Polymers**, v. 11, n. 10, p. 931-942, 2014.

GAIOLAS, C.;COSTA, A. P.;NUNES, M.;SILVA, M. J. S.;BELGACEM, M. N. Grafting of Paper by Silane Coupling Agents Using Cold-Plasma Discharges. **Plasma Processes and Polymers**, v. 5, n. 5, p. 444-452, 2008.

GAO, Z.;MA, M.;ZHAI, X.;ZHANG, M.;ZANG, D.;WANG, C. Improvement of chemical stability and durability of superhydrophobic wood surface via a film of TiO<sub>2</sub> coated CaCO<sub>3</sub> micro-/nano-composite particles. **RSC Advances**, v. 5, n. 79, p. 63978-63984, 2015b.

HAN, Y.;MANOLACH, S. O.;DENES, F.;ROWELL, R. M. Cold plasma treatment on starch foam reinforced with wood fiber for its surface hydrophobicity. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 2, p. 1031-1037, 2011.



HARDY, J.-M.;LEVASSEUR, O.;VLAD, M.;STAFFORD, L.;RIEDL, B. Surface free radicals detection using molecular scavenging method on black spruce wood treated with cold, atmospheric-pressure plasmas. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 137-142, 2015.

HUA, Z. Q.;SITARU, R.;DENES, F.;YOUNG, R. A. Mechanisms of oxygen- and argon-RF-plasma-induced surface chemistry of cellulose. **Plasmas and Polymers**, v. 2, n. 3, p. 199-224, 1997.

HÜNNEKENS, B.;PETERS, F.;AVRAMIDIS, G.;KRAUSE, A.;MILITZ, H.;VIÖL, W. Plasma treatment of wood-polymer composites: a comparison of three different discharge types and their effect on surface properties. **Journal of Applied Polymer Science**, p. n/a-n/a, 2016.

IÑAGAKI, N. **Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization**. USA: CRC Press, 1996.

JAFARI, R.;ASADOLLAHI, S.;FARZANEH, M. Applications of Plasma Technology in Development of Superhydrophobic Surfaces. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 33, n. 1, p. 177-200, 2013.

JALEH, B.;PARVIN, P.;WANICHAPICHART, P.;SAFFAR, A. P.;REYHANI, A. Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O<sub>2</sub> plasma. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 5, p. 1655-1659, 2010.

KAZAYAWOKO, M.;BALATINECZ, J. J.;MATUANA, L. M. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 24, p. 6189-6199, 1999.

KOGELSCHATZ, U. Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 23, n. 1, p. 1-46, 2003.

KRÁL, P.;RÁHEL', J.;STUPAVSKÁ, M.;ŠRAJER, J.;KLÍMEK, P.;MISHRA, P.;WIMMER, R. XPS depth profile of plasma-activated surface of beech wood (*Fagus sylvatica*) and its impact on polyvinyl acetate tensile shear bond strength. **Wood Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 319-330, 2015.

LEE, K.-Y.;DELILLE, A.;BISMARCK, A. Greener Surface Treatments of Natural Fibres for the Production of Renewable Composite Materials. In: KALIA, S.;KAITH, B. S., *et al* (Ed.). **Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites**: Springer Berlin Heidelberg, 2011.

LEE, S. M. **Handbook of Composite Reinforcements**. Wiley-VCH, 1992.

LEVASSEUR, O.;STAFFORD, L.;GHERARDI, N.;NAUDÉ, N.;BECHE, E.;ESVAN, J.;BLANCHET, P.;RIEDL, B.;SARKISSIAN, A. Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas. **Surface and Coatings Technology**, v. 234, n. 0, p. 42-47, 2013.

LEVASSEUR, O.;STAFFORD, L.;GHERARDI, N.;NAUDÉ, N.;BLANCHARD, V.;BLANCHET, P.;RIEDL, B.;SARKISSIAN, A. Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures. **Plasma Processes and Polymers**, v. 9, n. 11-12, p. 1168-1175, 2012.

LI, J.-Z.;FURUNO, T.;KATOH, S.;UEHARA, T. Chemical modification of wood by anhydrides without solvents or catalysts. **Journal of Wood Science**, v. 46, n. 3, p. 215-221, 2000.

LIEBERMAN, M. A.;LICHTENBERG, A. J. **Principles of Plasma Discharges and Materials Processing**. New Jersey: John Wiley and Sons Wiley, 1994.

LISPERGUER, J.;DROGUETT, C.;RUF, B.;NUÑEZ, M. THE EFFECT OF WOOD ACETYLTATION ON THERMAL BEHAVIOR OF WOOD-POLYSTYRENE COMPOSITES. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 52, p. 1073-1075, 2007.

LIU, Y.;TAO, Y.;LV, X.;ZHANG, Y.;DI, M. Study on the surface properties of wood/polyethylene composites treated under plasma. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 3, p. 1112-1118, 2010.

MAGALHÃES, W. L. E.;PIANARO, S. A.;GRANADO, C. J. F.;SATYANARAYANA, K. G. Preparation and characterization of polypropylene/heart-of-peach palm sheath composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 2, p. 1285-1294, 2013.

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

MAI, C.;MILITZ, H. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds — a review. **Wood Science and Technology**, v. 37, n. 6, p. 453-461, 2004.

MARMUR, A. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. **Langmuir**, v. 20, n. 9, p. 3517-3519, 2004.

MARRA, A. A. **Technology of Wood Bonding: Principles in Practice**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.

MARTIN, A. R.;MANOLACHE, S.;DENES, F. S.;MATTOSO, L. H. C. Functionalization of sisal fibers and high-density polyethylene by cold plasma treatment. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 85, n. 10, p. 2145-2154, 2002.

MATTOS, B. D.;MISSO, A. L.;DE CADEMARTORI, P. H. G.;DE LIMA, E. A.;MAGALHÃES, W. L. E.;GATTO, D. A. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles. **Construction and Building Materials**, v. 61, p. 60-68, 2014.

MIRVAKILI, M. N.;HATZIKIRIAKOS, S. G.;ENGLEZOS, P. Superhydrophobic Lignocellulosic Wood Fiber/Mineral Networks. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 5, n. 18, p. 9057–9066, 2013.

MIWA, M.;NAKAJIMA, A.;FUJISHIMA, A.;HASHIMOTO, K.;WATANABE, T. Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. **Langmuir**, v. 16, n. 13, p. 5754-5760, 2000.

MOGHADAMZADEH, H.;RAHIMI, H.;ASADOLLAHZADEH, M.;HEMMATI, A. R. Surface treatment of wood polymer composites for adhesive bonding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 31, n. 8, p. 816-821, 2011.

MOLINA, R.;TEIXIDO, J. M.;KAN, C. W.;JOVANCIC, P. Hydrophobic Coatings on Cotton Obtained by in Situ Plasma Polymerization of a Fluorinated Monomer in Ethanol Solutions. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 9, n. 6, p. 5513-5521, 2017.

NOVÁK, I.;POPELKA, A.;ŠPITALSKÝ, Z.;MIČUŠÍK, M.;OMASTOVÁ, M.;VALENTIN, M.;SEDLIAČIK, J.;JANIGOVÁ, I.;KLEINOVÁ, A.;ŠLOUF, M. Investigation of beech wood modified by radio-frequency discharge plasma. **Vacuum**, v. 119, p. 88-94, 2015.

ODRÁŠKOVÁ, M.;RÁHEL', J.;ZAHORANOVÁ, A.;TIŇO, R.;ČERNÁK, M. Plasma Activation of Wood Surface by Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 28, n. 2, p. 203-211, 2008.

PABELIÑA, K. G.;LUMBAN, C. O.;RAMOS, H. J. Plasma impregnation of wood with fire retardants. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 272, p. 365-369, 2012.

PEREZ-ROLDAN, M. J.;DEBARNOT, D.;PONCIN-EPAILLARD, F. Surface chemistry of PET for enhancing its antifouling properties. **RSC Advances**, v. 4, n. 109, p. 64006-64013, 2014.

PETRIC, M. Surface Modification of Wood: A Critical Review. **Rev. Adhesion Adhesives**, v. 1, n. 2, p. 216-247, 2013.

PETRIE, E. **Handbook of Adhesives and Sealants**. 2. McGraw-Hill Education, 2007.

PÉTRISSANS, M.;GÉRARDIN, P.;BAKALI, I. E.;SERRAJ, M. Wettability of Heat-Treated Wood. **Holzforschung**, v. 57, n. 3, p. 301-307, 2003.

POATY, B.;RIEDL, B.;BLANCHET, P.;BLANCHARD, V.;STAFFORD, L. Improved water repellency of black spruce wood surfaces after treatment in carbon tetrafluoride plasmas. **Wood Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 411-422, 2013.

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

POPESCU, M.-C.;TOTOLIN, M.;TIBIRNA, C. M.;SDROBIS, A.;STEVANOVIC, T.;VASILE, C. Grafting of softwood kraft pulps fibers with fatty acids under cold plasma conditions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n. 2, p. 326-335, 2011.

POTOČŇÁKOVÁ, L.;HNILICA, J.;KUDRLE, V. Increase of wettability of soft- and hardwoods using microwave plasma. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 45, p. 125-131, 2013.

REN, Y.;DING, Z.;WANG, C.;ZANG, C.;ZHANG, Y.;XU, L. Influence of DBD plasma pretreatment on the deposition of chitosan onto UHMWPE fiber surfaces for improvement of adhesion and dyeing properties. **Applied Surface Science**, v. 396, p. 1571-1579, 2017.

RIEDL, B.;ANGEL, C.;PRÉGENT, J.;BLANCHET, P.;STAFFORD, L. Effect of wood surface modification by atmospheric pressure plasma on waterborne coating adhesion. **BioResources**, v. 9, n. 3, p. 4908-4923, 2014.

ROSSEL, T. N. **Plasma modification of carbon black surface: From reactor design to final application**. (Doutorado) - Universitat Ramon Llull, Barcelona, 2007.

ROSSNAGEL, S. M.;WESTWOOD, W. D.;CUOMO, J. J. **Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamental, Etching, Deposition and Surface Interactions**. New Jersey, USA: 1991.

ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing**. New York: CRC Press 2001.

SAHIN, H. T. RF-plasma vapor deposition of siloxane on paper. Part 1: Physical evolution of paper surface. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 558-563, 2013a.

SAHIN, H. T. RF-plasma vapor deposition of siloxane on paper. Part 2: Chemical evolution of paper surface. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 564-569, 2013b.

SAKATA, I.;MORITA, M.;TSURUTA, N.;MORITA, K. Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, n. 7, p. 1251-1258, 1993.

- SANKARAN, R. M. **Plasma Processing of Nanomaterials**. Boca Raton, FL: 2011.
- SANTOS, A. E. F.;SIMÃO, R. A. Hidrofobicidade de filmes de amido de milho produzido por tratamento de plasma com hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) e hexametildisiloxano (HMDSO). PAINEL PEMM, 2010, **Anais.**, 2010. p.
- SARMADI, A. M.;YING, T. H.;DENES, F. HMDSO-plasma modification of polypropylene fabrics. **European Polymer Journal**, v. 31, n. 9, p. 847-857, 1995.
- SHANG, J.;FLURY, M.;HARSH, J. B.;ZOLLARS, R. L. Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 328, n. 2, p. 299-307, 2008.
- SHUL, R. J.;PEARTON, S. J. **Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques**. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- SONG, Z.;TANG, J.;LI, J.;XIAO, H. Plasma-induced polymerization for enhancing paper hydrophobicity. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 928-933, 2013.
- STUMBO, D. A. Influence of surface aging prior to gluing on bond strength of Douglas-fir and redwood. **Forest Products Journal**, v. 14, n. 12, p. 53-55, 1964.
- TAN, I. H.;DA SILVA, M. L. P.;DEMARQUETTE, N. R. Paper surface modification by plasma deposition of double layers of organic silicon compounds. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, n. 4, p. 1019-1025, 2001.
- TANG, L.;ZHANG, R.;ZHOU, X.;PAN, M.;CHEN, M.;YANG, X.;ZHOU, P.;CHEN, Z. dynamic adhesive wettability of Poplar Veneer with cold oxygen plasma treatment. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 3327-3339, 2012a.
- TEMIZ, A.;AKBAS, S.;AYDIN, I.;DEMIRKIR, C. The effect of plasma treatment on mechanical properties, surface roughness and durability of plywood treated with copper-based wood preservatives. **Wood Science and Technology**, v. 50, n. 1, p. 179-191, 2015.

THIRÉ, R. M. S. M.;SIMÃO, R. A.;ARAÚJO, P. J. G.;ACHETE, C. A.;ANDRADE, C. T. Reduction of hydrophilicity of biodegradable starch-based films by plasma polymerization. **Polimeros-Ciencia E Tecnologia**, v. 14, n. 1, p. 57-62, 2004.

THORVALDSSON, A.;EDVINSSON, P.;GLANTZ, A.;RODRIGUEZ, K.;WALKENSTRÖM, P.;GATENHOLM, P. Superhydrophobic behaviour of plasma modified electrospun cellulose nanofiber-coated microfibers. **Cellulose**, v. 19, n. 5, p. 1743-1748, 2012.

TORIZ, G.;RAMOS, J.;YOUNG, R. A. Lignin–polypropylene composites. II. Plasma modification of kraft lignin and particulate polypropylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 3, p. 1920-1926, 2004.

TSHABALALA, M. A.;DENES, A. R.;WILLIAMS, R. S. Correlation of water vapor adsorption behavior of wood with surface thermodynamic properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 73, n. 3, p. 399-407, 1999.

UEHARA, T. Corona discharge treatment of polymers. In: MITTAL, K. L., PIZZI, A. (Ed.). **Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications**. USA: CRC Press, 1999.

VANDER WIELEN, L. C.;RAGAUSKAS, A. J. Grafting of acrylamide onto cellulosic fibers via dielectric-barrier discharge. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 3, p. 477-482, 2004.

VASWANI, S.;KOSKINEN, J.;HESS, D. W. Surface modification of paper and cellulose by plasma-assisted deposition of fluorocarbon films. **Surface and Coatings Technology**, v. 195, n. 2–3, p. 121-129, 2005.

WEGMAN, R. F.;TWISK, J. V. **Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding**. Waltham: Elsevier Inc., 2012.

WOLKENHAUER, A.;AVRAMIDIS, G.;HAUSWALD, E.;MILITZ, H.;VIÖL, W. Plasma Treatment of Wood–Plastic Composites to Enhance Their Adhesion Properties. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 22, n. 16, p. 2025-2037, 2008a.

WOLKENHAUER, A.;AVRAMIDIS, G.;HAUSWALD, E.;MILITZ, H.;VIÖL, W. Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 29, n. 1, p. 18-22, 2009.

WOLKENHAUER, A.;MILITZ, H.;VIÖL, W. Increased PVA-Glue Adhesion on Particle Board and Fibre Board by Plasma Treatment. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 66, n. 2, p. 143-145, 2007.

WU, L.;BAGHDACHI, J. **Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications**. Wiley, 2015.

WU, S. **Polymer Interface and Adhesion**. 1. New York: CRC Press, 1982.

XIE, L.;TANG, Z.;JIANG, L.;BREEDVELD, V.;HESS, D. W. Creation of superhydrophobic wood surfaces by plasma etching and thin-film deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 281, p. 125-132, 2015.

YUAN, X.;JAYARAMAN, K.;BHATTACHARYYA, D. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 35, n. 12, p. 1363-1374, 2004.

ZANINI, S.;RICCARDI, C.;ORLANDI, M.;ESENA, P.;TONTINI, M.;MILANI, M.;CASSIO, V. Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1-4, p. 953-957, 2005.

ZANINI, S.;RICCARDI, C.;ORLANDI, M.;FORNARA, V.;COLOMBINI, M.;DONATO, D.;LEGNAIOLI, S.;PALLESCHI, V. Wood coated with plasma-polymer for water repellence. **Wood Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 149-160, 2008.



## CAPÍTULO 2

### 2 MOLHABILIDADE DE PAINÉIS MDF MODIFICADOS POR PLASMA FRIO

#### 2.1 INTRODUÇÃO

O mercado de painéis de fibras de madeira de média densidade (MDF) tem crescido significativamente nas últimas décadas. A produção de painéis MDF no Brasil foi de 4,4 milhões de m<sup>3</sup> no ano de 2015 (IBÁ - BRAZILIAN TREE INDUSTRY, 2016). Normalmente, o painel MDF é submetido a processos de acabamento superficial com tintas ou lacas com o intuito de utilizar este produto para a fabricação de móveis em geral, tais como: armários, molduras, divisórias e balcões para cozinha (AYRILMIS, 2008; AYRILMIS *et al.*, 2010; AKGÜL *et al.*, 2012a). O tratamento por plasma é uma das alternativas de alta tecnologia utilizadas para a modificação de superfícies, especificamente para polímeros sintéticos (HEGEMANN *et al.*, 2003), biocompósitos (ZHOU *et al.*, 2011), madeira sólida (WOLKENHAUER *et al.*, 2008b; ACDA *et al.*, 2012), polpa e papel (WIELEN *et al.*, 2005; TÓTH *et al.*, 2007), modificação de aço (SUN *et al.*, 2014) e tratamento de águas residuais (WANG *et al.*, 2012). Apesar de esta técnica ser bem conhecida e utilizada em muitas aplicações, ela não foi completamente explorada para a modificação da superfície de painéis MDF.

Os processos de plasma podem ser utilizados para incrementar a hidrofobicidade e proteger a superfície de diferentes materiais (DRUMMOND *et al.*, 1997; MAGALHÃES e SOUZA, 2002; BENTE *et al.*, 2004) sem modificar a estrutura química do interior do material. Além disso, a hidrofilicidade dos materiais também pode ser aumentada (AVRAMIDIS *et al.*, 2012b; TANG *et al.*, 2012b; ZHENG *et al.*, 2012) por meio da introdução de grupos hidroxila e carbonila sobre uma fina camada da superfície (ASANDULESA *et al.*, 2010).

Esta abordagem é importante para materiais rugosos e com superfícies irregulares, tais como os painéis MDF, os quais possuem baixa molhabilidade e propriedades de adesão inadequadas. De acordo com Podgorski *et al.* (2000), os

parâmetros mais importantes durante os tratamentos por plasma são a potência e o tempo de descarga aplicados.

A mensuração do ângulo de contato aparente é uma ferramenta útil para estudar os efeitos da modificação por plasma. O ângulo de contato aparente determinado tanto para solventes polares e apolares permite responder questionamentos a respeito da energia livre de superfície, a qual está relacionada às características de revestimento e adesão da madeira e de compósitos a base de madeira (PÉTRISSANS *et al.*, 2003).

O conhecimento da composição da superfície e a modificação da molhabilidade de painéis MDF permite projetá-los de maneira mais eficiente, principalmente em relação ao seu acabamento final. Neste capítulo explorou-se diferentes potências e tempos de descarga com o intuito de avaliar a viabilidade de futuras aplicações do tratamento por plasma em linhas de acabamento para MDF. O tratamento por plasma pode ser uma boa alternativa de baixo custo para solucionar problemas de adesão durante as etapas de acabamento final de painéis MDF, principalmente quando utilizados compostos orgânicos não-voláteis.

O objetivo proposto no Capítulo 2 foi avaliar o efeito do tratamento por plasma frio de hélio na molhabilidade de painéis MDF quando submetidos a diferentes potências e tempos de descarga.

## 2.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.2.1 Seleção e preparo do material

Painéis MDF produzidos com fibras de madeira de *Pinus taeda* foram adquiridos no mercado madeireiro da cidade de Curitiba, estado do Paraná. Os painéis foram cortados em amostras com dimensões de 50 x 50 x 25 mm (comprimento, largura e espessura, respectivamente) e as superfícies destas foram limpas com uma escova. Antes da realização dos tratamentos de plasma frio, as amostras de MDF foram secas em estufa a  $103\pm 2^\circ\text{C}$  durante 96 horas até a obtenção

de massa constante. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em um dessecador para evitar o contato com a umidade presente no ambiente.

### 2.2.2 Tratamentos de plasma frio

Os tratamentos de plasma frio foram realizados em um reator cilíndrico de aço inoxidável com 50 cm de diâmetro (FIGURA 1). Este reator foi desenvolvido pela Embrapa Florestas e está alocado no Laboratório de Tecnologia da Madeira desta instituição.

O reator funciona por meio de um sistema de vácuo equipado com uma válvula borboleta e um manômetro para mensuração da pressão interna. Uma fonte de potência a radiofrequência (RF) de 13.5 MHz foi acoplada a um eletrodo circular de aço inoxidável com 30 cm de diâmetro. Entre a fonte de potência e o eletrodo circular, dispôs-se um casador de impedância em arranjo capacitivo. O controle dos gases inseridos no interior do reator foi realizado por meio de controladores automáticos. A inserção dos gases no interior do reator deu-se de maneira homogênea por meio de um sistema circular disposto ao redor do reator. As amostras de MDF foram dispostas no eletrodo aterrado, isto é, na base do reator.

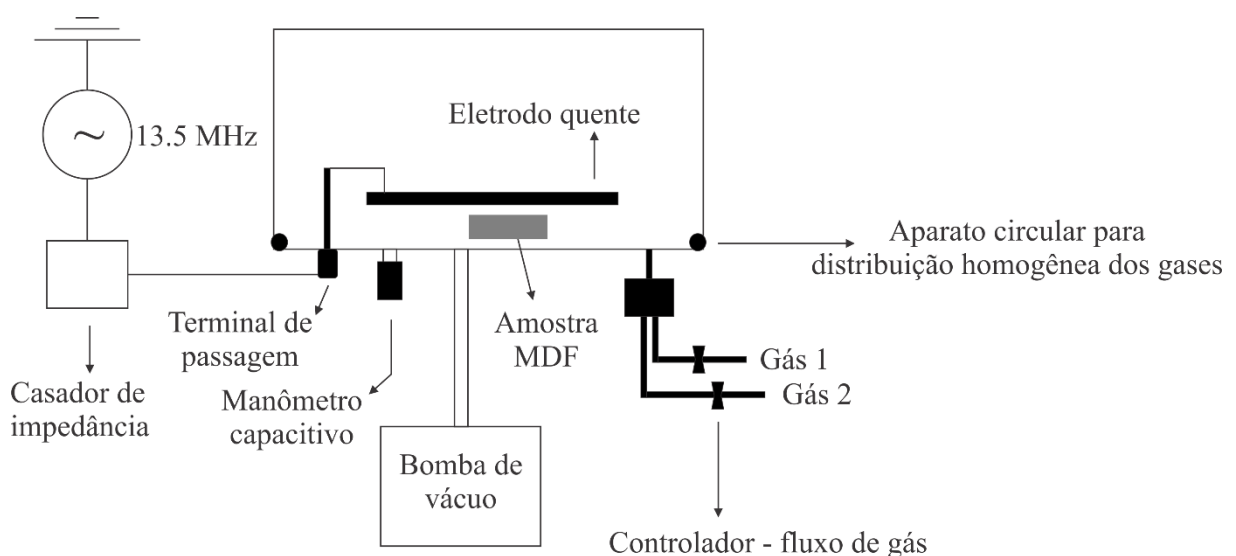


FIGURA 1 – ESQUEMA (VISTA LATERAL) DO REATOR DE PLASMA A FRIO.  
FONTE: O autor (2016)

Antes dos tratamentos de plasma frio, a pressão do reator foi reduzida para 1.33 Pa e o gás hélio (pureza > 99%) foi introduzido no interior do reator por 180 s com o objetivo de remover impurezas e contaminantes. Posteriormente, descargas luminescentes de plasma frio foram aplicadas em temperatura ambiente a uma pressão de 10.66 Pa e um fluxo de gás He de 0.032 Pa.m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> (20 sccm).

O arranjo aplicado no presente estudo consta na TABELA 1 e refere-se a dois níveis de potência e cinco tempos de tratamento. Foram utilizadas 3 amostras para cada uma das condições de tratamento.

TABELA 1 – ARRANJO DOS TRATAMENTOS POR PLASMA A FRIO APLICADOS EM PAINÉIS MDF.

Potência (W)	Tempo de descarga (s)
50	10
	20
	40
	60
	120
150	10
	20
	40
	60
	120

FONTE: O autor (2016)

### 2.2.3 Parâmetros de molhabilidade

O estudo da molhabilidade da superfície de painéis MDF foi realizado por meio da técnica de ângulo de contato (método de gota séssil) em um goniômetro DataPhysics OCA 15+ disponível no Laboratório de BioPolímeros (BioPol) da Universidade Federal do Paraná.

As amostras de MDF não tratadas e modificadas por plasma frio foram ensaiadas após 24 h, tempo em que permaneceram condicionadas em dessecador para evitar ao máximo o contato com a umidade do ambiente.

Três gotículas de água deionizada (tensão superficial de 72,80 mN.m<sup>-1</sup>) com volume de 5 µL foram depositadas na superfície de cada amostra. Com isso, o ângulo de contato (CA) aparente e o volume da gotícula foram mensurados após 5, 15 e 30 s de deposição na superfície do painel MDF, constituindo um estudo cinético do comportamento do solvente em função dos tratamentos realizados. Tais mensurações

ocorreram em condições controladas com temperatura ambiente (20°C) e umidade relativa do ar de 65%. A partir dos dados de CA aparente após 15 s de deposição da gotícula, a energia livre de superfície (SFE) foi determinada com base no método Equação de Estado para tensões interfaciais sólido-líquido. Este método é baseado no modelo descrito por Li e Neumann (1992).

Além disso, gotículas com 5 µl de volume foram depositadas na superfície por meio de uma micropipeta automática. Imagens de alta resolução foram capturadas após 15 s de deposição da gotícula na superfície dos painéis MDF por meio de um estereomicroscópio Zeiss Discovery 1.0. Com isso, a área de espalhamento da gotícula (SCA) foi mensurada em triplicata e em mm<sup>2</sup> a partir das ferramentas de edição do programa AxioVision, adquirido juntamente ao equipamento de microscopia.

#### 2.2.4 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os ensaios de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). A mensuração do efeito dos tratamentos de plasma frio foi realizada em um espectrômetro VG Microtech ESCA 3000. As amostras selecionadas para a caracterização química da superfície foram definidas em função dos resultados de CA aparente, nos quais buscaram-se as condições mais representativas quanto ao efeito do plasma frio na superfície dos painéis MDF.

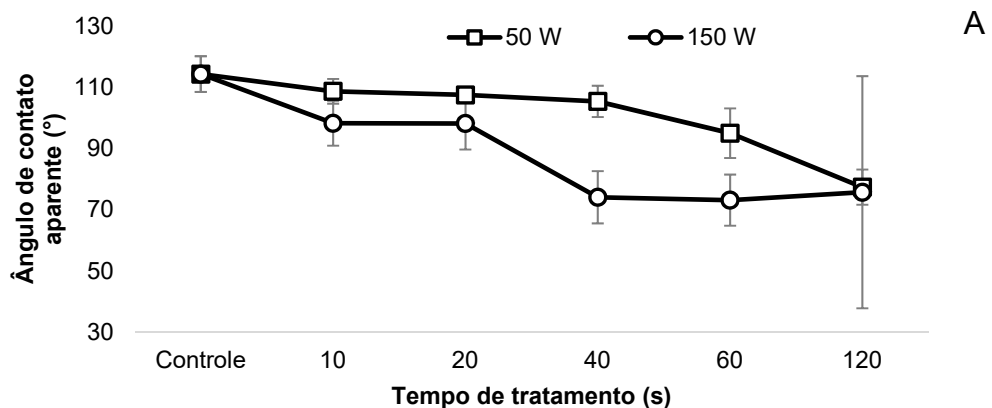
Para a realização dos ensaios, a pressão base no interior da câmara do espectrômetro foi reduzida para  $3 \cdot 10^{-10}$  mbar. Utilizou-se uma fonte de radiação de raios-X Mg K<sub>α</sub> com energia  $h\nu = 1253.6$  eV. O pico de carbono C1s foi utilizado como fator de ajuste em 285 eV para compensar os efeitos de carregamento da superfície (KIM *et al.*, 2005). Determinou-se a composição elementar das áreas correspondentes aos picos C1s e O1s. Além disso, a concentração atômica das ligações químicas C-C/C-H e C=O foi determinada a partir da análise do espectro em alta resolução do pico C1s, de maneira a avaliar a influência do plasma frio na superfície dos painéis MDF. Essas ligações químicas estão fortemente relacionadas ao nível de hidrofobicidade da superfície de um material.

## 2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 2.3.1 Parâmetros de molhabilidade

O CA aparente após 15 s de deposição da gotícula na superfície dos painéis MDF é apresentado na FIGURA 2A em função da potência aplicada. Confirma-se que as amostras não tratadas apresentam baixo nível de molhabilidade (CA  $\sim 114^\circ$ ), tal como evidenciado em outros estudos (AKGÜL *et al.*, 2012a). Os valores médios de CA diminuíram conforme o aumento do tempo de descarga para ambas as potências de 50 e 150 W. Essa redução do CA aparente foi mais pronunciada para a potência de 150 W, principalmente para amostras submetidas a 40 s de descarga luminescente (FIGURA 2A).

O CA aparente médio para 120 s de descarga foi estatisticamente igual para as duas potências aplicadas ( $\sim 75^\circ$  e  $\sim 77^\circ$ , respectivamente). Em resumo, o tratamento de plasma frio na superfície dos painéis MDF converteu a superfície hidrofóbica do MDF em uma superfície hidrofílica.



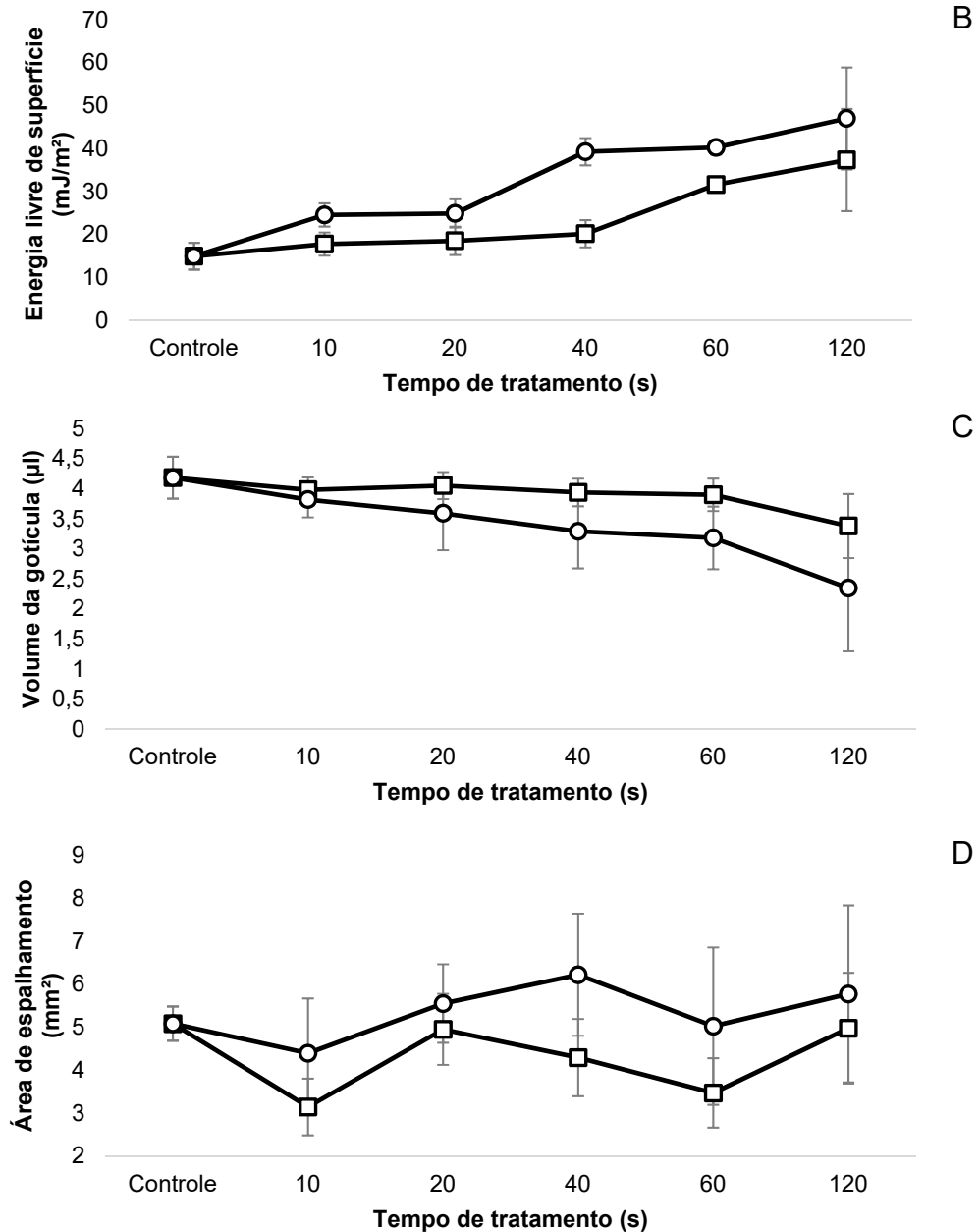


FIGURA 2 – PARÂMETROS DE MOLHABILIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DESCARGA DOS PAINÉIS MDF.  
 FONTE: O autor (2016)

Do ponto de vista industrial, a seleção de parâmetros de processo ideais – baixas ou altas potências e curtos ou longos tempos de descarga – é uma questão que deve ser abordada cuidadosamente, visto que os custos de energia e os tempos de processo (tratamento dos materiais) podem ser minimizados. Por exemplo, 50 W de potência e um tempo de descarga de 60 s são suficientes para a redução dos valores de CA aparente. No entanto, ao triplicar a potência aplicada (150 W) e utilizar um tempo de descarga 6 vezes menor (10 s), obtém-se valores médios de CA aparente similares.

Em relação a SFE, observa-se que os maiores incrementos ocorreram para tempos de descarga de 120 s, os quais correspondem a ~150% e ~214% de aumento para potências de 50 e 150 W, respectivamente (FIGURA 2B). Asandulesa *et al.* (2010) observaram tendências similares ao presente estudo para amostras de madeira sólida modificadas por plasma frio em atmosfera de hélio por 5 s.

Na FIGURA 2C, o comportamento do volume da gotícula é ilustrado em função dos parâmetros de processo (potência e tempo de descarga). Descargas luminescentes de 120 s resultaram nos maiores índices de redução do volume da gotícula de água (~19%/50 W e ~44%/150 W).

A SCA da gotícula de água não apresentou um comportamento sistemático em função do tempo de descarga (FIGURA 2D). Esta constatação está dentro do esperado, visto que diversos parâmetros influenciam a SCA, tais como rugosidade da superfície, ângulo de contato, diâmetro da gotícula e velocidade de impacto da gotícula na superfície do material (CHANDRA *et al.*, 1996; FUJIMOTO *et al.*, 2001; KANNANGARA e SHEN, 2008; WANG *et al.*, 2009).

A morfologia da superfície dos painéis MDF é complexa, visto que se trata de uma mistura de fibras de madeira sem qualquer orientação perpendicular ou longitudinal. Além disso, o efeito do tratamento de plasma frio está limitado a uma camada mais externa da superfície do substrato, enquanto que a SCA tende a sofrer influência de camadas mais profundas do substrato. Duncan *et al.* (2005) afirmaram que o espalhamento de uma gotícula ocorre por difusão ou capilaridade do líquido através do substrato. Dessa maneira, a textura da superfície e a morfologia das fibras afetam a direção de propagação do espalhamento da gotícula. No presente estudo, a utilização de uma potência de 150 W e 20 s de tempo de descarga resultou no maior nível de espalhamento. Já a combinação de 150 W e 120 s resultou na maior deformação da gotícula de água. Em geral, gotículas de água depositadas em superfícies não tratadas ou modificadas por plasma frio em condições de baixa severidade apresentam um formato circular (FIGURA 3A). É importante ressaltar que o decréscimo do CA aparente não apresenta relação direta com a SCA, visto que não se observou incremento da SCA para a maioria dos tratamentos de plasma frio aplicados.



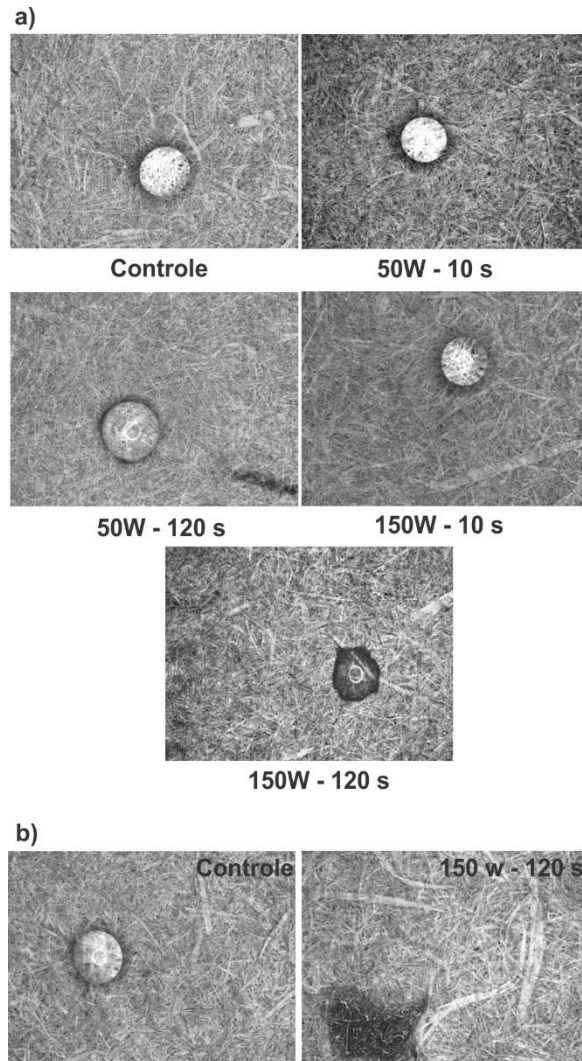


FIGURA 3 – IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO DAS GOTÍCULAS DE ÁGUA DEPOSITADAS NA SUPERFÍCIE DOS PAINÉIS MDF APÓS 15 SEGUNDOS (a) E 5 MINUTOS (b).  
 FONTE: O autor (2016)

A cinética do CA aparente em função do tempo de deposição da gotícula de água está ilustrada na FIGURA 4. É importante ressaltar que os tratamentos de plasma frio com 50 W de potência estabilizaram o CA aparente em função do tempo. Apenas um decréscimo do CA aparente de aproximadamente 8,6% pode ser observado para a combinação de 50W/120s. Em contrapartida, a utilização de uma potência três vezes superior (150 W) resultou em substanciais alterações no CA aparente. Essa variação observada entre 5 e 30 s confirma a hipótese de que 15 s é um tempo de deposição da gotícula adequado para analisar o comportamento cinético do mesmo, visto que apresentou relativa estabilidade neste ponto.

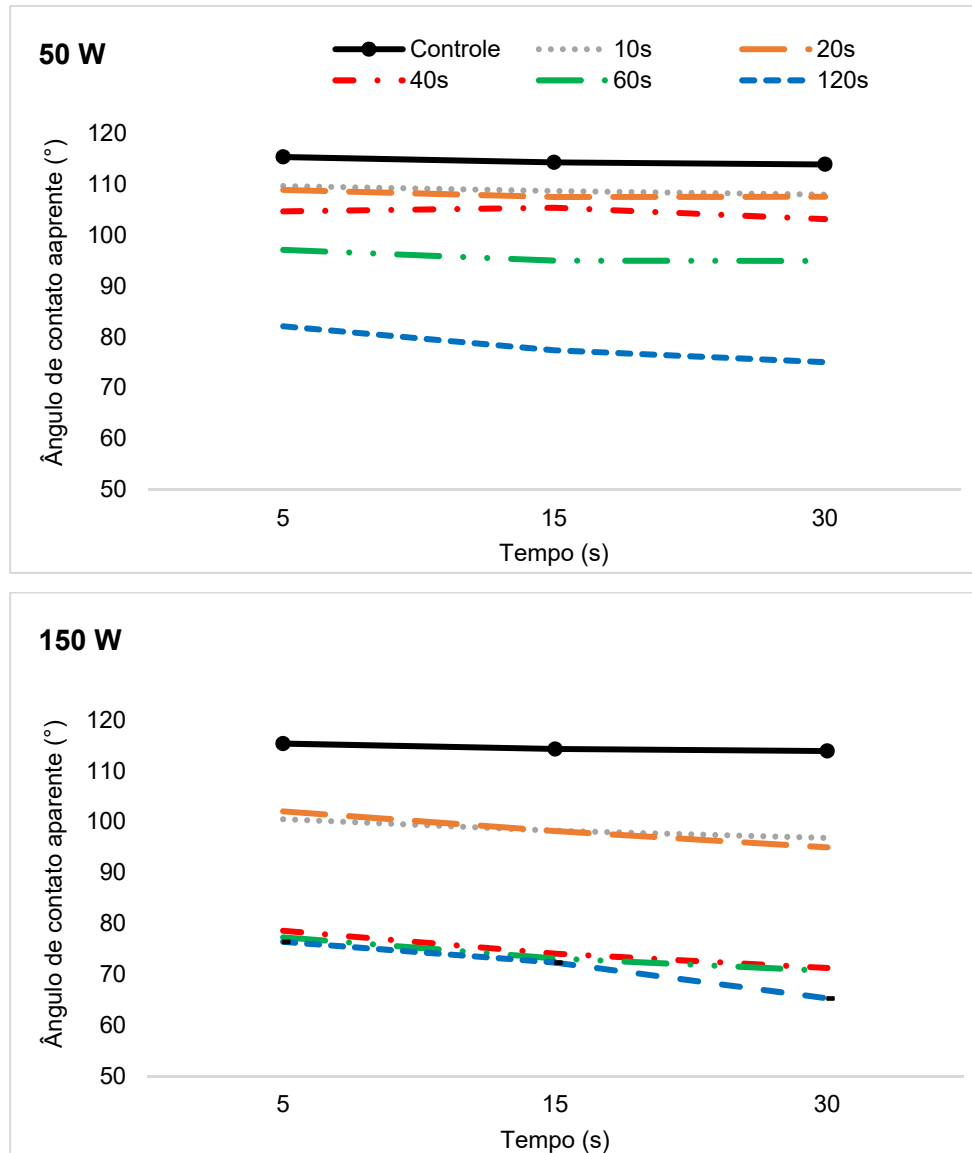


FIGURA 4 – ESTUDO CINÉTICO DO ÂNGULO DE CONTATO APARENTE PARA CADA TRATAMENTO POR PLASMA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DA GOTÍCULA NA SUPERFÍCIE DOS PAINÉIS MDF.

FONTE: O autor (2016)

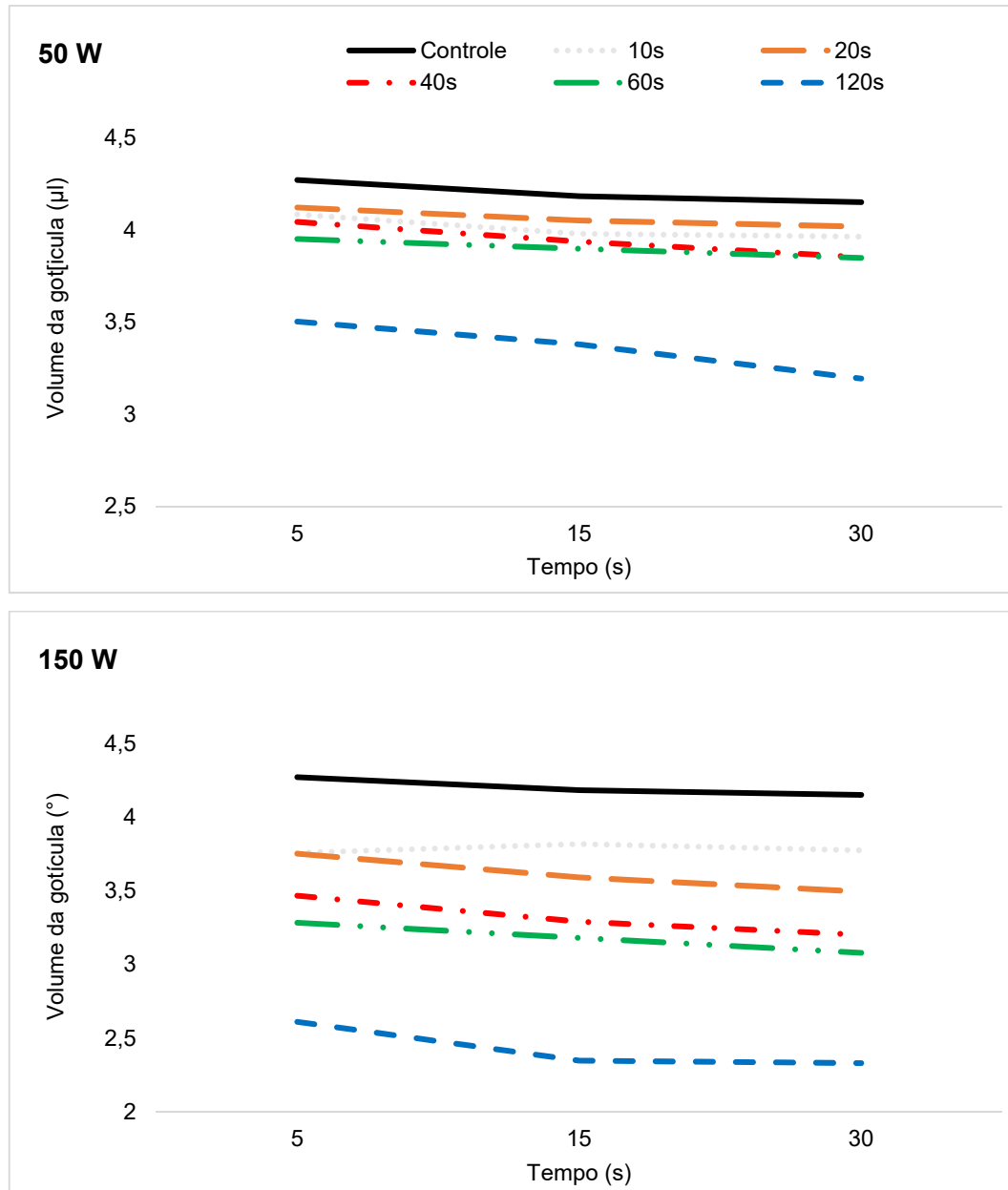


FIGURA 5 – ESTUDO CINÉTICO DO VOLUME DA GOTÍCULA PARA CADA TRATAMENTO POR PLASMA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE DEPOSIÇÃO DA GOTÍCULA NA SUPERFÍCIE DOS PAINÉIS MDF.

FONTE: O autor (2016)

Após 5 minutos de contato da gotícula com a superfície dos painéis MDF modificados por plasma frio a 150W/120s, observou-se absorção total da mesma. Já em relação as amostras de MDF não tratadas, verificou-se que o formato circular da gotícula se manteve e o nível de absorção da mesma na superfície do substrato foi insignificante (FIGURA 3B). Em geral, o volume da gotícula de água entre 5 e 30 s de deposição praticamente não foi alterado quando utilizada uma potência de 50 W (FIGURA 5), em que modificações foram visíveis apenas para tempos de descarga de

120 s (aproximadamente 9% de decréscimo no volume). Para a potência de 150 W e tempos de descarga de 20 e 60 s, observou-se redução considerável do volume da gotícula de água.

### 2.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

Os espectros de alta resolução do C1s mostraram um pico típico a 285 eV de energia de ligação, este relacionado a ligações químicas C-C e C-H. Além disso, um pico a 288.61 eV relacionado a ligações químicas C=O também se faz presente, porém de maneira menos intensa (FIGURA 6).

Conforme o aumento da potência de tratamento do plasma frio, observa-se um incremento dos grupos carbonila, o que explica o aumento significativo do caráter hidrofílico das superfícies de MDF tratadas. O aumento da razão O/C em função da potência aplicada nos painéis MDF está de acordo com esta observação de maior hidrofiliabilidade da superfície do substrato modificado por plasma frio (TABELA 2). Shi *et al.* (2011) observaram comportamento similar ao presente estudo em substrato de politetrafluoretileno (PTFE, popularmente conhecido como teflon) modificados por plasma.

TABELA 2 – COMPOSIÇÃO ATÔMICA E CONCENTRAÇÃO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS DOS PAINÉIS MDF NÃO TRATADOS E MODIFICADOS POR PLASMA A FRIO.

Tratamento	% C	% O	Razão O/C	% C-C/C-H	% C=O
Controle	79,9	20,1	0,25	90	10
50W – 120s	76,9	23,1	0,30	85,5	14,5
150W – 40s	77,5	22,5	0,29	80	20

FONTE: O autor (2016)

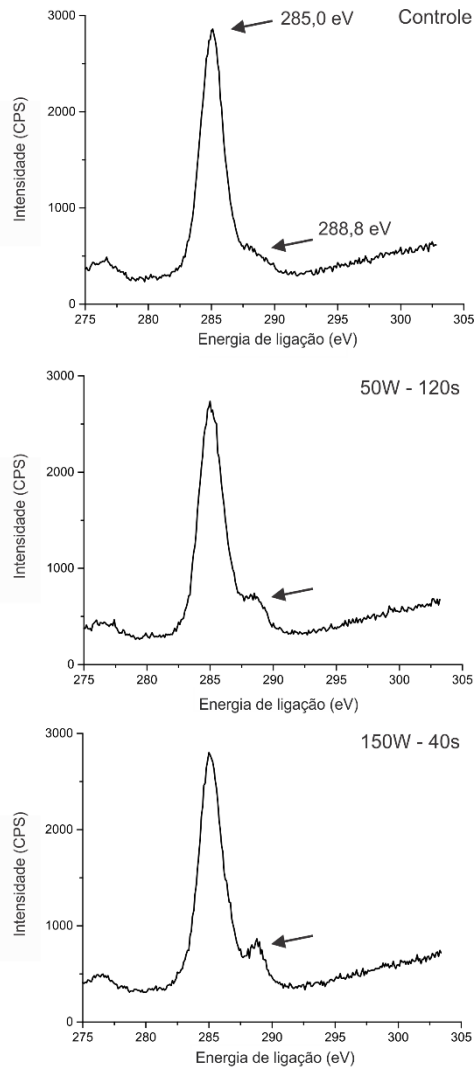


FIGURA 6 – ESPECTROS DOS PICOS C1S DOS PAINÉIS MDF NÃO TRATADOS, MODIFICADOS COM 50W/120s E 150W/40s.  
 FONTE: O autor (2016)

As observações no presente estudo confirmaram a interpretação aceita na literatura de que a ativação da superfície por plasma remove ligações de hidrogênio de compostos poliméricos e inicia a reação de cadeias via mecanismos de radicais livres (SLEPIČKA *et al.*, 2013). Dessa maneira, a exposição ao ar logo após as modificações por plasma frio conduz a oxidação da superfície dos painéis e, subsequentemente, ao aumento da molhabilidade.

## 2.4 CONCLUSÕES

O tratamento de plasma frio elevou a adesão e a molhabilidade das superfícies dos painéis MDF, convertendo-as de um caráter hidrofóbico para um caráter hidrofílico. Este fenômeno é comprovado pelo decréscimo do ângulo de contato aparente, energia livre de superfície e volume da gotícula de água em função da severidade do tratamento de plasma frio, o qual é resultado da combinação de diferentes potências e tempos de descarga. A área de espalhamento da gotícula de água apresentou variação, especialmente para os tratamentos com alta severidade. A análise da composição química da superfície revelou a formação de grupos funcionais contendo oxigênio e o aumento da razão O/C em tratamentos com alta severidade. Estudos adicionais fazem-se necessários para compreender o comportamento do MDF modificado por plasma frio frente ao envelhecimento (exposição ao ar em condições controladas) e intemperismo natural ou artificial. Com isso, possibilitar-se-á estimar a durabilidade dos efeitos do plasma frio na superfície do MDF e solidificar este método de tratamento para potenciais aplicações industriais de acabamento.

## 2.5 REFERÊNCIAS

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

AKGÜL, M.;KORKUT, S.;ÇAMLIBEL, O.;CANDAN, Z.;AKBULUT, T. Wettability and surface roughness characteristics of medium density fiberboard panels from rhododendron (*Rhododendron ponticum*) biomass. **Maderas, Cienc. tecnol.**, v. 14, n. 2, p. 185-193, 2012a.

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

AVRAMIDIS, G.;MILITZ, H.;AVAR, I.;VIÖL, W.;WOLKENHAUER, A. Improved absorption characteristics of thermally modified beech veneer produced by plasma treatment. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 70, n. 5, p. 545-549, 2012b.

AYRILMIS, N. Effect of compression wood on dimensional stability of medium density fiberboard. **Silva Fennica**, v. 42, p. 285-293, 2008.

AYRILMIS, N.;CANDAN, Z.;AKBULUT, T.;BALKIZ, O. D. Effect of Sanding on Surface Properties of Medium Density Fiberboard. **Drvna Industrija**, v. 61, n. 3, p. 175-181, 2010.

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

CHANDRA, S.;DI MARZO, M.;QIAO, Y. M.;TARTARINI, P. Effect of liquid-solid contact angle on droplet evaporation. **Fire Safety Journal**, v. 27, n. 2, p. 141-158, 1996.

DRUMMOND, C. J.;VASIC, Z. R.;GEDDES, N.;JURICH, M. C.;CHATELIER, R. C.;GENGENBACH, T. R.;GRIESSER, H. J. Hydrophobic radiofrequency plasma-deposited polymer films: dielectric properties and surface forces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 129–130, n. 0, p. 117-129, 1997.

DUNCAN, B.;MERA, R.;LEATHERDALE, D.;TAYLOR, M.;MUSGROVE, R. **Techniques for characterising the wetting, coating and spreading of adhesives on surfaces**. Teddington: National Physical Laboratory, 2005.

FUJIMOTO, H.;OGINO, T.;TAKUDA, H.;HATTA, N. Collision of a droplet with a hemispherical static droplet on a solid. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 27, n. 7, p. 1227-1245, 2001.

HEGEMANN, D.;BRUNNER, H.;OEHR, C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 208, n. 0, p. 281-286, 2003.

IBÁ - BRAZILIAN TREE INDUSTRY. **Brazilian Tree Industry - Annual Report**. São Paulo: Brazilian Tree Industry (IBÁ), 2016.

KANNANGARA, D.;SHEN, W. Roughness effects of cellulose and paper substrates on water drop impact and recoil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 330, n. 2–3, p. 151-160, 2008.

KIM, B. S.;JEONG, H. Y.;KIM, B. K. Surface characterizations of polyurethanes having different types of soft segment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 268, n. 1–3, p. 60-67, 2005.

LI, D.;NEUMANN, A. W. Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 39, n. 0, p. 299-345, 1992.

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

PÉTRISSANS, M.;GÉRARDIN, P.;BAKALI, I. E.;SERRAJ, M. Wettability of Heat-Treated Wood. **Holzforschung**, v. 57, n. 3, p. 301-307, 2003.

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

SHI, T.;SHAO, M.;ZHANG, H.;YANG, Q.;SHEN, X. Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film via cold plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 4, p. 1474-1479, 2011.

SLEPIČKA, P.;KASÁLKOVÁ, N.;STRÁNSKÁ, E.;BAČÁKOVÁ, L.;ŠVORČÍK, V. Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers. **eXPRESS Polymer Letters**, v. 7, n. 6, p. 535-545, 2013.

SUN, Z.;ZHANG, C. S.;YAN, M. F. Microstructure and mechanical properties of M50NiL steel plasma nitrocarburized with and without rare earths addition. **Materials & Design**, v. 55, n. 0, p. 128-136, 2014.



TANG, L.;ZHANG, R.;ZHOU, X.;PAN, M.;CHEN, M.;YANG, X.;ZHOU, P.;CHEN, Z. Dynamic adhesive wettability of poplar venner with cold oxygen plasma treatment. **Bioresources**, v. 7, n. 3, p. 3327-3339, 2012b.

TÓTH, A.;ČERNÁKOVÁ, L.;ČERNÁK, M.;KUNOVSKÁ, K. Surface analysis of groundwood paper treated by diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD) type atmospheric plasma in air and in nitrogen. **Holzforschung**, v. 61, n. 5, p. 528-531, 2007.

WANG, X.-S.;ZHAO, X.-D.;ZHANG, Y.;CAI, X.;GU, R.;XU, H.-L. Experimental study on the interaction of a water drop impacting on hot liquid surfaces. **Journal of Fire Sciences**, v. 27, n. 6, p. 545-559, 2009.

WANG, X.;ZHOU, M.;JIN, X. Application of glow discharge plasma for wastewater treatment. **Electrochimica Acta**, v. 83, n. 0, p. 501-512, 2012.

WIELEN, L. C. V.;PAGE, D. H.;RAGAUSKAS, A. J. Enhanced wet tensile paper properties via dielectric-barrier discharge. **Holzforschung**, v. 59, n. 1, p. 65–71, 2005.

WOLKENHAUER, A.;AVRAMIDIS, G.;MILITZ, H.;VIÖL, W. Plasma treatment of heat treated beech wood – investigation on surface free energy. **Holzforschung**, v. 62, n. 4, p. 472-474, 2008b.

ZHENG, P.;LIU, K.;WANG, J.;DAI, Y.;YU, B.;ZHOU, X.;HAO, H.;LUO, Y. Surface modification of polyimide (PI) film using water cathode atmospheric pressure glow discharge plasma. **Applied Surface Science**, v. 259, n. 0, p. 494-500, 2012.

ZHOU, X.;TANG, L.;ZHENG, F.;XUE, G.;DU, G.;ZHANG, W.;LV, C.;YONG, Q.;ZHANG, R.;TANG, B.;LIU, X. Oxygen plasma-treated enzymatic hydrolysis lignin as a natural binder for manufacturing biocomposites. **Holzforschung**, v. 65, n. 6, p. 829-833, 2011.

## CAPÍTULO 3

### 3 PERFORMANCE DA ADESÃO E FORMAÇÃO DO FILME DE UM REVESTIMENTO ACRÍLICO NA SUPERFÍCIE DE PAINÉIS DE FIBRA DE MADEIRA DE DENSIDADE MÉDIA TRATADOS COM PLASMA DE Ar

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Painéis de fibras de madeira de densidade média (MDF) são amplamente utilizados na fabricação de móveis e decoração de interiores (BAI e GAO, 2011; BÜYÜKSARI, 2013). Em geral, revestimentos finos, tintas e vernizes são utilizados para decorar painéis MDF para posterior produção de móveis (AYRILMIS *et al.*, 2010). Uma parte destas aplicações requer uma boa molhabilidade e uma favorável interação da superfície dos painéis com diferentes solventes. De acordo com Petrissans e Cscapo (2003), o fenômeno de molhabilidade é muito importante para a deposição de líquidos na madeira quando esta é submetida a processos de acabamento. No entanto, os painéis MDF possuem tipicamente uma baixa molhabilidade, o que resulta em baixa eficiência de adesão (AKGÜL *et al.*, 2012b).

O processo de plasma é um dos tratamentos mais refinados para melhoria de superfícies, especialmente devido ao seus aspectos de baixo impacto ambiental, tais como baixo consumo energético (DE GEYTER *et al.*, 2006). As descargas de plasma frio compreendem íons de baixa energia, partículas metaestáveis de longa vida, partículas excitadas e elétrons de alta energia (HOMOLA *et al.*, 2012), os quais podem agir para melhorar determinadas propriedades dos materiais, tais como biocompatibilidade, afinidade química ou inércia, esterilização, proteção contra o desgaste, adesão e molhabilidade (SHISHOO, 2007). Além disso, o tratamento de plasma é amplamente conhecido por modificar apenas a camada mais externa da superfície de um material e por possuir alta homogeneidade de tratamento (CARREIRA *et al.*, 2013). Uma das possibilidades existentes é o aumento das propriedades relacionadas a hidrofiliabilidade da superfície de materiais por meio da introdução de

grupos carbonila e hidroxila (ASANDULESA *et al.*, 2010), o que pode resultar em melhoria da capacidade de colagem e acabamento. Quatro principais efeitos agem individualmente ou em combinação sinérgica durante o tratamento de plasma, podendo afetar significativamente a adesão dos materiais: modificações químicas na superfície, *etching*, limpeza da superfície e reticulação de moléculas próximas da superfície (SHISHOO, 2007).

A modificação por plasma não é permanente e a superfície dos materiais tende a reobter as condições verificadas antes do tratamento (BUSNEL *et al.*, 2010). Este fenômeno denomina-se efeito de envelhecimento (*aging effect*). Alguns parâmetros, incluindo temperatura e umidade, influenciam significativamente no comportamento de envelhecimento dos polímeros modificados por plasma (NAKAMATSU *et al.*, 1999). Duas fases são consideradas durante o processo de envelhecimento: adsorção de contaminantes presentes no ambiente e reorganização da superfície (GERENSER, 1993). Diferentes autores tem investigado as propriedades de adesão e o efeito do envelhecimento em materiais tratados por plasma frio (ACDA *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2013a; POTOČŇÁKOVÁ *et al.*, 2013; CHASHMEJAHANBIN *et al.*, 2014; PAVLIŇÁK *et al.*, 2014; TKAVC *et al.*, 2014; VAN DEYNSE *et al.*, 2014). No entanto, este efeito não foi totalmente explorado para produtos de madeira e à base de madeira, especialmente painéis MDF.

O aprofundamento do conhecimento do comportamento de painéis MDF tratados por plasma frio e submetidos a etapas de envelhecimento podem estender as aplicações práticas deste material. O objetivo deste trabalho foi investigar o efeito do tratamento de plasma frio em atmosfera de argônio (Ar) nas propriedades de adesão de painéis MDF. Parâmetros de molhabilidade foram determinados pela técnica de ângulo de contato. A cinética de formação do filme foi investigada por meio de espectroscopia de ondas difusas (DWS) - "*adaptive speckle imaging interferometry (ASII)*". A adesão revestimento/substrato foi mensurada pela técnica de resistência a tração pelo método *pull-off*. Amostras não tratadas e modificadas por plasma frio foram armazenadas por 300 dias em ambiente controlado, e os efeitos do envelhecimento foram estudados detalhadamente por meio do ângulo de contato aparente.

## 3.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 3.2.1 Material

Painéis MDF comerciais produzidos com fibras de *Pinus taeda* e resina ureia-formaldeído foram adquiridos e cortados em 56 amostras com dimensões de 50 x 50 x 25 mm<sup>2</sup> (comprimento x largura x espessura). A densidade nominal dos painéis MDF é de 680 kg/m<sup>3</sup>. A superfície dos painéis foi limpa com uma escova e as amostras foram secas em estufa convencional a 103±2°C por 144 h.

### 3.2.2 Tratamentos de plasma frio

Os tratamentos de plasma frio foram realizados em um reator cilíndrico de aço inoxidável desenvolvido na Embrapa Florestas. Esse reator é dotado de um sistema de alimentação de energia por radiofrequência. Os detalhes do reator foram descritos anteriormente no Capítulo 2. Antes da realização dos tratamentos propriamente ditos, gás Ar foi inserido no interior do reator durante 180s para remover contaminantes. Posteriormente, descargas luminescentes foram realizadas a uma pressão de 10,66 Pa com vazão de gás Ar de 20 sccm. Dois níveis de potência (50 e 150 W) e quatro tempos de tratamento (10, 40, 60 e 120 s) foram considerados durante os experimentos. As amostras de MDF não tratadas foram inseridas no reator a uma pressão de 10,66 Pa por 300 s com o intuito de eliminar um possível efeito do vácuo nas amostras modificadas por plasma frio. Para cada uma das condições de tratamento, foram utilizadas 8 amostras de MDF.

### 3.2.3 Parâmetros de molhabilidade

Os parâmetros de molhabilidade foram avaliados por meio da técnica de ângulo de contato (CA) aparente em um goniômetro Krüss DSA25 (Krüss GmbH, Alemanha), utilizando-se o método de gota séssil. O equipamento está disponível no Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira (LANAQM) da UFPR. Os ensaios foram realizados 24 horas após os tratamentos de plasma frio. Cinco gotículas de água deionizada (tensão superficial de 72,80 mN/m) com 5 µL de volume foram depositadas na superfície de cada um dos painéis MDF. Utilizaram-se quatro amostras para cada condição de tratamento. O CA aparente e o trabalho de adesão (WoA) foram mensurados após 5 e 15 s da deposição da gotícula na superfície das amostras. A área de espalhamento (SCA) de cada gotícula foi calculada em mm<sup>2</sup> após 15 s da deposição na superfície do painel MDF por meio de imagens de alta de resolução capturadas em um estereomicroscópio Zeiss.

Os efeitos do envelhecimento nas amostras não tratadas e modificadas por plasma foram avaliados por meio do armazenamento das mesmas em uma sala climatizada a 20°C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar por 300 dias. As modificações no CA aparente e no SCA foram mensuradas após 2, 4, 6, 10, 20, 30, 60 e 300 dias.

### 3.2.4 Espectroscopia de ondas difusas (DWS)

A formação do filme nas amostras de MDF não tratadas e modificadas por plasma frio foi investigada por DWS, *Adaptive speckle imaging interferometry (ASII)*. Os detalhes específicos dessa técnica podem ser encontrados no estudo de Brun *et al.* (2008). O principal objetivo foi tentar explicar as modificações durante os estágios de formação do filme a partir do revestimento dos painéis MDF com uma emulsão acrílica. Os ensaios foram realizados em equipamento Horus® (Formulaction, França) disponível no Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica (ISI). O equipamento foi configurado com um laser a 655 nm e 0.9 W de potência. O fator de fluidez foi determinado em função do tempo e expresso em Hertz (Hz).

Em cada amostra dos painéis MDF não modificados e tratados por plasma frio, aplicou-se manualmente dois revestimentos: uma emulsão acrílica a base de água sem a presença de aditivos ou pigmentos e uma mistura (1:1 v/v) dessa emulsão

com uma dispersão de nanopartículas de óxido de alumínio (NANOBYK-3600, BYK Additives & Instruments). A aplicação dos revestimentos foi realizada por meio de um aparato Doctor Blade com espessura nominal de 1016  $\mu\text{m}$ . Os ensaios foram iniciados instantaneamente após a aplicação dos revestimentos e a formação do filme na superfície dos painéis MDF foi monitorada durante 25.200 s (7 h) em condições controladas de temperatura e umidade relativa do ar.

### 3.2.5 Adesão revestimento/substrato pelo método *pull-off*

Dezoito amostras não modificadas e tratadas por plasma frio (50W/120s e 150W/120s) foram revestidas com uma emulsão acrílica a base de água - sem a presença de aditivos ou pigmentos - imediatamente após a modificação da superfície. A aplicação do revestimento foi realizada com o auxílio de uma pistola automática pulverizadora. As amostras revestidas foram mantidas em câmara climática (20°C de temperatura e 65% de umidade relativa) por 24 h para a cura da emulsão acrílica. A adesão revestimento/substrato foi determinada em um equipamento PosiTest AT-A pull-off adhesion tester (DeFelsko, USA) de acordo com as orientações da norma ASTM D4541 (ASTM, 2009). Três peças metálicas (dollies) com 20 mm de diâmetro foram fixadas em cada uma das amostras com o auxílio de uma resina epóxi bi componente com tempo de cura de 24 h. Os ensaios de adesão revestimento/substrato foram realizados com a aplicação de velocidade constante de 5 mm/min para a obtenção da resistência máxima do revestimento até o arrancamento da peça metálica fixada à superfície do MDF.

### 3.2.6 Análise dos dados

O CA aparente, a SCA e a adesão revestimento/substrato foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) simples a 5% de probabilidade de erro. Para tal, os pressupostos de homogeneidade da variância e normalidade dos dados foram atendidos. Em caso de rejeição da hipótese nula ( $p < 0,05$ ), os valores médios foram comparados por meio do teste de Tukey a 5% de probabilidade de erro.

### 3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.3.1 Parâmetros de molhabilidade

O CA aparente diminuiu em função do tempo e da potência da descarga luminescente (TABELA 1). Os tratamentos de plasma frio a 50 W por 60 s e a 150 W por 40 s foram suficientes para a obtenção de CA aparente com 0°, o que caracteriza as amostras como superfícies totalmente molháveis. Portanto, o tratamento de plasma frio de Ar converteu a superfície hidrofóbica dos painéis MDF em uma superfície hidrofílica, o que foi confirmado pelo aumento do WoA.

TABELA 1 - ÂNGULO DE CONTATO (CA) APARENTE, TRABALHO DE ADESÃO (WoA) E ÁREA DE ESPALHAMENTO (SCA) DOS PAINÉIS MDF NÃO MODIFICADOS E TRATADOS POR PLASMA FRIO.

Potência (W)	Tempo de descarga (s)	CA aparente (°)		WoA após 5s (mN/m)	SCA (mm <sup>2</sup> )
		Após 5 s	Depois de 15 s		
Controle		118,93 (1,29) e	118,85 (2,56) d	40,05 (4,93)	3,96 (1,91) a
50	10	106,78 (1,41) d	86,55 (2,90) c	63,73 (4,93)	4,21 (1,91) a
50	40	86,96 (1,65) c	66,39 (3,55) b	77,77 (6,04)	10,01 (2,21) a
50	60	0 a	0 a	-	8,66 (2,70) a
50	120	0 a	0 a	-	53,25 (1,91) d
150	10	30,89 (2,06) b	0 a	108,22 (5,40)	7,71 (2,21) a
150	40	0 a	0 a	-	48,00 (2,21) cd
150	60	0 a	0 a	-	39,81 (2,21) bc
150	120	0 a	0 a	-	37,71 (1,91) b

VALORES MÉDIOS SEGUIDOS DE UMA MESMA LETRA NA COLUNA NÃO APRESENTAM DIFERENÇA ESTATÍSTICA PELO TESTE DE TUKEY ( $p > 0,05$ ). VALORES ENTRE PARÊNTESES CORRESPONDEM AO ERRO PADRÃO.

FONTE: O autor (2016)

O CA aparente das amostras de MDF não tratadas permaneceu constante em função do tempo de deposição da gotícula de água (de 5 a 15 s) devido a sua baixa energia de superfície. Esse caráter hidrofóbico pode estar relacionado a inativação das fibras de madeira da superfície do MDF durante a etapa de prensagem a quente no processo de produção desses painéis. A severidade da inativação da madeira depende da temperatura, tempo de exposição e teor de umidade (NUSSBAUM, 1999; AYDIN e DEMIRKIR, 2010). Por outro lado, o CA aparente dos painéis MDF tratados por plasma frio diminuiu significativamente. Em caso de uso imediato do material após o tratamento de plasma frio – por exemplo, em processos de colagem ou revestimento – o aumento da potência aplicada resulta em uma redução do CA aparente de ~3.5 vezes e, conseqüentemente, uma maior adesão superficial.

Estudos prévios encontraram reduções significativas do CA aparente em polímeros naturais e sintéticos devido a introdução/formação de grupos funcionais contendo oxigênio (KÖNIG *et al.*, 2002; DE GEYTER *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2013a). O efeito do tratamento de plasma frio de Ar na superfície do MDF foi maior do que o encontrado no Capítulo 2 para painéis MDF tratados com plasma frio de He. Isso sugere uma relação do nível de modificação com o poder de ionização do gás utilizado no estudo. De Geyter *et al.* (2007) verificaram que o plasma de Ar apresenta maior quantidade de íons e densidade de elétrons do que o plasma de He, o que resulta em uma maior produção de radicais livres na superfície do polímero tratado.

Tal como observado para o CA aparente, modificações significativas também foram observadas para o SCA após 15 s de deposição das gotículas de água na superfície dos painéis MDF (TABELA 1). O plasma frio de Ar aumentou significativamente o SCA em função do tempo de descarga luminescente.

O parâmetro SCA aumentou conforme o aumento da potência da descarga luminescente (TABELA 1). Uma potência de 150 W permitiu um substancial incremento do SCA para um tratamento com tempo de 40 s. Por outro lado, uma menor potência de 50 W resultou em incremento significativo do SCA apenas para um tratamento com duração de 120 s (FIGURA 1).



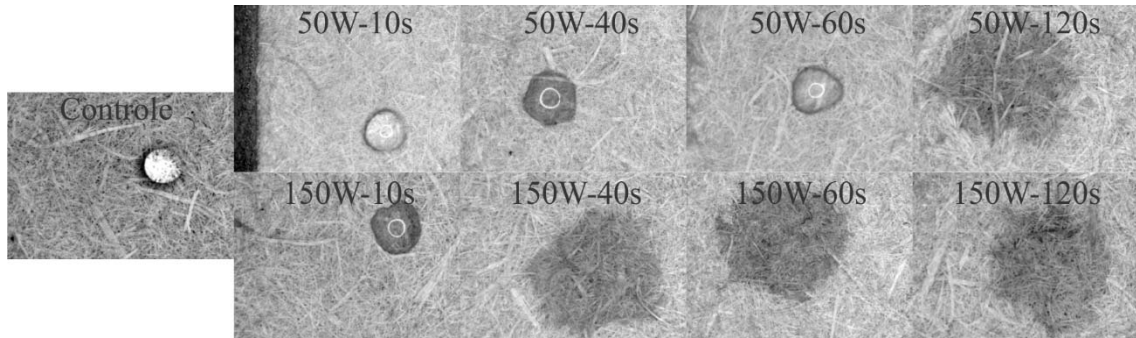


FIGURA 1 – IMAGENS TOPOGRÁFICAS DAS GOTÍCULAS SOBRE A SUPERFÍCIE DOS PAINÉIS MDF APÓS 15 s DE DEPOSIÇÃO.

FONTE: O autor (2016)

No entanto, o SCA não apresentou um comportamento linear em função dos parâmetros de processo analisados. Isso pode estar relacionado a rugosidade e a morfologia das fibras dos painéis MDF. Rolleri e Roffael (2008) observaram que a rugosidade apresenta significativa influência na molhabilidade da superfície de painéis MDF. Outros parâmetros que influenciam o SCA incluem a velocidade de impacto e o diâmetro das gotículas, e o ângulo de contato (CHANDRA *et al.*, 1996; FUJIMOTO *et al.*, 2001; KANNANGARA e SHEN, 2008; WANG *et al.*, 2009).

### 3.3.2 Análise da formação do filme

A formação do filme a partir de uma emulsão acrílica a base de água foi investigada por DWS. O perfil cinético de secagem do filme ocorreu em diferentes estágios (FIGURA 2A). Resultados similares foram reportados em estudos prévios, os quais também utilizaram revestimentos a base de água (BRUN *et al.*, 2008; GIRAUD *et al.*, 2009). Al-Turaif (2013) reportou que uma penetração lenta do revestimento em papel de baixa absorção pode modificar as propriedades de espalhamento do substrato em função do tempo de secagem, influenciando o fator de fluidez. Isso significa que uma pequena penetração da emulsão acrílica nos painéis MDF – especialmente nas amostras tratadas por plasma frio – deve influenciar o fator de fluidez durante o tempo de secagem.

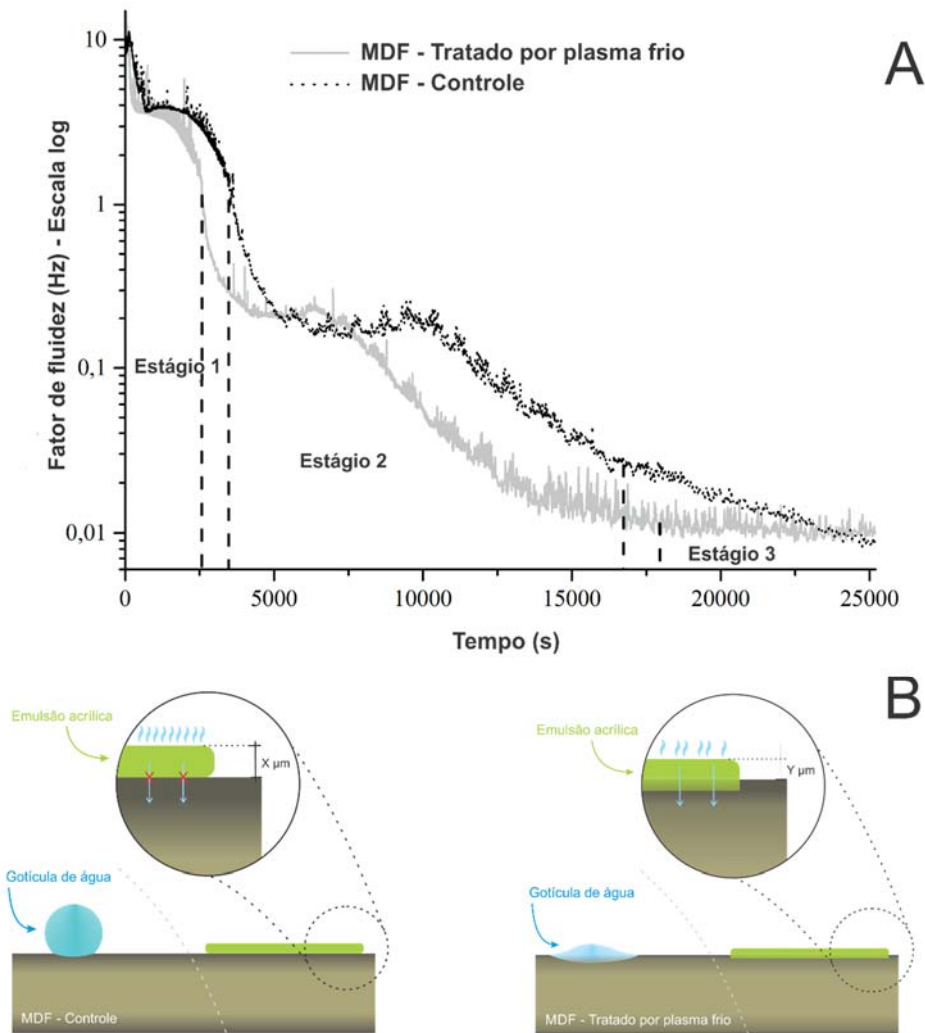


FIGURA 2 – PERFIL CINÉTICO DO TEMPO DE SECAGEM DA EMULSÃO ACRÍLICA A BASE DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE DOS PAINÉIS DE MDF NÃO TRATADOS E MODIFICADOS POR PLASMA FRIO.

FONTE: O autor (2016)

Na FIGURA 2A observa-se que o perfil cinético é consideravelmente similar para as amostras não tratadas e modificadas por plasma frio. No entanto, o tempo de secagem referente aos estágios de formação do filme ocorreu em momentos distintos. De acordo com Stokke *et al.* (2014), a primeira pré-condição para ocorrência de ligação do adesivo é a molhabilidade do substrato, a qual pode ser observada nesse estudo por meio dos tempos de secagem da emulsão acrílica na superfície dos painéis MDF tratados por plasma frio e ilustrado na FIGURA 2B.

O estágio 1 corresponde a evaporação do solvente e ocorre em um período mais curto para as amostras tratadas por plasma frio em comparação as amostras não modificadas. O fator de fluidez das amostras tratadas por plasma frio apresentou

uma diminuição abrupta para 1,3 Hz após 42 minutos, enquanto que as amostras não tratadas alcançaram este patamar somente após 58 minutos. O aumento na molhabilidade da superfície dos painéis MDF após o tratamento de plasma frio reduziu a espessura do filme de emulsão acrílica a base de água devido a penetração parcial da emulsão no substrato. Os resultados do estágio 1 sugerem uma movimentação mais rápida das moléculas nas amostras tratadas por plasma frio em comparação as amostras não modificadas, o que significa que para filmes mais finos, o mesmo processo ocorre em tempos mais curtos.

O efeito do tratamento de plasma frio na superfície dos painéis MDF é mais evidente no estágio 2, o qual corresponde ao estágio de auto adesão durante a formação do filme (BRUN *et al.*, 2006) e pode ser definido como estágio de empacotamento (*packing stage*) (BRUN *et al.*, 2008). O estágio 2 das amostras não tratadas (até 4h58min) apresentou menor taxa do fator de fluidez (-0,0054 Hz/min por década). Já a taxa do fator de fluidez das amostras modificadas por plasma frio foi -0,0073 Hz/min por década, o que infere uma maior velocidade de deformação e uma maior movimentação das partículas durante a formação do filme de emulsão acrílica a base de água.

No terceiro estágio, observa-se uma estabilização (*plateau*) da taxa do fator de fluidez (-0,0005 Hz/min por década) nas amostras tratadas por plasma frio. Isso sugere uma redução significativa na movimentação das partículas e indica que a emulsão acrílica está no período cinético final de secagem. Por outro lado, a taxa do fator de fluidez das amostras não modificadas foi maior (-0,0036 Hz/min por década) e diminuiu continuamente, indicando que a secagem completa ocorre em um período mais tardio.

Em relação a mistura da emulsão acrílica com a dispersão de nanopartículas de óxido de alumínio (FIGURA 3A), o perfil cinético foi similar para os painéis MDF não tratados e modificados por plasma frio. A evaporação do solvente (estágio 1) foi mais prolongada (aproximadamente 1h40min) do que o observado na FIGURA 2A, o que infere uma menor taxa do fator de fluidez em relação a emulsão acrílica sem as nanopartículas. Provavelmente, as nanopartículas de óxido de alumínio retêm moléculas de água na sua superfície, prejudicando a evaporação da água (FIGURA 3B). De acordo com Mccafferty e Wightman (1998), o óxido de alumínio possui 15 grupos hidroxila por nanômetro quadrado, o que aumenta a atração das moléculas de água por meio de ligações de hidrogênio. Swain *et al.* (2013) observaram alta

absorção de água em uma matriz de poliuretano devido à presença de nanopartículas de óxido de alumínio. Nordell *et al.* (2011) verificaram que a presença de grupos polares diminuiu a difusividade da água de nanocompósitos de óxido de alumínio e poli(etileno-co-butil acrilato), provavelmente devido a retenção de moléculas de água.

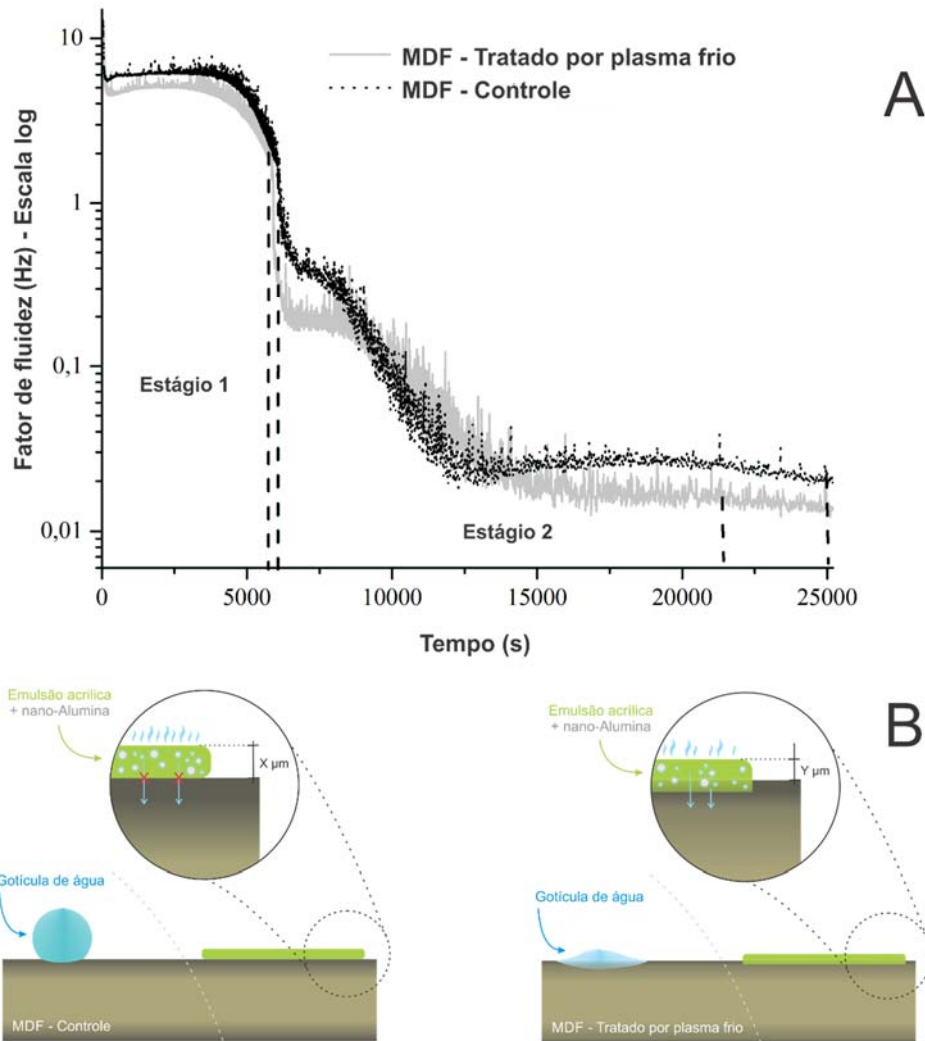


FIGURA 3 – PERFIL CINÉTICO DO TEMPO DE SECAGEM DA MISTURA DE EMULSÃO ACRÍLICA A BASE DE ÁGUA E DISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO NA SUPERFÍCIE DE PAINÉIS MDF NÃO TRATADOS E MODIFICADOS COM PLASMA FRIO DE ARGÔNIO.

FONTE: O autor (2016)

O efeito da dispersão de nanopartículas de óxido de alumínio é mais pronunciado no estágio 2. As acelerações e desacelerações da taxa do fator de fluidez (sinal mais turbulento) são mais intensas do que os valores visualizados na emulsão acrílica sem a presença de nanopartículas, especialmente em painéis MDF tratados

por plasma frio (até 5h57min). Isso sugere um alto movimento browniano das nanopartículas. De acordo com Kulkarni (2015), o movimento browniano pode ocorrer quando há uma dispersão de partículas finas em um meio líquido.

Tal como observado no processo de secagem da emulsão acrílica, a taxa do fator de fluidez no estágio 3 para amostras não tratadas é menor do que a taxa observada para os painéis modificados por plasma frio. Isso significa que a movimentação das nanopartículas nas amostras tratadas por plasma frio permaneceu intensa, uma vez que a taxa do fator de fluidez foi pelo menos duas vezes maior.

### 3.3.3 Adesão do revestimento/substrato pelo método *pull-off*

O tratamento de plasma frio aumentou a resistência do revestimento acrílico aplicado na superfície dos painéis MDF ( $p = 0,0139$ ). Ambos os tratamentos de plasma frio - 50W/120s e 150W/120s – resultaram em uma maior resistência do revestimento em relação as amostras não tratadas, em que o maior incremento foi em torno de 10% (FIGURA 4). Esse incremento da adesão do revestimento acrílico confirma os resultados prévios observados no CA aparente e na formação do filme. No entanto, o grau de ligação do revestimento depende das características do material utilizado como substrato, tais como química da superfície e rugosidade da superfície (STOKKE *et al.*, 2014). Novos estudos fazem-se necessários para melhor compreender os efeitos do tratamento de plasma frio na adesão superficial de revestimentos poliméricos em produtos à base de madeira.

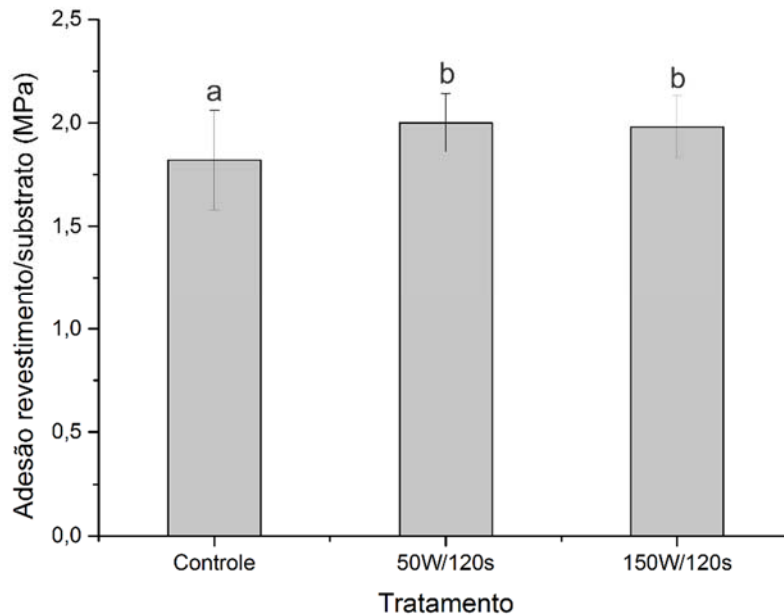


FIGURA 4 – RESISTÊNCIA DA ADESÃO REVESTIMENTO/SUBSTRATO EM PANÉIS MDF NÃO TRATADOS E MODIFICADOS POR PLASMA FRIO.  
FONTE: O autor (2016)

### 3.3.4 Efeito do envelhecimento natural em painéis MDF

O efeito do envelhecimento dos painéis MDF não tratados e modificados por plasma frio foi monitorado durante 300 dias. Observa-se que o CA aparente das amostras tratadas por plasma frio de 50 W e 150 W alterou-se em função do tempo de exposição (FIGURA 5). A recuperação do caráter hidrofóbico natural dos painéis de MDF tratados por plasma frio pronunciou-se especialmente para o tratamento a 50 W, indicando que a concentração de grupos hidrofílicos nas superfícies dos painéis diminuiu com o tempo de exposição.

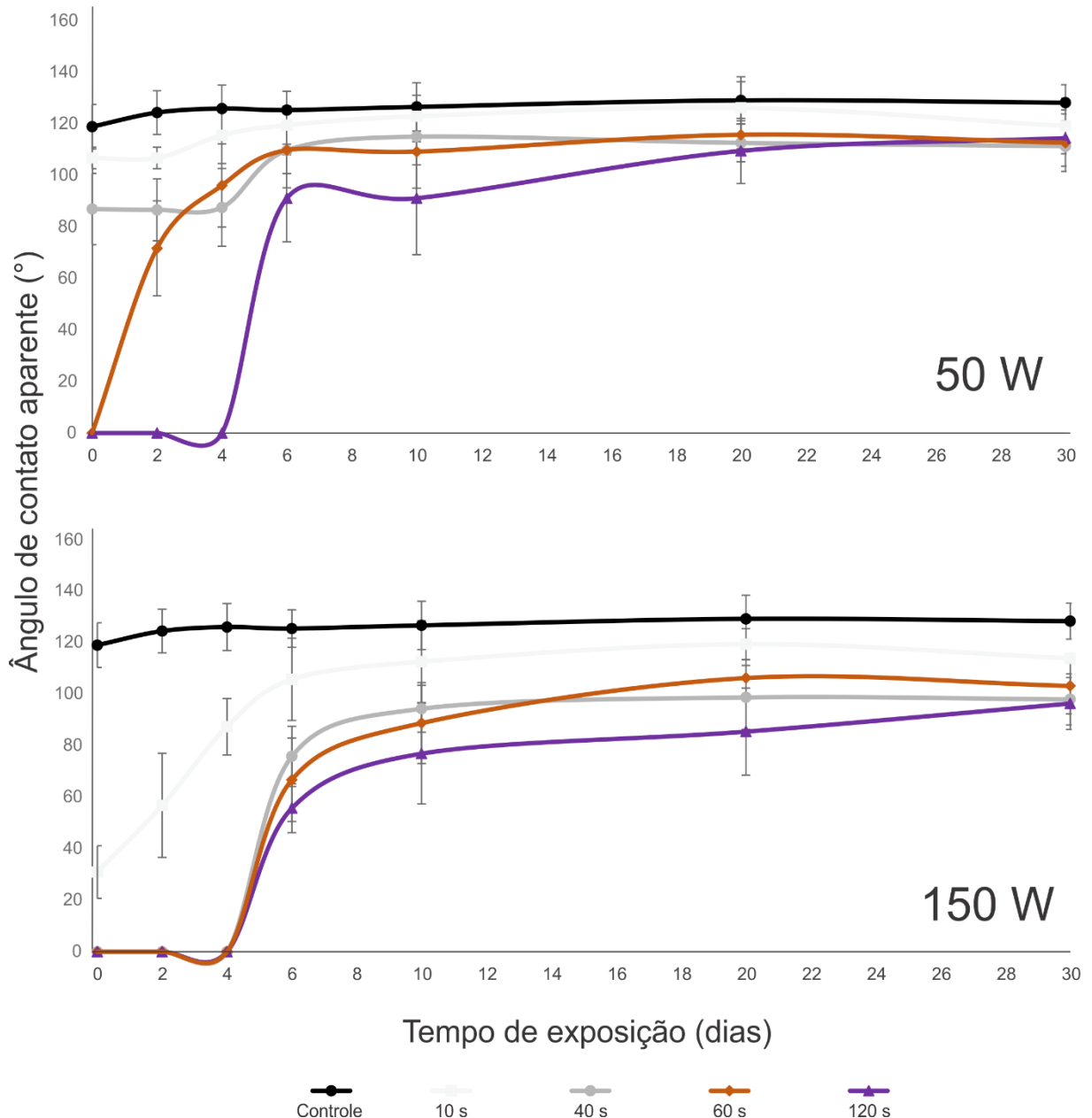


FIGURA 5 –CA APARENTE DOS PAINÉIS MDF NÃO TRATADOS E MODIFICADOS POR PLASMA FRIO DURANTE 30 DIAS DE EXPOSIÇÃO.

FONTE: O autor (2016)

O CA aparente dos painéis MDF não tratados permaneceu constante em função do tempo de exposição. Em relação a potência de 50 W, apenas o CA aparente dos painéis tratados por 120 s permaneceu com valor de 0° após dois dias de exposição. Por outro lado, para a potência de 150 W, o tempo de descarga de 40 s foi suficiente para obter as mesmas condições após dois dias de exposição.

Após seis dias de exposição, observa-se que triplicar a potência aplicada durante o tratamento por plasma frio resulta na diminuição do tempo necessário para obter valores médios similares de CA aparente. Além disso, aumentar em três vezes

a potência permite que as amostras sejam expostas ao ar por mais tempo, visto que apresentam grau similar de adesão interfacial.

A superfície dos painéis MDF tratados por plasma frio recuperaram o caráter hidrofóbico ao longo do tempo de exposição (FIGURA 5). Um ambiente apolar força os grupos polares presentes à superfície do material à migrarem para o interior do substrato (NAKAMATSU *et al.*, 1999), o que pode resultar em perdas significativas da hidrofiliidade da superfície (VAN DEYNSE *et al.*, 2014).

A transformação de partículas de madeira em fibras utiliza-se de condições termomecânicas (alta energia) combinadas com alta umidade. Estas condições podem auxiliar na migração de mais substâncias hidrofóbicas, tais como ácidos graxos, resinas naturais e ceras, no interior do substrato devido a um envelhecimento especial, também conhecido como inativação (CHRISTIANSEN, 1991; BAI e GAO, 2011). Isso sugere que, em função do tempo de exposição, ocorre a migração por difusão das substâncias hidrofóbicas das fibras para a superfície dos painéis MDF tratados por plasma frio. Consequentemente, há a redução da molhabilidade do material. No entanto, mesmo após 30 dias de exposição, a maioria dos painéis tratados por plasma frio, especialmente a 150 W, não alcançaram o mesmo grau de hidrofobicidade da superfície dos painéis não modificados.

Painéis de MDF tratados a 150 W por 120 s recuperaram parcialmente o seu caráter hidrofóbico após 60 dias (109°) e 300 dias (111°) de exposição (FIGURA 6). No entanto, durante o tempo de deposição da gotícula de água na superfície dos painéis tratados a 150 W por 120 s, dois fenômenos foram observados: absorção e espalhamento das gotículas de água. A hidrofiliidade, causada pelo tratamento de plasma da superfície de materiais lignocelulósicos diminui com a exposição a condições de envelhecimento (AMORIM *et al.*, 2013b; NOVÁK *et al.*, 2015). Esse comportamento pode estar relacionado a modificações químicas irreversíveis na superfície dos painéis MDF, possivelmente modificações na parafina e na resina ureia-formaldeído. Esta última que se caracteriza como um polímero termofixo com estrutura altamente reticulada. As ligações C-H destes compostos podem ser quebradas por colisões de alta energia advindas de íons acelerados na superfície, criando radicais livres ou ligações químicas instáveis que reagem rapidamente com oxigênio quando a superfície é exposta ao ar (SHI *et al.*, 2011).



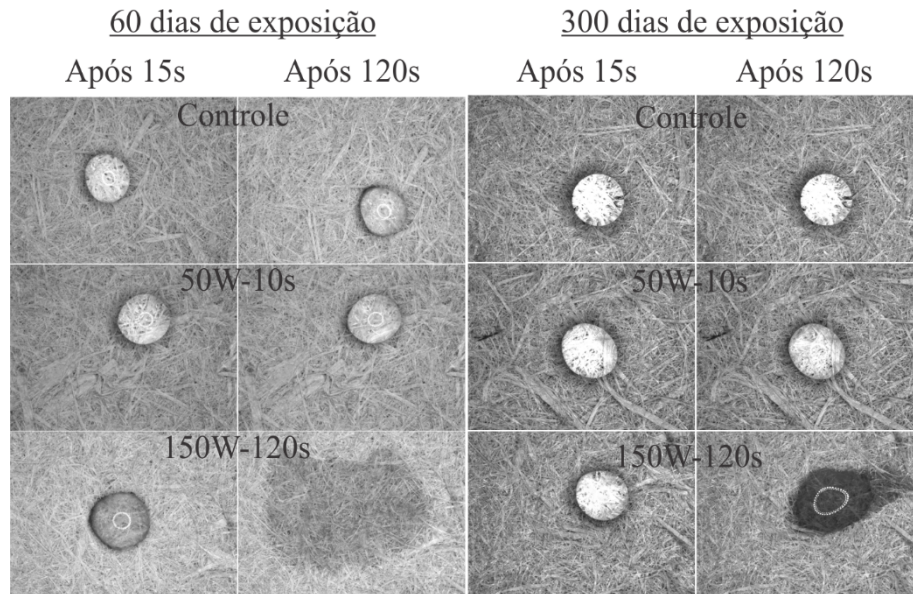


FIGURA 6 – IMAGENS TOPOGRÁFICAS DOS PAINÉIS MDF NÃO MODIFICADOS E TRATADOS POR PLASMA FRIO APÓS 60 E 300 DIAS DE EXPOSIÇÃO.  
 FONTE: O autor (2016)

Em resumo, o tratamento de plasma frio perdeu a sua eficiência em função do tempo de exposição. No entanto, alguns tratamentos, especialmente com potência de 150 W, não recuperaram completamente a hidrofobicidade natural observada nos painéis MDF não modificados. Portanto, do ponto de vista industrial, o tratamento de plasma frio pode ser uma alternativa conveniente para aumentar a adesão da superfície de painéis MDF.

### 3.4 CONCLUSÕES

A utilização de uma potência três vezes maior resultou na diminuição do tempo de descarga necessário para modificar o CA aparente dos painéis MDF. Uma maior ocorrência dos fenômenos de absorção e espalhamento foi identificada na superfície dos painéis MDF tratados por plasma frio, o que auxiliou no aumento da resistência do revestimento acrílico aplicado nos painéis. O processo de formação do filme por meio da tecnologia A.S.I.I caracterizou bem o efeito do tratamento de plasma frio na superfície dos painéis MDF, especialmente devido à maior movimentação das partículas após as descargas luminescentes. A maior parte da recuperação do caráter hidrofóbico dos painéis MDF ocorreu nos primeiros dez dias de exposição. No entanto,

a análise em função do tempo de exposição confirmou que a utilização de uma potência e um tempo de descarga maiores são importantes para manter um determinado grau de molhabilidade, mesmo após a exposição ao ar.

### 3.5 REFERÊNCIAS

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

AKGÜL, M.;KORKUT, S.;ÇAMLİBEL, O.;CANDAN, Z.;AKBULUT, T. WETTABILITY AND SURFACE ROUGHNESS CHARACTERISTICS OF MEDIUM DENSITY FIBERBOARD PANELS FROM RHODODENDRON RHODODENDRON PONTICUM BIOMASS. **Maderas.Ciencia y tecnología**, v. 14, n. 2, p. 185-193, 2012b.

AL-TURAIF, H. A. Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 2–3, p. 477-481, 2013.

AMORIM, M. R. S.;RIBEIRO, P. G.;MARTINS, S. A.;MENEZZI, C. H. S. D.;SOUZA, M. R. D. Molhabilidade e rugosidade superficial de 11 madeiras tropicais amazônicas. **Floresta e Ambiente**, v. 20, n. 1, p. 99-109, 2013b.

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

AYDIN, I.;DEMIRKIR, C. Activation of Spruce Wood Surfaces by Plasma Treatment After Long Terms of Natural Surface Inactivation. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 30, n. 5, p. 697-706, 2010.

AYRILMIS, N.;CANDAN, Z.;AKBULUT, T.;BALKIZ, O. D. Effect of Sanding on Surface Properties of Medium Density Fiberboard. **Drvna Industrija**, v. 61, n. 3, p. 175-181, 2010.

BAI, Y.;GAO, Z. The ambient aging of wood fiber and its effect on mechanical properties of MDF panels. **Wood Science and Technology**, v. 45, n. 3, p. 501-510, 2011.

BRUN, A.;BRUNEL, L.;SNABRE, P. Adaptive speckle imaging interferometry (ASII): New technology for advanced drying analysis of coatings. **Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions**, v. 89, n. 3, p. 251-254, 2006.

BRUN, A.;DIHANG, H.;BRUNEL, L. Film formation of coatings studied by diffusing-wave spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 61, n. 2-4, p. 181-191, 2008.

BUSNEL, F.;BLANCHARD, V.;PRÉGENT, J.;STAFFORD, L.;RIEDL, B.;BLANCHET, P.;SARKISSIAN, A. Modification of Sugar Maple (*Acer saccharum*) and Black Spruce (*Picea mariana*) Wood Surfaces in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at Atmospheric Pressure. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 24, n. 8-10, p. 1401-1413, 2010.

BÜYÜKSARı, Ü. Surface characteristics and hardness of MDF panels laminated with thermally compressed veneer. **Composites Part B**, v. 44, n. 1, p. 675-678, 2013.

CARREIRA, C. A.;SILVA, R. M.;PINTO, V. V.;FERREIRA, M. J.;SOUSA, F.;SILVA, F.;PEREIRA, C. M. Atmospheric Plasma Surface Treatment of Styrene-Butadiene Rubber: Study of Adhesion and Ageing Effects. In: (Ed.). **Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers**. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

CHANDRA, S.;DI MARZO, M.;QIAO, Y. M.;TARTARINI, P. Effect of liquid-solid contact angle on droplet evaporation. **Fire Safety Journal**, v. 27, n. 2, p. 141-158, 1996.

CHASHMEJAHANBIN, M. R.;SALIMI, A.;ERSHAD LANGROUDI, A. The study of the coating adhesion on PP surface modified in different plasma/acrylic acid solution. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 49, n. 0, p. 44-50, 2014.

CHRISTIANSEN, A. W. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives : a critical review of the literature. Part II, Chemical reactions. **Wood and Fiber Science**, v. 23, n. 1, p. 69-84, 1991.

DE GEYTER, N.;MORENT, R.;LEYS, C. Surface modification of a polyester non-woven with a dielectric barrier discharge in air at medium pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 6, p. 2460-2466, 2006.

DE GEYTER, N.;MORENT, R.;LEYS, C.;GENGEMBRE, L.;PAYEN, E. Treatment of polymer films with a dielectric barrier discharge in air, helium and argon at medium pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 16–17, p. 7066-7075, 2007.

FUJIMOTO, H.;OGINO, T.;TAKUDA, H.;HATTA, N. Collision of a droplet with a hemispherical static droplet on a solid. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 27, n. 7, p. 1227-1245, 2001.

GERENSER, L. J. XPS studies of in situ plasma-modified polymer surfaces. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 7, n. 10, p. 1019-1040, 1993.

GIRAUD, I.;DANTRAS, E.;BRUN, A.;DIHANG, H.;BRUNEL, L.;BERNÈS, A.;MEUNIER, G.;LACABANNE, C. Film formation analysis by diffusive wave spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 515-519, 2009.

HOMOLA, T.;MATOUŠEK, J.;HERGELOVÁ, B.;KORMUNDA, M.;WU, L. Y. L.;ČERNÁK, M. Activation of poly(methyl methacrylate) surfaces by atmospheric pressure plasma. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 6, p. 886-892, 2012.

KANNANGARA, D.;SHEN, W. Roughness effects of cellulose and paper substrates on water drop impact and recoil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 330, n. 2–3, p. 151-160, 2008.

KÖNIG, U.;NITSCHKE, M.;PILZ, M.;SIMON, F.;ARNHOLD, C.;WERNER, C. Stability and ageing of plasma treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 25, n. 4, p. 313-324, 2002.

KULKARNI, S. K. **Nanotechnology: Principles and Practices**. 3. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.

LIU, Z.;CHEN, P.;HAN, D.;LU, F.;YU, Q.;DING, Z. Atmospheric air plasma treated PBO fibers: Wettability, adhesion and aging behaviors. **Vacuum**, v. 92, n. 0, p. 13-19, 2013a.

MCCAFFERTY, E.;WIGHTMAN, J. P. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. **Surface and Interface Analysis**, v. 26, n. 8, p. 549-564, 1998.

NAKAMATSU, J.;DELGADO-APARICIO, L. F.;DA SILVA, R.;SOBERON, F. Ageing of plasma-treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 13, n. 7, p. 753-761, 1999.

NORDELL, P.;NILSSON, F.;HEDENQVIST, M. S.;HILLBORG, H.;GEDDE, U. W. Water transport in aluminium oxide-poly(ethylene-co-butyl acrylate) nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 12, p. 2208-2215, 2011.

NOVÁK, I.;POPELKA, A.;ŠPITALSKÝ, Z.;MIČUŠÍK, M.;OMASTOVÁ, M.;VALENTIN, M.;SEDLIAČIK, J.;JANIGOVÁ, I.;KLEINOVÁ, A.;ŠLOUF, M. Investigation of beech wood modified by radio-frequency discharge plasma. **Vacuum**, v. 119, p. 88-94, 2015.

NUSSBAUM, R. M. Natural surface inactivation of Scots pine and Norway spruce evaluated by contact angle measurements. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 57, n. 6, p. 419-424, 1999.

PAVLIŇÁK, D.;HNILICA, J.;QUADE, A.;SCHÄFER, J.;ALBERTI, M.;KUDRLE, V. Functionalisation and pore size control of electrospun PA6 nanofibres using a microwave jet plasma. **Polymer Degradation and Stability**, v. 108, n. 0, p. 48-55, 2014.

PETRISSANS, M.;CSCAPO, E. Retention of glycerol sessile drop on MDF wood material. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 61, n. 2, p. 112-116, 2003.

POTOČŇÁKOVÁ, L.;HNILICA, J.;KUDRLE, V. Increase of wettability of soft- and hardwoods using microwave plasma. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 45, p. 125-131, 2013.

ROLLERI, A.;ROFFAEL, E. Influence of climatic conditions and surface roughness on the wettability of medium density fiberboards (MDF). **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 66, n. 6, p. 465-466, 2008.

SHI, T.;SHAO, M.;ZHANG, H.;YANG, Q.;SHEN, X. Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film via cold plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 4, p. 1474-1479, 2011.

SHISHOO, R. **Plasma technologies for textiles**. USA: CRC Press LLC, 2007.

STOKKE, D. D.;WU, Q.;HAN, G. **Introduction to Wood and Natural Fiber Composites**. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2014.

SWAIN, S.;SHARMA, R. A.;BHATTACHARYA, S.;CHAUDHARY, L. Effects of Nano-silica/Nano-alumina on Mechanical and Physical Properties of Polyurethane Composites and Coatings. **Transactions on Electrical and Electronic Materials**, v. 14, n. 1, p. 1-8, 2013.

TKAVC, T.;PETRINIČ, I.;LUXBACHER, T.;VESEL, A.;RISTIĆ, T.;ZEMLJIČ, L. F. Influence of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> plasma treatment on the deposition of chitosan onto polyethylene terephthalate (PET) surfaces. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 48, p. 168-176, 2014.

VAN DEYNSE, A.;COOLS, P.;LEYS, C.;MORENT, R.;DE GEYTER, N. Influence of ambient conditions on the aging behavior of plasma-treated polyethylene surfaces. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, n. 0, p. 359-367, 2014.

WANG, X.-S.;ZHAO, X.-D.;ZHANG, Y.;CAI, X.;GU, R.;XU, H.-L. Experimental study on the interaction of a water drop impacting on hot liquid surfaces. **Journal of Fire Sciences**, v. 27, n. 6, p. 545-559, 2009.

## CAPÍTULO 4

### 4 ADESÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $Al_2O_3$ NA SUPERFÍCIE DE COMPÓSITOS PLÁSTICO-MADEIRA TRATADOS POR PLASMA DE BAIXA PRESSÃO

#### 4.1 INTRODUÇÃO

Polipropileno (PP) é um dos polímeros mais aplicados na produção de materiais compósitos, visto que apresenta fácil processamento, é passível de reciclagem e possui boas propriedades mecânicas. PP é amplamente utilizado como matriz em compósitos a base de biomassa (YANG *et al.*, 2010; MATTOS *et al.*, 2014; AYRILMIS *et al.*, 2015). No entanto, o PP apresenta baixa energia de superfície e, consequentemente, baixa adesão superficial devido à ausência de grupos polares e inércia química, características as quais restringem a sua performance com revestimentos hidrofílicos (CHASHMEJAHANBIN *et al.*, 2014). Portanto, a modificação da superfície é necessária com o intuito de obter o comportamento desejado para o material compósito. Tratamentos químicos e físicos tem sido utilizados como promotores de adesão em polímeros com baixa adesão (AWAJA *et al.*, 2009).

Entre estes tratamentos, ressalta-se o plasma como uma tecnologia eco eficiente e amplamente utilizada para modificação da superfície dos materiais, tais como polímeros (KOSTOV *et al.*, 2014; AKBAR, 2016) e semicondutores (PANDA *et al.*, 2014; SKÁCELOVÁ *et al.*, 2014). O tratamento de plasma baseia-se no bombardeamento da superfície por um gás ionizado, induzindo a modificações químicas e topográficas sem afetar extensivamente a maior parte das propriedades do substrato (GOMATHI *et al.*, 2008). Quatro efeitos principais podem ser observados durante o tratamento por plasma, limpeza da superfície, remoção de camadas superficiais (*etching*), reticulação das moléculas localizadas próximas a superfície e modificações químicas na superfície do material. Esses efeitos ocorrem individualmente ou em uma combinação sinérgica, podendo afetar a adesão dos materiais (SHISHOO, 2007). O tratamento de plasma é utilizado principalmente para

melhorar a impressão, molhabilidade, impermeabilização, resistência a falhas mecânicas e propriedades de adesão de polímeros (OZDEMIR *et al.*, 1999). Especificamente para o PP, o tratamento de plasma pode criar sítios ativos na superfície a partir da quebra de ligações C-C e C-H, contribuindo para a formação de grupos funcionais polares (JALEH *et al.*, 2010) - por exemplo, -OH, -C=O e -COOH - e melhorar a deposição de óxidos, tais como previamente estudado para revestimentos com SiO<sub>2</sub> em filmes de polietileno de ultra alta massa molecular (PAPPAS *et al.*, 2013) e revestimento de nanopartículas de ZnO em PP (DE RANCOURT *et al.*, 2013; PAISOONSIN *et al.*, 2013).

Nesse contexto, o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é um interessante material cerâmico óxido metálico frequentemente utilizado por diferentes fontes industriais e comerciais (WUU *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015), principalmente devido a sua alta estabilidade térmica (SEREDIN *et al.*, 2015), propriedades anti-risco (SUNG *et al.*, 2008), excelente estabilidade química e propriedades mecânicas (GAO *et al.*, 2015b). Devido a boa interação com a água, as partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tendem a reagir facilmente com superfícies hidrofílicas. Diversos estudos para modificação de PP ou produtos à base de PP tem sido realizados, tipicamente para aumentar a hidrofiliabilidade da superfície por meio do tratamento de plasma (MA *et al.*, 2012; NAVANEETHA PANDIYARAJ *et al.*, 2015; VISHNUVARTHANAN e RAJESWARI, 2015). No entanto, a adesão de PP e produtos à base de PP modificados não foi totalmente explorada, especialmente a performance de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em revestimentos, uma vez que a introdução de grupos funcionais reativos e a modificação da rugosidade superficial de polímeros por meio de tratamento de plasma pode melhorar a performance mecânica e a adesão da interface filme-matriz (OZDEMIR *et al.*, 1999). Além disso, independentemente da inércia do polímero, o plasma produz sítios reativos como radicais e, ao mesmo tempo, pode formar sítios de ancoragem para reações químicas adicionais (FRIEDRICH, 2012).

Nesse estudo, WPC (compósitos plástico-madeira) foram preparados em uma matriz de PP e tratados em um sistema capacitivo de plasma RF (radiofrequência) em atmosfera de argônio (Ar), seguido de deposição de uma dispersão de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície. O objetivo desse estudo foi investigar a adesão das nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a sua influência nas propriedades de superfície dos WPC modificados por plasma frio com respeito a sua morfologia, rugosidade superficial, estrutura química, molhabilidade e nanodureza.



## 4.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.2.1 Materiais

Tábuas de madeira de *Pinus taeda* foram cortadas em amostras pequenas e, posteriormente, moídas em um moinho de facas. O material moído utilizado no presente trabalho foi o referente ao passado na peneira de 40 mesh e retido na peneira de 60 mesh. O PP utilizado como matriz dos compósitos é o H103 produzido pela Braskem (Brasil). Este polímero possui densidade nominal de  $0,905 \text{ g/cm}^3$  e índice de fluidez de 40 g/min.

Utilizou-se uma dispersão de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (NANOBYK-3600, BYK USA Inc – USA) para o revestimento dos WPC. Esta dispersão apresenta densidade nominal de  $1,56 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$  e viscosidade de  $0,025 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  a  $20^\circ\text{C}$ . A concentração original da dispersão é 50:50 (água/nanopartículas, w/w). Dessa maneira, 2 mL da dispersão de nanopartículas foram diluídas em 500 mL de água destilada e agitadas em um agitador magnético. O pH foi fixado em 5 para manter a estabilidade da dispersão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A qualidade da dispersão foi determinada por meio de difração de raios-X e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

### 4.2.2 Preparo dos compósitos plástico-madeira

As partículas de madeira e o PP foram misturados em um misturador termocinético a 3500 RPM até atingir a temperatura de  $120\text{-}130^\circ\text{C}$ . A concentração de partículas:matriz foi de 60:40 (w/w, em um total de 80 g). Não foram utilizados aditivos e agentes de acoplamento na preparação dos compósitos. Subsequentemente, a mistura de partículas de madeira e PP foi moldada ( $140 \times 140 \times 4 \text{ mm}$ ) em uma prensa hidráulica com sistema de aquecimento a  $175^\circ\text{C}$  por 20 minutos com uma pressão de  $0,088 \text{ MPa}$ . Após esta etapa, a prensa hidráulica foi resfriada até  $30^\circ\text{C}$  com a pressão mantida em  $0,088 \text{ MPa}$ . Os compósitos foram cortados em amostras menores de 20

x 20 x 4 mm e mantidos em câmara climática a 20°C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar até a obtenção de massa constante.

#### 4.2.3 Tratamento de plasma frio

O tratamento de plasma frio foi realizado em um reator cilíndrico de aço inoxidável com diâmetro de 50 cm, pertencente ao Laboratório de Tecnologia da Madeira da Embrapa Florestas. Este reator de plasma a frio foi construído em um sistema capacitivo de radiofrequência (FIGURA 1). Antes do tratamento de plasma frio propriamente dito, gás Ar foi introduzido no reator durante 60 s para remover contaminantes presentes na atmosfera.

Uma fonte de potência de alta frequência (13,5 MHz) foi conectada em um sistema capacitivo a um eletrodo cilíndrico de aço inoxidável (15 cm de diâmetro) por meio de um casador de impedância. A descarga luminescente foi realizada em baixa pressão (0,4 torr), potência de 100 W durante 600 s em uma atmosfera inerte de Ar (fluxo de gás de 20 sccm). A temperatura da descarga luminescente variou de 34 a 90°C durante o tratamento de plasma frio. A pressão dentro do reator foi controlada por meio de um manômetro capacitivo. A distância entre o eletrodo e os compósitos foi fixada em 27 mm.

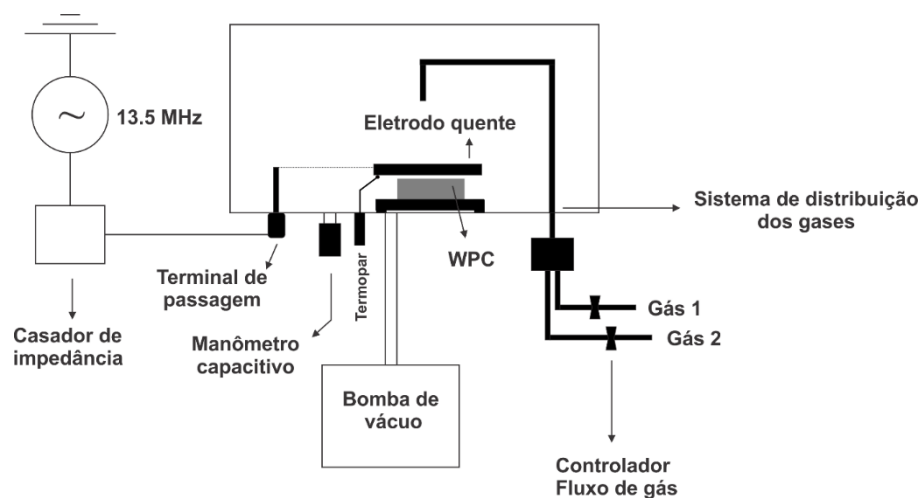


FIGURA 1 – ESQUEMA REPRESENTATIVO DO REATOR DE PLASMA FRIO. A IMAGEM CORRESPONDE A VISTA LATERAL DO REATOR.  
FONTE: O autor (2016)

#### 4.2.4 Deposição das nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

As nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram depositadas nos compósitos não tratados e modificados por plasma frio por aspersão utilizando-se uma pistola automática. A dispersão de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi aspergida homoganeamente sobre a superfície dos compósitos. Após a aspersão, todas as amostras foram mantidas em câmara climática (20°C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar) durante 1800 s. Após esta etapa, as amostras foram abundantemente lavadas com etanol e, subsequentemente, com água destilada para a remoção do material adsorvido na superfície. Os compósitos foram secos em estufa a 80°C durante 3 h.

#### 4.2.5 Morfologia e mapeamento químico

O grau de deposição das nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas amostras não tratadas e modificadas por plasma frio foi investigado por meio de microscopia eletrônica de varredura por emissão de alto-campo (FESEM, FEI Quanta™ 450 FEG). O equipamento possui resolução de 1 nm e pertence ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As imagens da morfologia dos compósitos foram capturadas em diferentes magnificações a baixo vácuo (30 Pa) e potência do feixe de íons de 5 kV.

O mapeamento químico das amostras foi realizado por meio de um detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS, Edax Team™) acoplado ao FESEM. As imagens de alta resolução foram capturadas em magnificação de 1000x e os espectros de EDS foram adquiridos após 25 varreduras.

#### 4.2.6 Microscopia de refletância total atenuada (Micro-ATR)

As modificações químicas proporcionadas pelo tratamento de plasma frio e pelo revestimento de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram investigadas por meio de

microscopia ATR (HYPERION Series, Bruker Corporation) a partir de uma lente objetiva acoplada ao espectrômetro. O equipamento pertence ao ISI - Instituto Senai de Inovação em Eletroquímica. Para os ensaios, o equipamento foi configurado para uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 32 varreduras em um arranjo espectral de 600 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Para cada tratamento, cinco espectros foram coletados em diferentes posições da amostra, distantes  $1000 \mu\text{m}$  uma da outra. As razões da altura dos picos  $I_{3453}/I_{2919}$  e  $I_{3453}/I_{2952}$  – os quais correspondem a razão óxido de alumínio / PP – foi determinada em função da posição de coleta do espectro. O principal objetivo desta análise em função da posição na superfície da amostra foi auxiliar na interpretação do estudo morfológico por FESEM e compreender a eficiência do revestimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas amostras de compósitos não tratadas e modificadas por plasma.

#### 4.2.7 Rugosidade 3D superficial

A rugosidade superficial dos compósitos foi avaliada por meio de um profilômetro óptico 3D em modo não-contato (interferometria de luz branca, Talysurf CCI, Taylor Hobson). O equipamento pertence ao Laboratório de Metrologia, Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

A rugosidade foi mensurada em três pontos distintos das amostras com uma magnificação que permitiu um campo de visão de  $0,83 \times 0,83 \text{ mm}$ . Os parâmetros  $S_a$  (rugosidade média),  $S_q$  (rugosidade quadrática média) e  $S_z$  (rugosidade total, diferença entre o pico mais alto e o vale mais profundo) foram determinados com base na norma ISO 25178. Realizou-se uma análise visual da topografia dos compósitos para auxiliar na interpretação dos resultados estatísticos.

#### 4.2.8 Molhabilidade

As modificações na molhabilidade dos compósitos tratados por plasma frio e revestidos com nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram investigadas por meio de um

goniômetro (Krüss DSA25), pertencente ao Laboratório de Anatomia e Qualidade da Madeira (LANAQM) da UFPR. O equipamento foi configurado para utilização do método de gota séssil.

Três gotículas de água deionizada (tensão superficial de 72,80 mN/m) com volume de 5  $\mu$ L foram depositadas na superfície de cada um dos compósitos. O ângulo de contato (CA) aparente e o trabalho de adesão (WoA) foram determinados 5 s após a deposição da gotícula na superfície da amostra. Para cada tratamento, consideraram-se cinco amostras de compósitos.

#### 4.2.9 Nanoindentação

A nanoindentação teve como objetivo avaliar a resposta mecânica da superfície do WPC a partir do revestimento com nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os ensaios foram realizados em um nanoindentador XP – MTS localizado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da UFPR. O equipamento foi configurado para a utilização de uma ponta de diamante do tipo Berkovich. A nanodureza (H) e o módulo de elasticidade (E) foram mensuradas 25 vezes para cada uma das amostras, de maneira a obter um conjunto de dados representativos. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada tratamento. A profundidade máxima de penetração da ponta de diamante foi de 2000 nm com a aplicação de cargas crescentes entre 0,08 e 20 mN.

#### 4.2.10 Análise estatística dos dados

O CA aparente e os parâmetros de rugosidade 3D superficial ( $S_a$ ,  $S_q$  e  $S_z$ ) foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) simples a 5% de probabilidade de erro. Para a realização da ANOVA, os pressupostos de homogeneidade da variância e normalidade dos dados foram atendidos. Em caso de rejeição da hipótese nula ( $p < 0,05$ ), os valores médios foram comparados por meio

do teste de Tukey HSD (diferença significativa honesta) a 5% de probabilidade de erro.

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A difração de raios-X (FIGURA 2a) ilustra a presença de picos relacionados ao óxido de alumínio do tipo delta ( $\Delta$ ) e gama ( $\gamma$ ), confirmando a composição química informado pelo fabricante (70%  $\Delta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 30%  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). As imagens de TEM confirmaram que a dispersão de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é estável e contém, em geral, nanopartículas entre 15 e 100 nm de diâmetro.

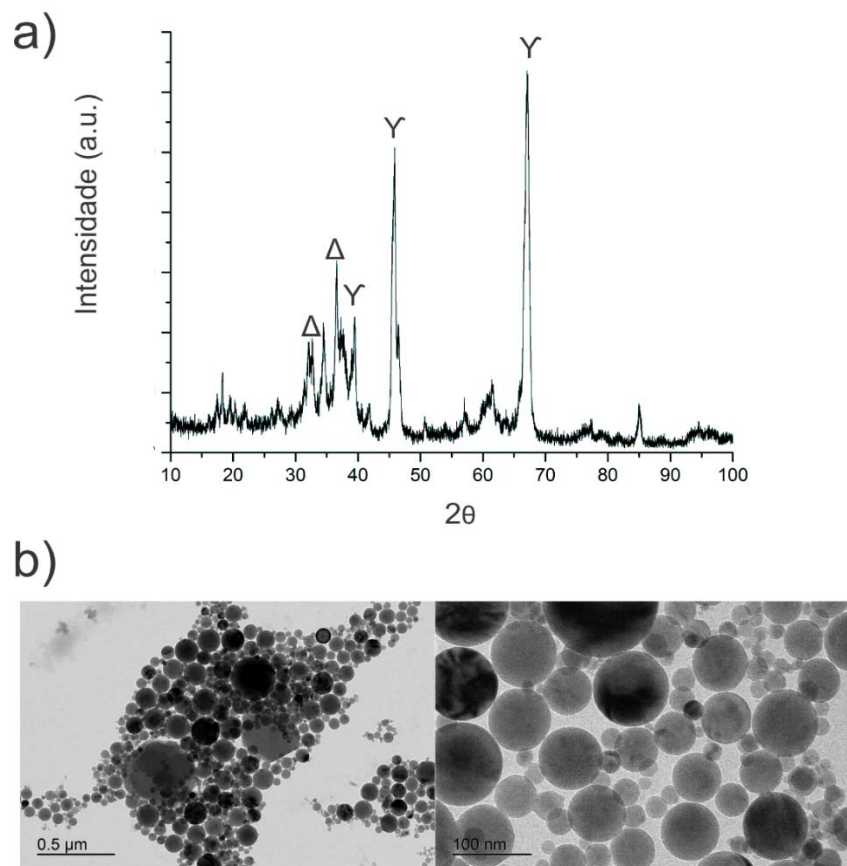


FIGURA 2 – DIFRATOGRAMA DAS NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a) E ILUSTRAÇÃO DA DISPERSÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  POR IMAGENS DE TEM (b).  
FONTE: O autor (2016)

### 5.3.1 Efeito do tratamento de plasma frio e do revestimento de $\text{Al}_2\text{O}_3$ na morfologia e composição química da superfície dos compósitos

O tratamento de plasma frio aumentou significativamente a deposição e criou um revestimento homogêneo de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície das amostras dos compósitos (FIGURA 3). Em relação aos compósitos não tratados, as nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preferiram aglomerar-se em vez de aderir-se homogeneamente à superfície. Isso sugere uma baixa compatibilidade da superfície dos compósitos não tratados com as nanopartículas. A matriz de PP dos compósitos é basicamente formada por grupos hidrocarbonetos (DOGAN, 2012), apresentando um caráter hidrofóbico.

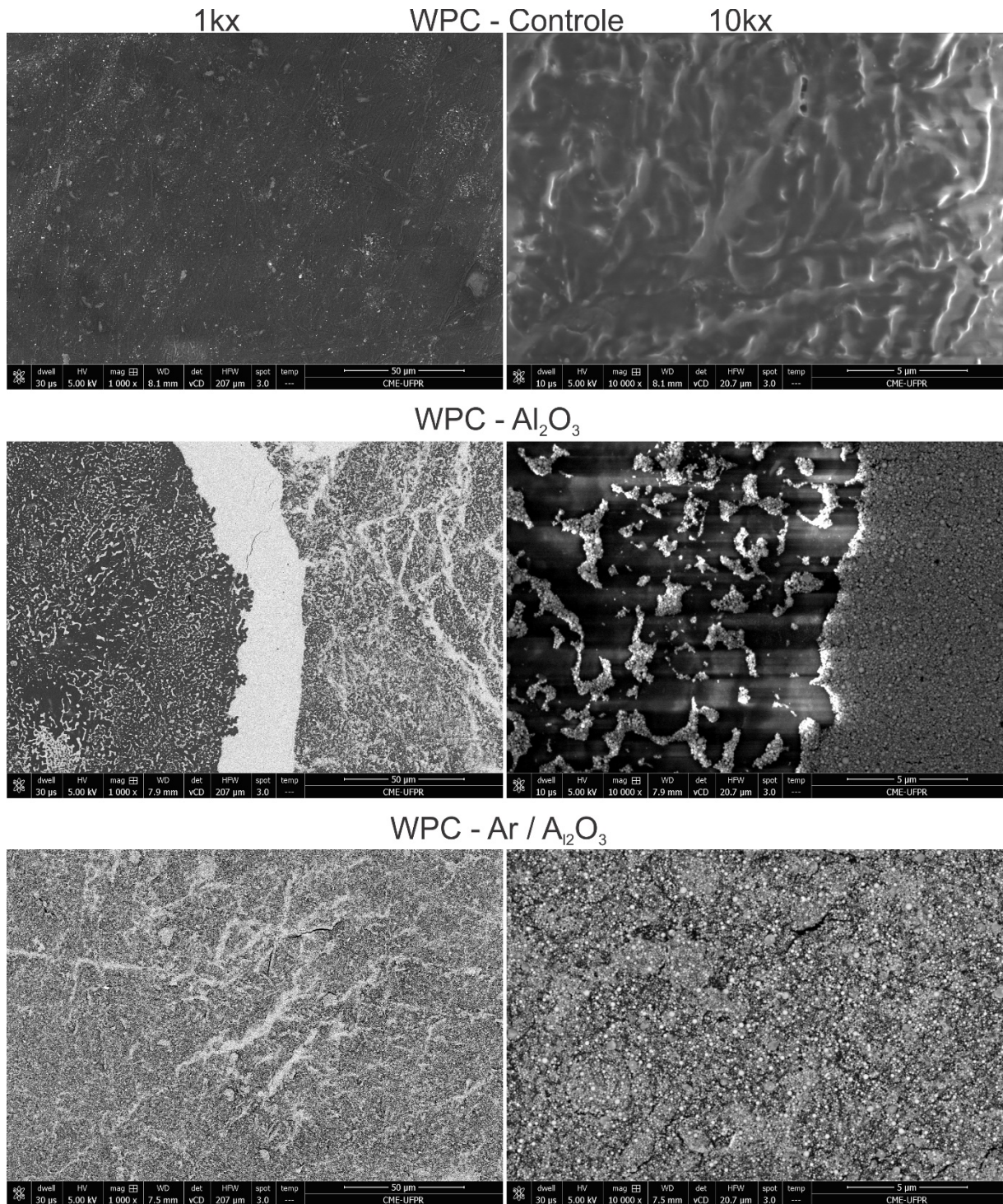


FIGURA 3 – MORFOLOGIA POR IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO DE FESEM DAS AMOSTRAS DE WPC CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

FONTE: O autor (2016)

Como esperado, o espectro de EDS do compósito puro (tratamento controle) detectou apenas o carbono (C) (FIGURA 4). Já as amostras de compósitos não tratadas e modificadas por plasma frio apresentaram alta concentração de alumínio (Al) e oxigênio (O). A ativação da superfície pelo tratamento de plasma frio seguido



da deposição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em amostras de compósitos resultaram em maior razão de concentração Al/C e Al/O em relação as amostras de compósitos não tratados, o que corrobora com o revestimento homogêneo anteriormente observado nas imagens de alta resolução de FESEM.

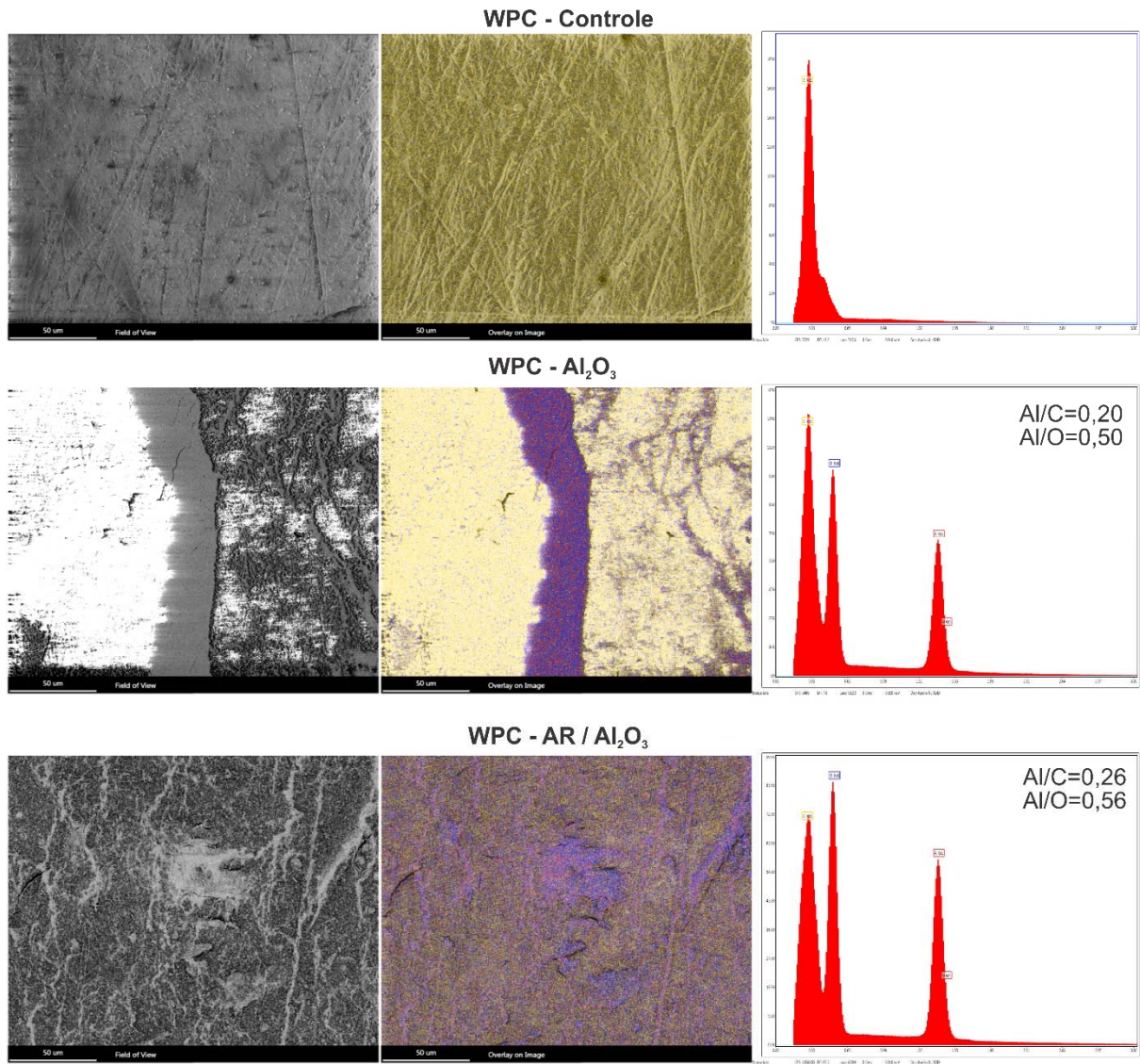


FIGURA 4 – MAPEAMENTO QUÍMICO POR EDS DAS AMOSTRAS DE WPC CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

FONTE: O autor (2016)

Por outro lado, as amostras de compósitos não tratadas e com revestimento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentaram a formação do fenômeno denominado “anel de café” (*coffee ring effect*) (FIGURA 5), uma vez que as gotículas da dispersão de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  permaneceram na superfície do compósito sem a ocorrência significativa dos fenômenos de espalhamento e absorção. Este efeito foi descrito por Deegan *et al.*

(1997) e ocorre devido ao fluxo de evaporação não uniforme. Uma gota com partículas circulares evapora e cria uma mancha similar a um anel na superfície do substrato durante a evaporação da água. Partículas circulares tendem a migrar para a borda da gota e aglomerar-se, produzindo assim o efeito denominado de “anel de café”.

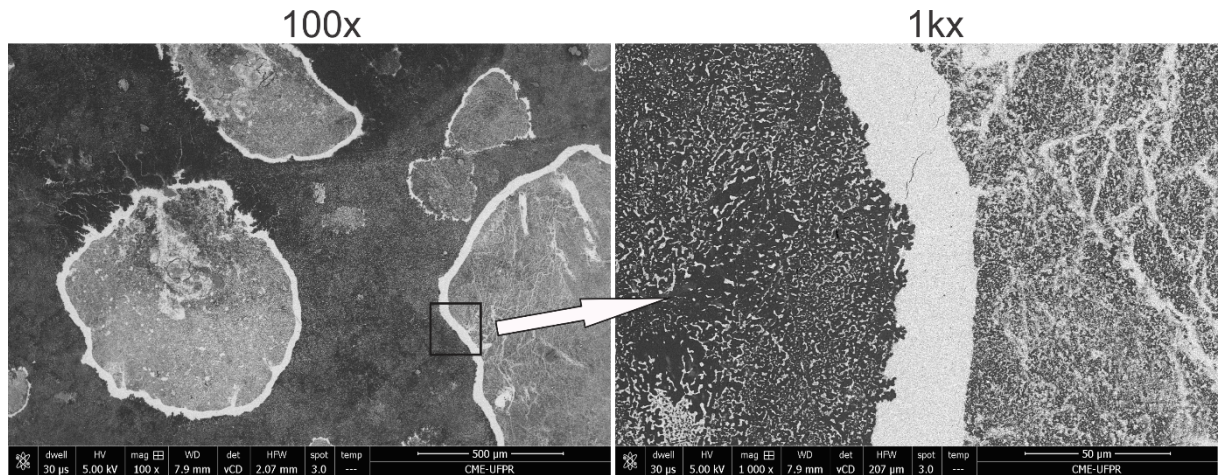


FIGURA 5 – ILUSTRAÇÃO DO EFEITO “ANEL DE CAFÉ” POR MEIO DE IMAGENS DE ALTA RESOLUÇÃO DE FESEM EM AMOSTRAS DE WPC NÃO TRATADAS E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

FONTE: O autor (2016)

A formação do efeito “anel de café” pode estar relacionada a baixa reatividade do compósito não tratado, no qual a matriz de PP é naturalmente hidrofóbica. Ressalta-se que a concentração de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fora da mancha do “anel de café” é menor em comparação a concentração verificada dentro da mancha ou na borda da mesma. Este fato foi provado anteriormente a partir dos espectros de EDS. O fenômeno “anel de café” prejudica diferentes processos, tais como revestimento, lavagem e impressão (DEEGAN *et al.*, 1997). Por outro lado, a ativação da superfície por plasma frio impediu a ocorrência desse fenômeno. A alta energia livre de superfície das amostras de compósitos tratadas por plasma frio contribuiu para o espalhamento da dispersão das nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre a sua superfície.

A análise química qualitativa por Micro-ATR mostrou a presença de picos característicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tanto nas amostras de compósitos não tratadas como nas amostras modificadas por plasma frio (FIGURA 6). Picos similares em  $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  foram encontrados no pó de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e nas amostras de compósitos revestidas com este óxido. Estes picos referem-se ao estiramento de grupos OH ligados a um hidrogênio (LIN-VIEN *et al.*, 1991).

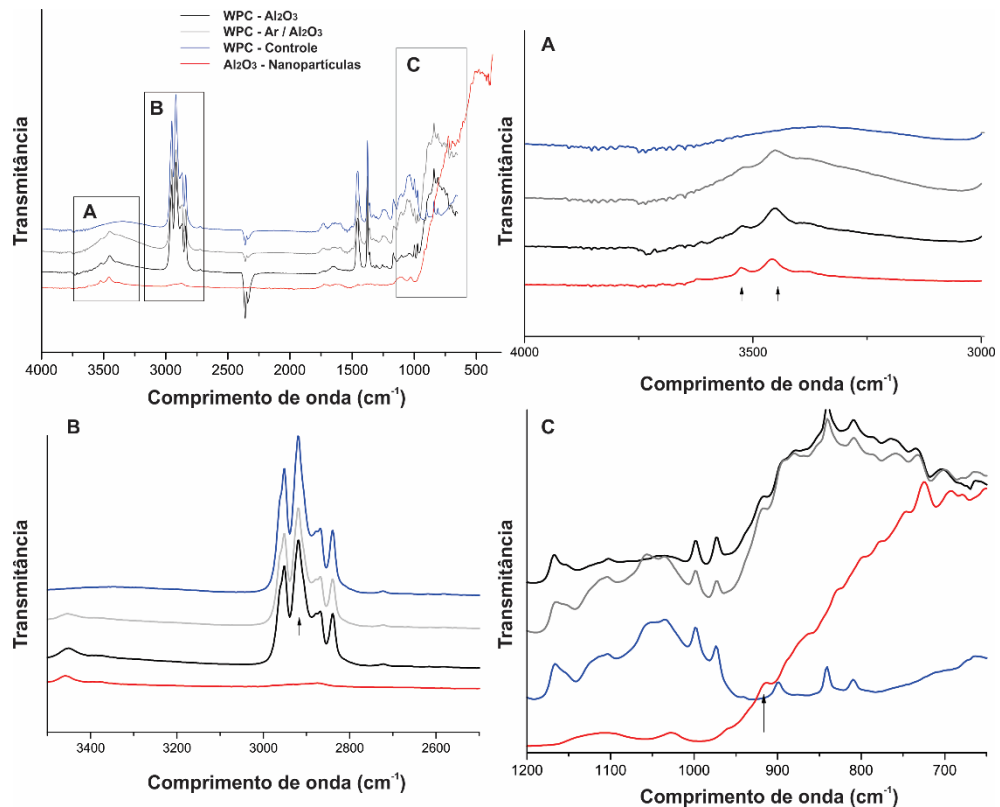


FIGURA 6 – ESPECTROS DE MICRO-ATR DAS NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AMOSTRAS DE WPC CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . FONTE: O autor (2016)

A vibração fundamental dos sólidos pode ser observada em regiões de baixa frequência do espectro de infravermelho (IR), a  $<1200\text{ cm}^{-1}$  (MORTERRA e MAGNACCA, 1996). Um pico a  $915\text{ cm}^{-1}$  foi observado nas amostras de WPC revestidas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . O mesmo pico foi encontrado por Morterra e Magnacca (1996) em  $\gamma\text{-AlOOH}$  cristalino. Ressalta-se que as nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizadas neste estudo são compostas por 70%  $\Delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  e 30%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (FIGURA 2).

O pico a  $2919\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a grupos  $\text{CH}_2$  e o pico a  $2952\text{ cm}^{-1}$  refere-se a vibração de estiramento simétrico de grupos  $\text{CH}_3$  na cadeia do PP (VISHNUVARTHANAN e RAJESWARI, 2015). A intensidade desses dois picos na superfície do compósito decresceu após o revestimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nesse contexto, a razão da intensidade desses picos relacionados ao  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e ao PP foi investigada em diferentes posições do compósito, uma vez que a homogeneidade do revestimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variou nas amostras não tratadas e modificadas por plasma frio.

As razões de absorvância  $I_{3453}/I_{2919}$  e  $I_{3453}/I_{2952}$  nas amostras de compósitos não tratadas e modificadas por plasma frio apresentaram comportamento distinto em função da posição de mensuração (FIGURA 7). Ambas as razões de intensidade

$I_{3453}/I_{2919}$  e  $I_{3453}/I_{2952}$  apresentaram maior uniformidade na superfície de amostras tratadas por plasma frio em comparação as amostras não tratadas. Isso corrobora com a análise morfológica realizada a partir das imagens de FESEM. Amostras de compósitos modificadas por plasma frio apresentaram um revestimento mais homogêneo e menor aglomeração de nanopartículas em relação as amostras não tratadas, resultando em uma menor contribuição para o sinal de infravermelho (IR) advindo da superfície do substrato, especialmente da matriz de PP.

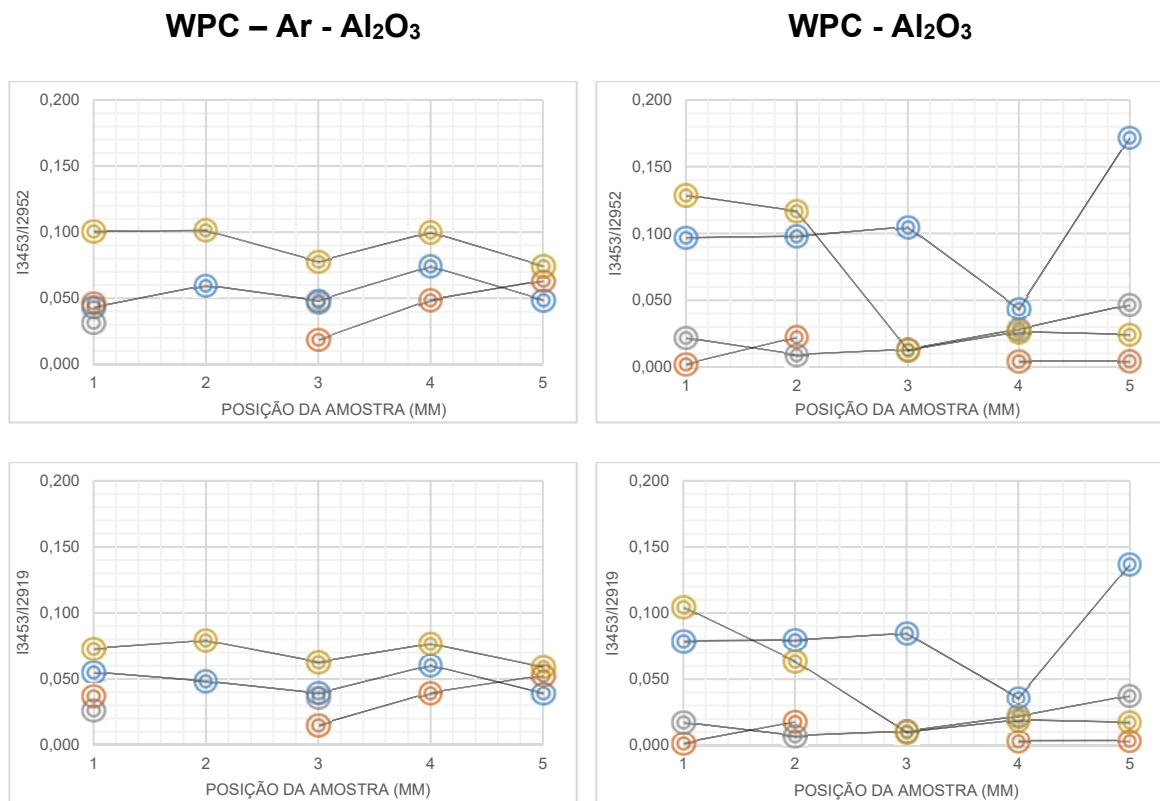


FIGURA 7 – RAZÃO DA INTENSIDADE DOS PICOS  $I_{3453}/I_{2919}$  E  $I_{3453}/I_{2952}$  DAS AMOSTRAS DE WPC NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. CADA COR REPRESENTA UMA AMOSTRA DE WPC.  
FONTE: O autor (2016)

#### 4.3.2 Efeito do tratamento de plasma frio e do revestimento com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na rugosidade superficial e na molhabilidade dos compósitos

O tratamento de plasma frio e a deposição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificou a topografia da superfície das amostras de compósitos (FIGURA 8). A formação de estruturas

similares a cones na superfície das amostras tratadas por plasma frio ocorreu devido ao efeito de *etching* durante a descarga luminescente. Esse fato foi observado anteriormente por Navaneetha Pandiyaraj *et al.* (2015) e Vishnuvarthanan e Rajeswari (2015) na superfície de PP tratado por plasma frio. Este efeito na superfície do material ocorre devido ao processo de degradação, cisão de cadeias e remoção física de fragmentos ou moléculas (NAVANEETHA PANDIYARAJ *et al.*, 2015). Similarmente, o revestimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultou na formação de picos (*spikes*) salientes na superfície das amostras dos compósitos. Em relação à altura dos picos e profundidade dos vales, o tratamento de plasma frio e o revestimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentou significativamente o parâmetro de rugosidade  $S_z$  (TABELA 2). No entanto, o pequeno aumento dos parâmetros  $S_a$  e  $S_q$  não foi estatisticamente significativo. Observações similares foram reportadas por Kirk *et al.* (2010) para o parâmetro  $R_q$  em filmes de PP fluorados.

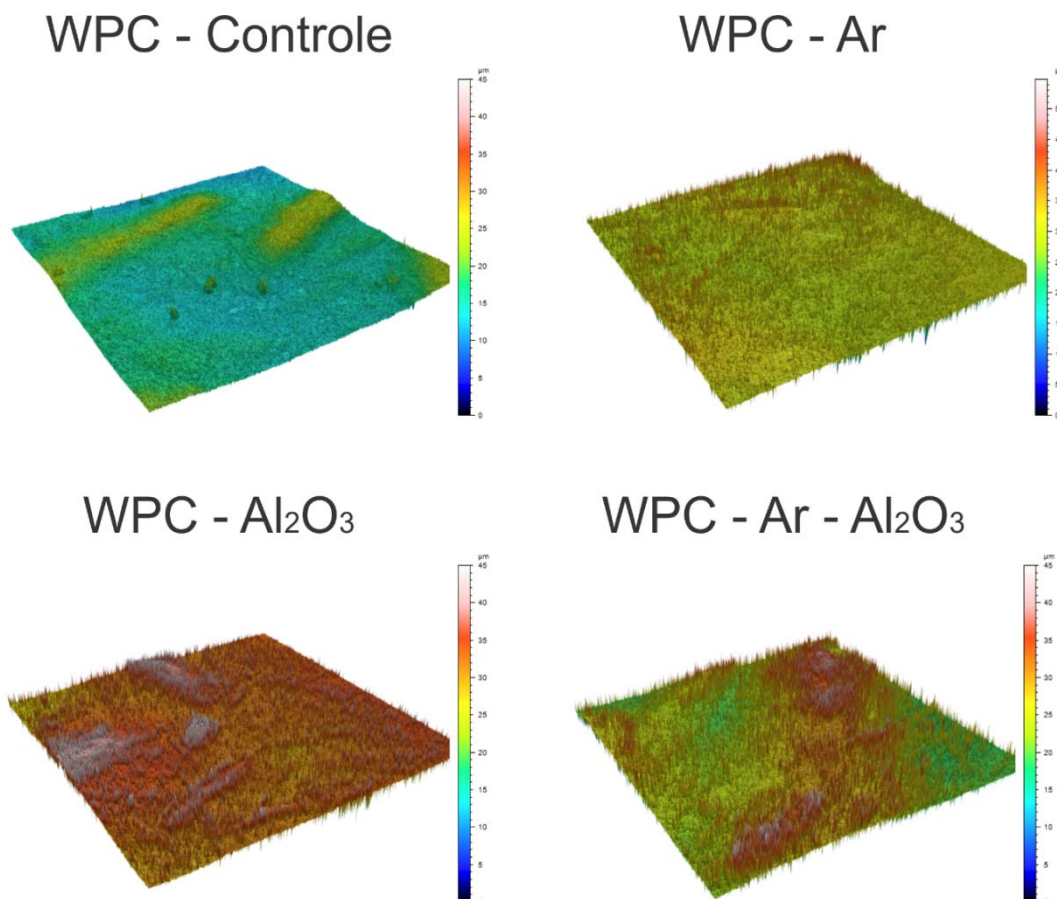


FIGURA 8 – TOPOGRAFIA 3D DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

FONTE: O autor (2016)

TABELA 2 – PARÂMETROS DA RUGOSIDADE 3D SUPERFICIAL DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS CONTROLE, NÃO TRATADOS E MODIFICADOS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tratamento	Sa (µm)	Sq (µm)	Sz (µm)
WPC - Controle	1,50 (0,45) a	1,90 (0,56) a	22,44 (1,25) a
WPC – Ar	1,75 (0,46) a	2,39 (0,60) a	38,30 (7,75) b
WPC – Ar – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,07 (0,72) a	2,61 (0,84) a	33,40 (7,07) ab
WPC – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,70 (0,58) a	2,21 (0,69) a	36,90 (13,55) b
Valor de F	1,33 <sup>ns</sup>	1,29 <sup>ns</sup>	3,98*

\* Significativo a 95% de nível de confiança; <sup>ns</sup> não significativo; Valores médios seguidos por uma mesma letra não apresentam diferença estatística a 5% de probabilidade de erro. Valores entre parênteses correspondem ao desvio-padrão; Sa = rugosidade média; Sq = rugosidade quadrática média; Sz = rugosidade total, diferença entre o pico mais alto e o vale mais profundo.

FONTE: O autor (2016)

A superfície rugosa causada pelo tratamento de plasma frio e pelo revestimento com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, previamente observado na FIGURA 8, contribuiu para o aumento da molhabilidade dos compósitos (FIGURA 9 e TABELA 3), tal como verificado por Kirk *et al.* (2010) em filmes de PP fluorados.

TABELA 3 - PARÂMETROS DE MOLHABILIDADE DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tratamento	CA (°)	WoA (J/m <sup>2</sup> )
WPC - Controle	95,3 (5,12) a	65,49 (6,37) a
WPC - Ar	46,9 (3,99) d	121,26 (3,69) d
WPC – Ar – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62,27 (7,43) b	105,41 (8,41) b
WPC – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	73,08 (11,14) c	92,71 (13,15) c
Valor de F	40,28*	39,39*

\* Significativo a 95% de nível de confiança; Valores médios seguidos por uma mesma letra não apresentam diferença estatística a 5% de probabilidade de erro. Valores entre parênteses correspondem ao desvio-padrão; CA = ângulo de contato aparente; WoA = Trabalho de adesão.

FONTE: O autor (2016)

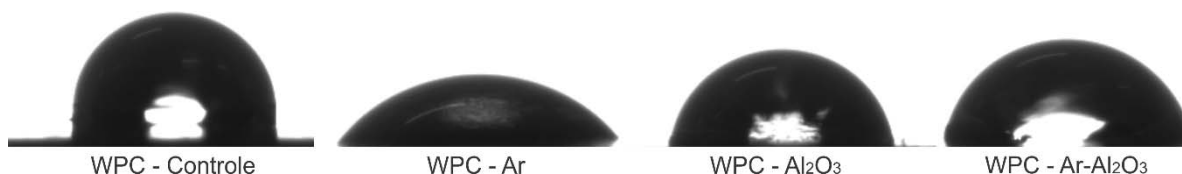


FIGURA 9 – ILUSTRAÇÃO DO FORMATO DA GOTÍCULA DE ÁGUA SOBRE A SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O TEMPO DE CAPTURA DAS IMAGENS FOI DE 5 S APÓS A DEPOSIÇÃO DA GOTÍCULA SOBRE A SUPERFÍCIE DO SUBSTRATO.

FONTE: O autor (2016)

O tratamento de plasma frio seguido da deposição de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  converteu a superfície hidrofóbica do compósito em uma superfície hidrofílica. Após o tratamento de plasma frio, o CA aparente diminuiu em torno de 50%, enquanto que o WoA apresentou um comportamento inverso (TABELA 3). A oxidação da superfície dos materiais – inserção de moléculas de oxigênio na superfície após o tratamento de plasma – é uma das razões para este aumento da hidrofilicidade (SAKATA *et al.*, 1993; LIU *et al.*, 2013a). Nesse estudo, as moléculas de oxigênio podem ter aparecido na superfície do compósito após o tratamento de plasma frio e quando em contato com o ambiente atmosférico.

Mesmo que as nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentem um caráter natural hidrofílico, a deposição das mesmas aumentou o CA aparente das amostras de WPC. Este fato mostra que o revestimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta um efeito menor no aumento da molhabilidade em comparação a modificação por plasma frio.

#### 4.3.3 Nanodureza dos compósitos revestidos com $\text{Al}_2\text{O}_3$

A dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) foram investigados em função do deslocamento do indentador na superfície das amostras (FIGURA 10). A H dos compósitos controle foi menor que 0,16 GPa e manteve-se em um intervalo similar para todas as cargas (de 0,08 a 20 mN) aplicadas sobre a superfície (FIGURA 10). Esse valor corrobora com a dureza da matriz de PP (~0,1 GPa) observada por Lee *et al.* (2007) e a dureza de partículas de madeira de *Picea spp.* (0,3 GPa) encontradas por Soccalingame *et al.* (2015). O revestimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentou a H do compósito, especialmente nas amostras modificadas por plasma frio. Por outro lado, a H das amostras não tratadas foi pouco afetada pelo revestimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Observou-se um considerável incremento da H e do E nas amostras de compósitos tratadas por plasma frio quando aplicadas cargas baixas, especialmente em deslocamentos menores que 500 nm. Isso pode estar relacionado a melhor distribuição do revestimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em comparação à distribuição nas amostras não tratadas. Abaixo de 200 nm de deslocamento na superfície do compósito, a H e o E das amostras tratadas por plasma frio e revestidas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumentaram em torno 30% em comparação ao compósito controle. Isso sugere que o revestimento com

$\text{Al}_2\text{O}_3$  contribui para tornar a superfície do compósito mais rígida e modificar o seu comportamento viscoelástico. No entanto, a H e o E das amostras de compósitos revestidas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estabilizaram conforme o aumento das cargas aplicadas sobre a superfície do material, uma vez que o indentador aproximou-se do substrato propriamente dito (FIGURA 10). A acurácia desse aumento das propriedades mecânicas, especialmente o E, deve ser melhor investigado. O E é mais propenso a ser afetado pelo substrato a baixas profundidades em comparação com a H, devido ao maior alcance do efeito do campo de tensão (SAHA e NIX, 2002; DE SOUZA *et al.*, 2005).

Ressalta-se que a dispersão estatística da H nas amostras de compósitos revestidas com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é maior do que a dispersão encontrada nas amostras controle, especialmente nos primeiros deslocamentos, seguido de uma redução a partir do aumento dos deslocamentos. Isso sugere uma possível influência da rugosidade da superfície do material na dispersão dos dados, uma vez que o compósito controle apresentou uma rugosidade menor em relação ao compósito revestido com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (TABELA 2).



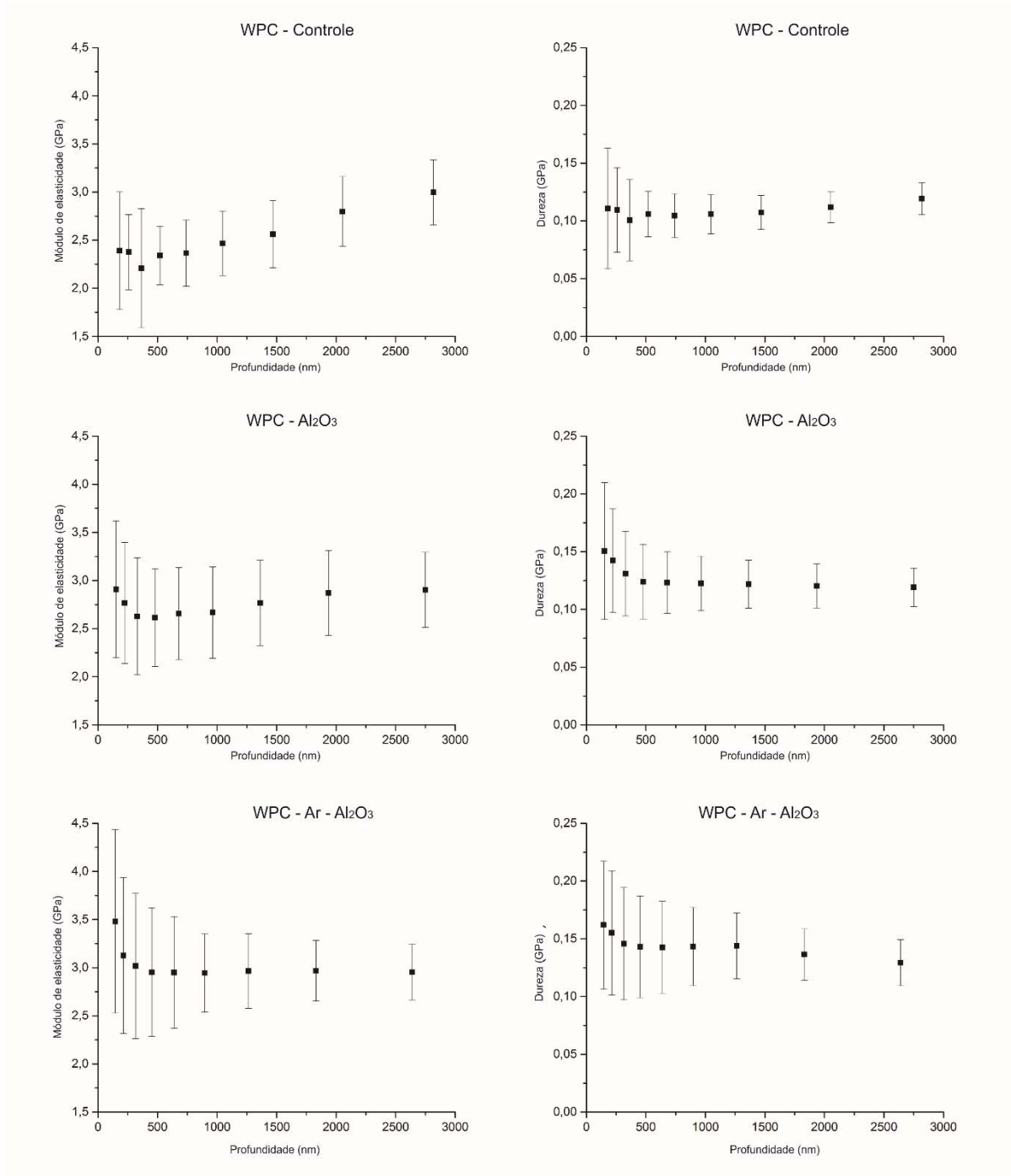


FIGURA 10 – PERFIL DA NANODUREZA E MÓDULO DE ELASTICIDADE DAS AMOSTRAS DE COMPÓSITOS CONTROLE, NÃO TRATADAS E MODIFICADAS POR PLASMA FRIO, E REVESTIDAS COM NANOPARTÍCULAS DE  $Al_2O_3$ .  
 FONTE: O autor (2016)

#### 4.4 CONCLUSÕES

Um revestimento homogêneo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi depositado na superfície do compósito plástico-madeira após o tratamento de plasma frio devido a interação entre o substrato e os sítios existentes nas nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Uma menor aglomeração de nanopartículas e uma melhor distribuição dos elementos alumínio e oxigênio na superfície do compósito tratado por plasma frio sugere um incremento das propriedades de adesão. O tratamento de plasma frio impediu a formação do fenômeno “anel de café” devido ao incremento da homogeneidade de dispersão e adsorção de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na superfície dos compósitos. No entanto, o *etching* gerado pelo tratamento de plasma frio e o revestimento com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contribuiu para o aumento da rugosidade da superfície. O revestimento com nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta potencial para incrementar a dureza em escala nanométrica do material.

#### 4.5 REFERÊNCIAS

AKBAR, D. Surface modification of polypropylene (PP) using single and dual high radio frequency capacitive coupled argon plasma discharge. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 63-69, 2016.

AWAJA, F.;GILBERT, M.;KELLY, G.;FOX, B.;PIGRAM, P. J. Adhesion of polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 948-968, 2009.

AYRILMIS, N.;TAŞDEMİR, M.;AKBULUT, T. Water absorption and mechanical properties of PP/HIPS hybrid composites filled with wood flour. **Polymer Composites**, p. n/a-n/a, 2015.

CHASHMEJAHANBIN, M. R.;SALIMI, A.;ERSHAD LANGROUDI, A. The study of the coating adhesion on PP surface modified in different plasma/acrylic acid solution. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 49, n. 0, p. 44-50, 2014.

DE RANCOURT, Y.;COUTURAUD, B.;MAS, A.;ROBIN, J. J. Synthesis of antibacterial surfaces by plasma grafting of zinc oxide based nanocomposites onto polypropylene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 402, p. 320-326, 2013.

DE SOUZA, G. B.;FOERSTER, C. E.;DA SILVA, S. L. R.;SERBENA, F. C.;LEPIENSKI, C. M.;DOS SANTOS, C. A. Hardness and elastic modulus of ion-nitrided titanium obtained by nanoindentation. **Surface and Coatings Technology**, v. 191, n. 1, p. 76-82, 2005.

DEEGAN, R. D.;BAKAJIN, O.;DUPONT, T. F.;HUBER, G.;NAGEL, S. R.;WITTEN, T. A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. **Nature**, v. 389, n. 6653, p. 827-829, 1997.

DOGAN, F. **Polypropylene**. Rijeka, Croatia: InTech, 2012.

FRIEDRICH, J. **The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces: Advanced Techniques for Surface Design**. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.

GAO, Z.;MA, M.;ZHAI, X.;ZHANG, M.;ZANG, D.;WANG, C. Improvement of chemical stability and durability of superhydrophobic wood surface via a film of TiO<sub>2</sub> coated CaCO<sub>3</sub> micro-/nano-composite particles. **RSC Advances**, v. 5, n. 79, p. 63978-63984, 2015b.

GOMATHI, N.;SURESHKUMAR, A.;NEOGI, S. RF plasma-treated polymers for biomedical applications. **Current Science**, v. 94, n. 11, p. 1478-1486, 2008.

JALEH, B.;PARVIN, P.;WANICHAPICHART, P.;SAFFAR, A. P.;REYHANI, A. Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O<sub>2</sub> plasma. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 5, p. 1655-1659, 2010.

KIRK, S.;STROBEL, M.;LEE, C.-Y.;PACHUTA, S. J.;PROKOSCH, M.;LECHUGA, H.;JONES, M. E.;LYONS, C. S.;DEGNER, S.;YANG, Y.;KUSHNER, M. J. Fluorine Plasma Treatments of Polypropylene Films, 1 – Surface Characterization. **Plasma Processes and Polymers**, v. 7, n. 2, p. 107-122, 2010.

KOSTOV, K. G.;NISHIME, T. M. C.;CASTRO, A. H. R.;TOTH, A.;HEIN, L. R. O. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 367-375, 2014.

LEE, S.-H.;WANG, S.;PHARR, G. M.;XU, H. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 6, p. 1517-1524, 2007.

LIN-VIEN, D.;COLTHUP, N. B.;FATELEY, W. G.;GRASSELLI, J. G. CHAPTER 2 - Alkanes. In: GRASSELLI, D. L.-V. B. C. G. F. G. (Ed.). **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**. San Diego: Academic Press, 1991.

LIU, Z.;CHEN, P.;HAN, D.;LU, F.;YU, Q.;DING, Z. Atmospheric air plasma treated PBO fibers: Wettability, adhesion and aging behaviors. **Vacuum**, v. 92, n. 0, p. 13-19, 2013a.

MA, G.-Q.;LIU, B.;LI, C.;HUANG, D.;SHENG, J. Plasma modification of polypropylene surfaces and its alloying with styrene in situ. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 7, p. 2424-2432, 2012.

MATTOS, B. D.;MISSO, A. L.;DE CADEMARTORI, P. H. G.;DE LIMA, E. A.;MAGALHÃES, W. L. E.;GATTO, D. A. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles. **Construction and Building Materials**, v. 61, p. 60-68, 2014.

MORTERRA, C.;MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today**, v. 27, n. 3-4, p. 497-532, 1996.

NAVANEETHA PANDIYARAJ, K.;DESHMUKH, R. R.;ARUNKUMAR, A.;RAMKUMAR, M. C.;RUZYBAYEV, I.;ISMAT SHAH, S.;SU, P.-G.;PERIAYAH, M. H.;HALIM, A. S. Evaluation of mechanism of non-thermal plasma effect on the surface of polypropylene films for enhancement of adhesive and hemo compatible properties. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 336-346, 2015.

OZDEMIR, M.;YURTERI, C. U.;SADIKOGLU, H. Physical Polymer Surface Modification Methods and Applications in Food Packaging Polymers. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 39, n. 5, p. 457-477, 1999.

PAISOONSIN, S.;PORNUNTHORNTAWEE, O.;RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of ZnO-deposited DBD plasma-treated PP packaging film with antibacterial activities. **Applied Surface Science**, v. 273, p. 824-835, 2013.

PANDA, K.;SANKARAN, K. J.;PANIGRAHI, B. K.;TAI, N.-H.;LIN, I. N. Direct Observation and Mechanism for Enhanced Electron Emission in Hydrogen Plasma-Treated Diamond Nanowire Films. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 11, p. 8531-8541, 2014.

PAPPAS, D. D.;BUJANDA, A. A.;ORLICKI, J. A.;DEMAREE, J. D.;HIRVONEN, J. K.;JENSEN, R. E.;MCKNIGHT, S. H. Deposition of Nanosilica Coatings on Plasma Activated Polyethylene Films. In: (Ed.). **Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers**: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

SAHA, R.;NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. **Acta Materialia**, v. 50, n. 1, p. 23-38, 2002.

SAKATA, I.;MORITA, M.;TSURUTA, N.;MORITA, K. Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 49, n. 7, p. 1251-1258, 1993.

SEREDIN, P. V.;LENSHIN, A. S.;GOLOSHCHAPOV, D. L.;LUKIN, A. N.;ARSENTYEV, I. N.;BONDAREV, A. D.;TARASOV, I. S. Investigations of nanodimensional Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by ion-plasma sputtering onto porous silicon. **Semiconductors**, v. 49, n. 7, p. 915-920, 2015.

SHISHOO, R. **Plasma technologies for textiles**. USA: CRC Press LLC, 2007.

SKÁCELOVÁ, D.;STUPAVSKÁ, M.;ŠTAHEL, P.;ČERNÁK, M. Modification of (1 1 1) and (1 0 0) silicon in atmospheric pressure plasma. **Applied Surface Science**, v. 312, p. 203-207, 2014.

SOCALINGAME, L.;BOURMAUD, A.;PERRIN, D.;BÉNÉZET, J. C.;BERGERET, A. Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: Impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties. **Polymer Degradation and Stability**, v. 113, p. 72-85, 2015.

SUNG, L.-P.;COMER, J.;FORSTER, A.;HU, H.;FLORYANCIC, B.;BRICKWEG, L.;FERNANDO, R. Scratch behavior of nano-alumina/polyurethane coatings. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 5, n. 4, p. 419-430, 2008.

VISHNUVARTHANAN, M.;RAJESWARI, N. Effect of mechanical, barrier and adhesion properties on oxygen plasma surface modified PP. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 30, p. 119-126, 2015.

WUU, D.-S.;LIN, C.-C.;CHEN, C.-N.;LEE, H.-H.;HUANG, J.-J. Properties of double-layer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> antireflection coatings by liquid phase deposition. **Thin Solid Films**, v. 584, p. 248-252, 2015.

YANG, H.-S.;QIAO, P.;WOLCOTT, M. P. Fatigue characterization and reliability analysis of wood flour filled polypropylene composites. **Polymer Composites**, v. 31, n. 4, p. 553-560, 2010.

ZHANG, X.;HU, R.;LIU, Y.;ZHAO, J.;HOU, L.;YANG, D.;HAO, Z.;SU, H. The performance of Co/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxide catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 32, p. 10026-10032, 2015.

## CAPÍTULO 5

### 5 FORMAÇÃO DE UMA SUPERFÍCIE HIDROFÓBICA EM MADEIRA POR DEPOSIÇÃO DE FLUOROCARBONO VIA PLASMA FRIO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA

#### 5.1 INTRODUÇÃO

A madeira é um material sustentável e renovável, porém a sua superfície higroscópica pode limitar a sua utilização para diversas aplicações que requerem repelência a líquidos polares e apolares. Dessa maneira, a funcionalização da superfície da madeira tem sido alvo de grande interesse para a produção de novos materiais com melhores propriedades, especialmente utilizando-se métodos baseados na nanotecnologia. Diversas técnicas têm sido aplicadas para modificar as propriedades de molhabilidade da superfície da madeira, as quais, em sua maioria, envolvem processos químicos por via úmida, tais como processos hidrotermais (GAO *et al.*, 2015a), sol-gel (KUMAR *et al.*, 2016) e aspensão de nanopartículas (CHU e SEEGER, 2015).

Entre as técnicas para modificação de superfície, o plasma é um exemplo extensivamente utilizado para modificar as propriedades de superfície dos materiais. O plasma é mais interessante que os processos usuais, visto que caracteriza-se como um processo seco e limpo com baixo impacto ambiental; e pode ser utilizado para modificar a rugosidade superficial por remoção de camadas (*etching*) e introduzir grupos reativos na superfície dos materiais, mantendo intactas as propriedades do interior do material (*bulk*) (MORENT *et al.*, 2008; ZANINI *et al.*, 2008).

O *etching* e as modificações químicas por meio da introdução de grupos reativos na superfície dos materiais, bem como a limpeza da superfície e a reticulação de moléculas próximas a superfície são considerados os quatro principais efeitos durante uma descarga de plasma, os quais podem atuar individualmente ou em combinação sinérgica (SHISHOO, 2007). Estes efeitos direcionam as aplicações dos tratamentos de plasma para diferentes finalidades, tais como propriedades anticorrosivas (SLAWOMIR *et al.*, 2012), biocompatibilidade (JUNG *et al.*, 2012),

superhidrofobicidade (JIANG e CHAN, 2016), maior adesão superficial e propriedades antibacterianas (DE RANCOURT *et al.*, 2013).

A aplicação do plasma em madeira e em produtos à base de madeira envolve dois principais focos, o aumento da adesão superficial (ALTGEN *et al.*, 2015; CADEMARTORI *et al.*, 2015b; KRÁL *et al.*, 2015; NOVÁK *et al.*, 2015; HÜNNEKENS *et al.*, 2016) e a deposição de filmes finos com baixa energia de superfície para aumentar as propriedades de barreira contra líquidos e/ou gases polares e apolares. A deposição por plasma frio de filmes finos de baixa energia de superfície na madeira é relativamente bem entendida em reatores de baixa pressão, visto que diferentes grupos de pesquisa publicaram estudos relacionados a esta área de conhecimento, principalmente utilizando precursores a base de siloxanos, flúor e alcanos (DENES *et al.*, 1999; MAGALHÃES e SOUZA, 2002; ZANINI *et al.*, 2008; POATY *et al.*, 2013; SAHIN, 2013b; XIE *et al.*, 2015).

Por outro lado, mesmo com aumento do interesse da comunidade científica na deposição de filmes finos com tecnologias de plasma frio a pressão atmosférica durante as duas últimas décadas (FANELLI e FRACASSI, 2014), diferentemente de outros materiais naturais e sintéticos, este campo de estudo não foi totalmente explorado para madeira e produtos à base de madeira, especialmente utilizando-se precursores a base de flúor. Os poucos estudos publicados na literatura tem focado na funcionalização da superfície da madeira com hexametildisiloxano (HMDSO) (AVRAMIDIS *et al.*, 2009; LEVASSEUR *et al.*, 2012; LEVASSEUR *et al.*, 2013), revestimentos de ZnO-SiO<sub>2</sub> (PROFILI *et al.*, 2016) e outros precursores, tais como etano, metano, etileno, clorotrifluoroetileno e hexafluoropropileno (BENTE *et al.*, 2004; TORIZ *et al.*, 2008). Ao mesmo tempo, ressalta-se a importância dessa tecnologia, visto que o plasma a pressão atmosférica é uma interessante alternativa para a indústria madeireira devido a geração de plasma frio – isto é, descargas de plasma geradas a temperatura ambiente – em sistemas abertos (BUSNEL *et al.*, 2010) e a fácil implementação em linhas de produção contínuas (HUBERT *et al.*, 2015).

As características intrínsecas da madeira contribuem para um significativo efeito do envelhecimento, especialmente por meio de um fenômeno denominado inativação da madeira. Este fenômeno pode induzir modificações nas propriedades químicas da superfície da madeira, reduzindo os efeitos do tratamento de plasma frio na superfície ao longo do tempo de exposição ao ambiente. Igualmente, as interações plasma-madeira são complexas, visto que as fontes geradoras das descargas de



plasma produzem espécies ativas que podem prover um grande número de modificações químicas e físicas nos principais constituintes presentes na superfície da madeira, celulose, lignina, hemiceluloses e extrativos (PRÉGENT *et al.*, 2015). De acordo com as condições da descarga de plasma frio aplicadas e as condições iniciais do substrato, maior ou menor é a energia de superfície da madeira após o tratamento.

No caso de descargas de barreira dielétrica (DBD) – uma das fontes de plasma a pressão atmosférica –, Levasseur *et al.* (2013) afirma que o tratamento de madeira e têxteis é um desafio se comparado a outros materiais convencionais, visto que as dinâmicas de deposição por plasma não dependem apenas da estrutura química destes polímeros, mas também das suas microestruturas porosas e a presença de impurezas na superfície. De fato, o tratamento da superfície da madeira com gases reativos ou inertes é controverso, visto que características de um material hidrofóbico e/ou hidrofílico foram reportadas em estudos anteriores utilizando-se o mesmo precursor. Por exemplo: como esperado, estudos recentes observaram a hidrofilização da superfície da madeira por meio de plasma frio com oxigênio (O<sub>2</sub>), em alguns casos seguido de um aumento na rugosidade superficial da madeira (ACDA *et al.*, 2012; TANG *et al.*, 2012a; TANG *et al.*, 2015). Por outro lado, Prégent *et al.* (2015) reportaram recentemente a hidrofobização da superfície da madeira por meio de plasma frio de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> em um sistema pós-descarga a pressão atmosférica devido ao aumento da temperatura do gás neutro para 75°C, conduzindo a condições similares de tratamento térmico da madeira em temperaturas abaixo de 150°C. Levasseur *et al.* (2013) observaram a dependência do tempo em um tratamento por DBD, visto que períodos curtos conduziram a deposição de uma camada hidrofílica de SiO<sub>x</sub>, enquanto que períodos mais longos (>10 min) resultaram em uma camada hidrofóbica contendo grupos funcionais Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Nesse contexto, esse estudo investigou a deposição de filmes finos de fluorocarbono com octafluoropropano (C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>) na superfície das madeiras de pinheiro-do-Canadá (*Picea glauca*) e cedrinho (*Erisma uncinatum*) por meio de tratamento de plasma frio em um sistema DBD de pós-descarga, simulando uma linha industrial e com foco em condições ótimas para uma superfície com alta repelência a água. Além disso, um pré-tratamento de plasma frio com O<sub>2</sub> foi introduzido para entender se as modificações físicas e/ou químicas impostas por este gás antes da deposição dos filmes finos podem aumentar o grau de hidrofobicidade da superfície da madeira revestida. As condições ótimas de tratamento foram avaliadas em relação a

resistência da madeira revestida contra a ação do envelhecimento em condições controladas.

## 5.2 MATERIAL E MÉTODOS

### 5.2.1 Preparo das amostras de madeira

As madeiras de pinheiro-do-Canadá (*Picea glauca*) e cedrinho (*Erismia uncinatum*) foram utilizadas como matéria-prima. As tábuas originais foram cortadas em pequenas amostras de madeira com dimensões de 12,5 x 12,5 x 2 mm (comprimento x largura x espessura) e orientadas tangencialmente. Antes dos tratamentos de plasma frio, as amostras de madeira foram colocadas sob vácuo ( $10^{-6}$  torr) durante a noite para degasagem e remoção de compostos orgânicos voláteis. Posteriormente, as amostras de madeira foram lixadas com lixa grão 180 e limpas com ar comprimido para remover impurezas e homogeneizar a rugosidade superficial.

### 5.2.2 Tratamento de plasma frio em um sistema DBD de pós-descarga

Os tratamentos de plasma frio foram realizados em um reator DBD ATMOS (Plasmionique, Canadá) equipado com um sistema de esteira horizontal que simula uma linha industrial (FIGURA 1). Este reator opera a pressão atmosférica com um gerador de corrente alternada conectado a um amplificador para ignição e sustentação da descarga. A descarga de plasma é gerada entre dois eletrodos metálicos com área superficial de 285 cm<sup>2</sup> revestidos com placas de quartzo distantes 0,14 mm. As amostras de madeira são dispostas abaixo da zona de descarga de plasma. Mais detalhes podem ser obtidos no trabalho de Prégent *et al.* (2015).

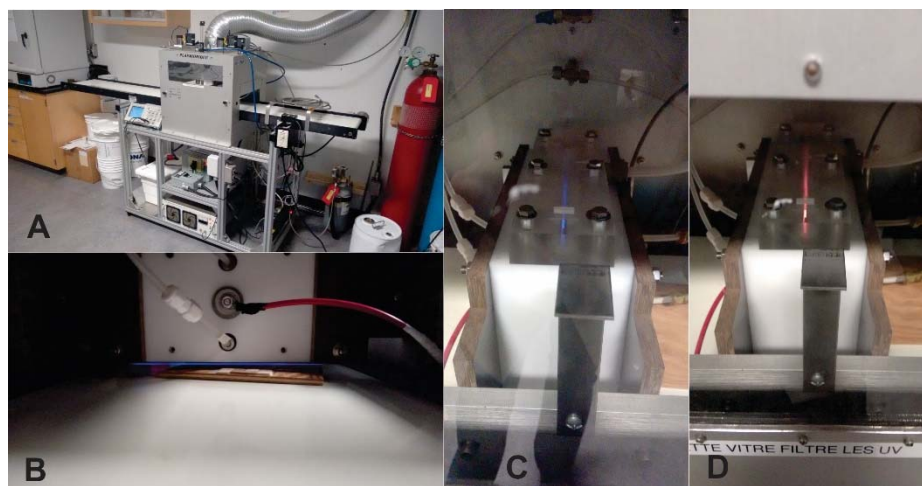


FIGURA 1 – VISTA GERAL DO REATOR DE PLASMA FRIO A PRESSÃO ATMOSFÉRICA (A); ESTEIRA HORIZONTAL PARA PASSAGEM DAS AMOSTRAS NA ZONA DE PÓS-DESCARGA DO PLASMA FRIO (B); DESCARGA DE PLASMA FRIO COM A PRESENÇA DO GÁS OXIGÊNIO (C); DESCARGA DE PLASMA FRIO COM A PRESENÇA DO GÁS  $C_3F_8$  (D).  
 FONTE: O autor (2016)

Os tratamentos de plasma frio foram conduzidos com uma frequência de 6 kHz em diferentes condições (TABELA 1) em uma atmosfera de argônio (Ar) como gás carreador e  $O_2$  e  $C_3F_8$  como gases reativos. Os gases foram misturados antes de chegarem a zona de descarga e a vazão dos mesmos foi controlada por um sistema automático de controle de vazão de massa. A distância entre as amostras de madeira e a saída da DBD foi fixada em 3 mm. A velocidade da esteira horizontal foi fixada em 0,5 cm/s. O tempo de tratamento foi estimado de acordo com o número de passes das amostras de madeira sobre a zona de pós-descarga. Um passe corresponde a aproximadamente 0,33 s.

TABELA 1 - PARÂMETROS DE OPERAÇÃO PARA OS TRATAMENTOS DE PLASMA FRIO.

	Ar/ $O_2$	Ar/ $C_3F_8$
Vazão – Gás precursor (sccm)	20	5
Tensão pico-a-pico aplicada (kV)	12-14	10-11
Número de passes (tempo de tratamento, em s)	20 (~6,6 s) e 60 (~19,8 s)	20 (~6,6 s), 100 (~33 s) e 200 (~66 s)
Vazão - Ar (gás carreador, em sccm)	30	40

As características das descargas de plasma frio (corrente- tensão, I-V) foram determinadas por meio de uma sonda de alta tensão (Tektronix P6015A) e registradas por um osciloscópio (Tektronix TDS 2012B). As mensurações foram realizadas em

três momentos: nos primeiros segundos, na metade e nos momentos finais da descarga de plasma frio.

### 5.2.3 Parâmetros de molhabilidade

A molhabilidade das amostras não tratadas e modificadas com plasma frio foram mensuradas em um goniômetro Attension (Biolin Scientific) disponível no instituto de tecnologia FPInnovations (Quebec, Canada). O equipamento foi configurado para a utilização do método gota séssil e os ensaios foram realizados em cada uma das amostras de madeira antes e após os tratamentos de plasma frio, assumindo a heterogeneidade natural da superfície da madeira. Três gotículas de água deionizada (tensão superficial de 72,80 mN/m) com 5  $\mu$ l de volume foram dispensadas na superfície de cada amostra de madeira. O ângulo de contato (CA) aparente, o volume da gotícula e a linha de base da gotícula foram determinados durante 10 s após a disposição da gotícula na superfície das amostras. Os ensaios foram realizados na face tangencial da madeira e no sentido perpendicular às fibras da madeira. Além disso, o CA aparente foi determinado utilizando-se diiodometano - solvente apolar – para o cálculo da energia livre de superfície (SFE) baseada na teoria de Wu.

O efeito do envelhecimento em condições controladas foi determinado por meio do CA aparente com água. Após 40 dias de exposição em uma câmara climatizada (20°C de temperatura e 65% de umidade relativa), o CA aparente foi determinado nas amostras não tratadas e modificadas por plasma frio. Todos os parâmetros de molhabilidade foram analisados por estatística descritiva.

### 5.2.4 Profilometria 3D

A rugosidade superficial das amostras não tratadas e modificadas por plasma frio foi determinada em um profilômetro 3D ContourGT-K1 (Bruker) que opera em modo não-contato. O equipamento foi configurado para operar em modo VSI

(Interferometria de varredura vertical) com uma lente objetiva de 5x de aumento e laser verde. Os parâmetros  $S_{pk}$  (altura reduzida do pico),  $S_k$  (profundidade da rugosidade do núcleo) e  $S_{vk}$  (profundidade reduzida do vale) foram determinados em triplicata para cada amostra de madeira ensaiada. O comprimento de amostragem (*cut-off*) foi fixado em 0,025 mm e o filtro Regressão Gaussiana (*Gaussian Regression Filter*) foi aplicado para análise dos dados coletados. Os parâmetros de rugosidade foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) a 5% de probabilidade de erro. Quando a hipótese nula foi rejeitada ( $p < 0,05$ ), os valores médios foram comparados pelo teste de Tukey HSD (diferença honestamente significativa) a 5% de probabilidade de erro.

#### 5.2.5 Química da superfície por XPS

A composição elementar e química da superfície das madeiras não tratadas e modificadas por plasma frio foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) em um equipamento (Axis-Ultra, Kratos Analytical, UK) disponível no *Laboratoire d'analyse des surfaces* (Université Laval, Canadá). O espectro geral e os espectros em alta resolução (C1s, O1s e F1s) foram determinados utilizando-se uma fonte raios-X Al K $\alpha$  de 300 W com um neutralizador para reduzir o efeito de carga eletrostático. O cálculo das concentrações atômicas relativas aparentes e o ajuste dos picos em alta resolução foram realizados no aplicativo CasaXPS, assumindo que a região analisada da superfície (aproximadamente 800  $\mu\text{m}$  x 400  $\mu\text{m}$  x 5 nm) era homogênea.

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características de corrente-tensão dos tratamentos de plasma frio em atmosfera de Ar, Ar/O<sub>2</sub> e Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> estão apresentadas na FIGURA 2. A corrente das descargas para todos os tratamentos de plasma frio operou em modo filamentar, o que se caracteriza pela presença de múltiplos picos com duração de nanosegundos.

A densidade e a amplitude dos picos gerados pelas micro descargas pode ser utilizado para caracterizar a qualidade da luminescência obtida (SAMANTA *et al.*, 2012). O número de micro descargas aumentou após a adição de quaisquer um dos gases reativos utilizados ( $O_2$  ou  $C_3F_8$ ), perturbando o regime e deslocando-o para um modo altamente filamentar.

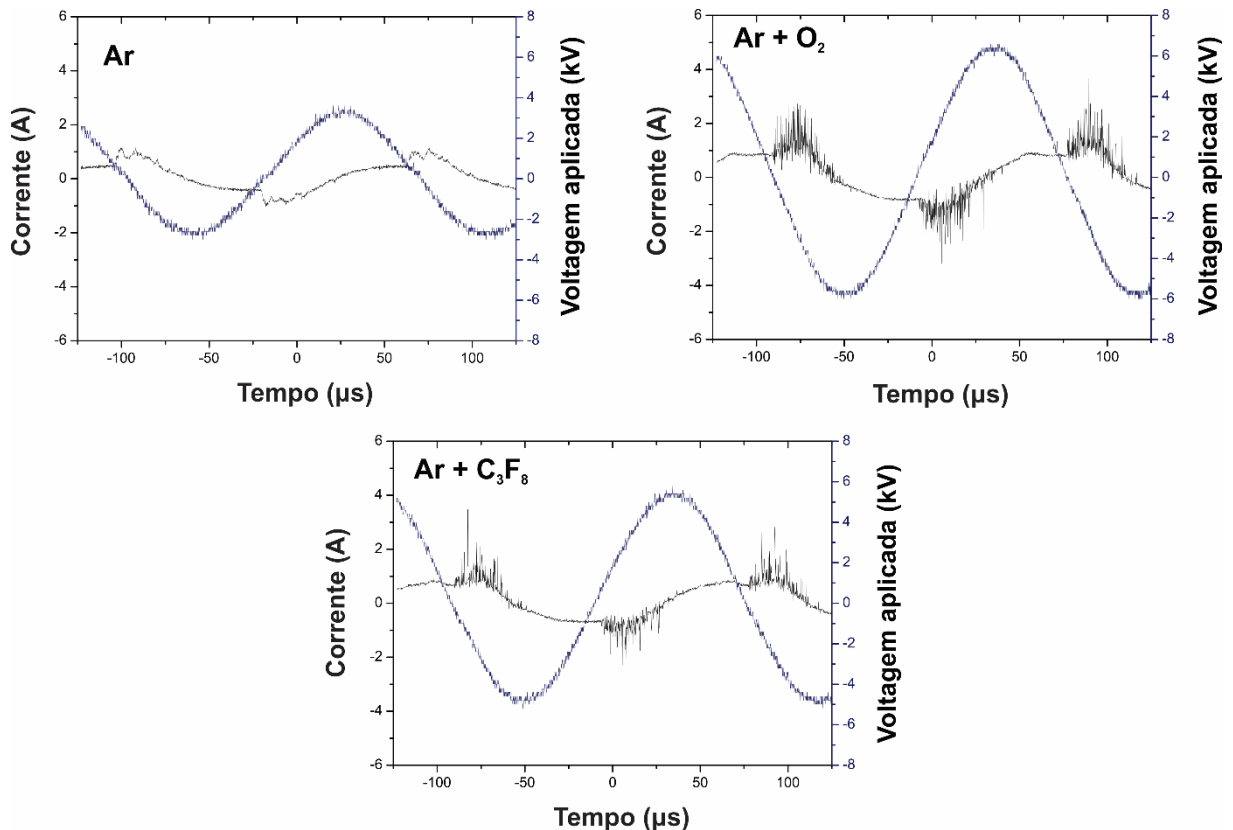


FIGURA 2 - CARACTERÍSTICAS DE CORRENTE-TENSÃO DA DBD EM DE Ar, Ar/O<sub>2</sub> E Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>.  
 FONTE: O autor (2016)

A superfície das madeiras não tratadas das duas espécies apresentou um caráter hidrofílico. A hidroflicidade das madeiras não tratadas foi mais pronunciada para *Picea glauca* (FIGURA 3). Após 2 s da disposição das gotículas de água na superfície das amostras, o CA aparente diminuiu em torno de 50% e 28% para *Picea glauca* e *Erismia uncinatum*, respectivamente. Durante 10 s de mensuração nas amostras não tratadas, observou-se a presença de ambos os fenômenos de absorção e espalhamento devido à redução do volume e da linha de base da gotícula (TABELA 2).

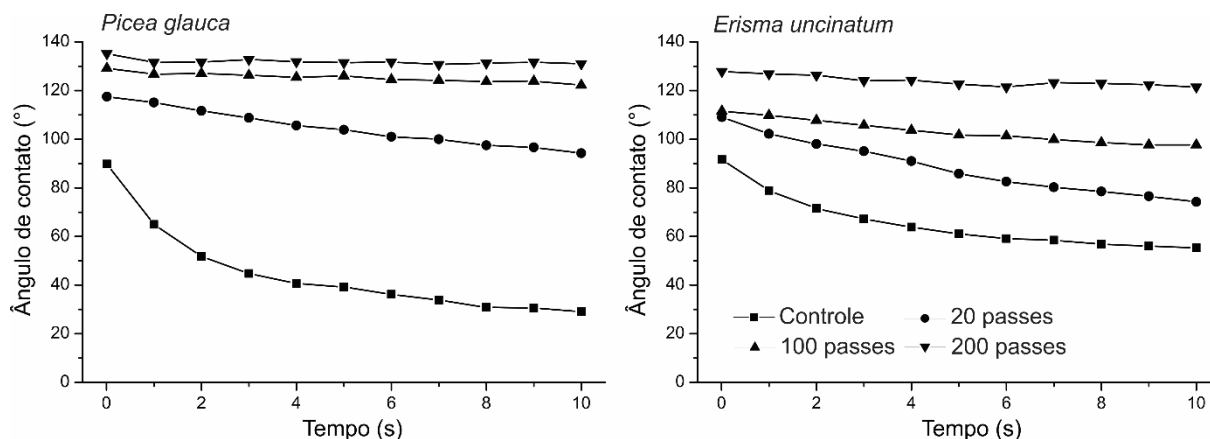


FIGURA 3 – ÂNGULO DE CONTATO APARENTE AO LONGO DO TEMPO DE DISPOSIÇÃO DA GOTÍCULA NA SUPERFÍCIE PARA AS MADEIRAS NÃO TRATADAS E TRATADAS COM PLASMA FRIO DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>.

FONTE: O autor (2016)

TABELA 2 - PARÂMETROS DE MOLHABILIDADE APÓS 1 s E 10 s DE DISPOSIÇÃO DA GOTÍCULA DE ÁGUA NAS MADEIRAS NÃO TRATADAS E TRATADAS COM PLASMA FRIO DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>.

Tratamento	Volume (µl)		Linha de base (mm)	
	1 s	10 s	1 s	10 s
WS não tratada	2,15 (0,48)	0,81 (0,39)	2,00 (0,26)	2,50 (0,44)
WS 20 passes	2,80 (0,29)	1,71 (0,39)	1,65 (0,10)	1,79 (0,25)
WS 100 passes	3,16 (0,24)	2,80 (0,41)	1,46 (0,21)	1,53 (0,29)
WS 200 passes	2,94 (0,29)	2,85 (0,33)	1,36 (0,16)	1,35 (0,17)
BC não tratada	2,29 (0,39)	1,55 (0,41)	2,02 (0,26)	2,41 (0,38)
BC 20 passes	3,00 (0,21)	2,29 (0,27)	1,87 (0,14)	2,35 (0,32)
BC 100 passes	2,94 (0,23)	2,37 (0,39)	1,68 (0,13)	1,92 (0,33)
BC 200 passes	2,91 (0,30)	2,78 (0,40)	1,47 (0,16)	1,56 (0,28)

WS = *Picea glauca*; BC = *Erisma uncinatum*. Valores entre parênteses correspondem ao desvio-padrão.

Os tratamentos de plasma frio de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> em zona de pós-descarga e pressão atmosférica aumentaram a hidrofobicidade da superfície da madeira de ambas espécies, especialmente de *Picea glauca*. Quando depositadas na superfície hidrofóbica das madeiras tratadas com plasma frio de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, as gotículas de água apresentaram característica de um material pegajoso, o que significa a ausência de superhidrofobicidade. A repelência a água aumentou conforme o aumento do número de passes (tempo de tratamento) durante as descargas de plasma frio. Após 20

passes (= ~6 s), o CA aparente médio da madeira de *Picea glauca* aumentou de 90° para 117,4°, enquanto que o CA aparente médio da madeira de *Erismia uncinatum* aumentou em menor proporção (de 91,6° para 109°). O tratamento com 100 passes (=~33 s) também resultou em aumento significativo da hidrofobicidade para a madeira de ambas as espécies, especialmente de *Picea glauca*. No entanto, os melhores resultados foram encontrados para o tratamento com 200 passes (= ~66 s), sugerindo que o tratamento DBD em zona de pós-descarga possui fluorinação suficiente para polimerização de filmes hidrofóbicos de fluorocarbono na superfície das madeiras. O CA aparente da madeira de *Picea glauca* aumentou para 135,20°, enquanto que o CA aparente médio da madeira de *Erismia uncinatum* alcançou 129,83°. Este grau de fluorinação mudou significativamente a SFE das madeiras. Baseado na teoria de Owens-Wendt, a SFE diminuiu de  $58 \pm 4$  mN/m para  $21 \pm 5$  mN/m na madeira de *Picea glauca*; e de  $53 \pm 2$  mN/m para  $18 \pm 5$  mN/m na madeira de *Erismia uncinatum* após tratamento de plasma frio de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> com 200 passes. Como esperado, ambas as partes dispersiva e polar da SFE diminuíram após a fluorinação da superfície das madeiras, em que a parte polar alcançou valores próximos a zero para as madeiras de ambas as espécies.

A característica mais pronunciada para tratamentos longos em plasma frio de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> foi a estabilidade do CA aparente ao longo do tempo (FIGURA 3). Observa-se que o aumento do número de passes resultou em um CA aparente estável para a madeira de *Picea glauca* sem alterações significativas nos parâmetros volume e linha de base (TABELA 2). A mesma estabilidade do CA aparente foi verificada para a madeira de *Erismia uncinatum*, porém em menor escala. Além da fluorinação da superfície, este comportamento supracitado na madeira de *Picea glauca* pode ter relação com a rugosidade da madeira, fato que será discutido posteriormente. A diferença na estabilização do CA aparente quando comparados os tratamentos com 20, 100 e 200 passes é provavelmente devido a deposição insuficiente de grupos funcionais que contém fluorocarbono, mantendo a alta afinidade entre a superfície da madeira e a água no estado líquido. De acordo com Moreno-Couranjou *et al.* (2013), para reatores configurados com zonas de pós-descarga – tal como o reator utilizado neste estudo – a baixa concentração de espécies ativas que chegam à superfície do substrato resulta em baixas taxas de deposição. Além disso, a presença de grupos funcionais contendo oxigênio por causa do sistema aberto utilizado no reator e da baixa quantidade de íons positivos, e átomos e moléculas metaestáveis (HARDY *et al.*,



2015) podem reduzir a taxa de deposição do filme a base de fluorocarbono, tal como observado para o tratamento com 20 passes. Esta instabilidade no ângulo de contato também foi observada por Li *et al.* (2013) em amostras de papel revestidas via plasma a pressão atmosférica com filme de fluorocarbono.

A análise química da superfície por XPS mostrou que as amostras não tratadas são compostas basicamente por oxigênio (19-20%) e carbono (77-79%), variando a porcentagem em função da madeira, *Picea glauca* ou *Erismia uncinatum* (TABELA 3). Observa-se a presença de pequenos traços de contaminação, principalmente devido aos tratamentos de plasma frio terem sido realizados em um sistema aberto e em pressão atmosférica. A concentração de carbono diminuiu, enquanto que a concentração de oxigênio aumentou após a fluorinação com plasma de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> a pressão atmosférica, independentemente da madeira ensaiada e do número de passes utilizado. As razões F/C e O/C aumentaram após os tratamentos com 100 e 200 passes, indicando a ocorrência simultânea de fluorinação e incorporação de grupos contendo oxigênio na superfície das madeiras. Essa incorporação de moléculas de oxigênio está relacionada a realização do tratamento a pressão atmosférica.

TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO ATÔMICA E RAZÃO ATÔMICA OBTIDA POR XPS PARA AS MADEIRAS TRATADAS COM PLASMA FRIO DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>.

Espécie	Passes - Ar/C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	Concentração atômica (%)				Razão atômica	
		C1s	F1s	O1s	Outros*	F/C	O/C
<i>Picea glauca</i>	Controle	78,31	-	19,46	2,18	-	0,248
	100	68,97	7,56	22,12	1,36	0,109	0,320
	200	69,22	9,46	20,01	1,31	0,136	0,289
<i>Erismia uncinatum</i>	Controle	77,06	-	19,37	3,38	-	0,251
	100	68,84	7,67	22,03	1,45	0,111	0,320
	200	65,49	9,84	23,77	0,9	0,150	0,363

\* Átomos com porcentagem não significativa foram considerados como contaminantes: Ca, Cl, Si, Al, N e S.

O espectro em alta resolução do pico C1s foi analisado para se obter maior compreensão das modificações químicas na superfície da madeira tratada com plasma frio (FIGURA 4).

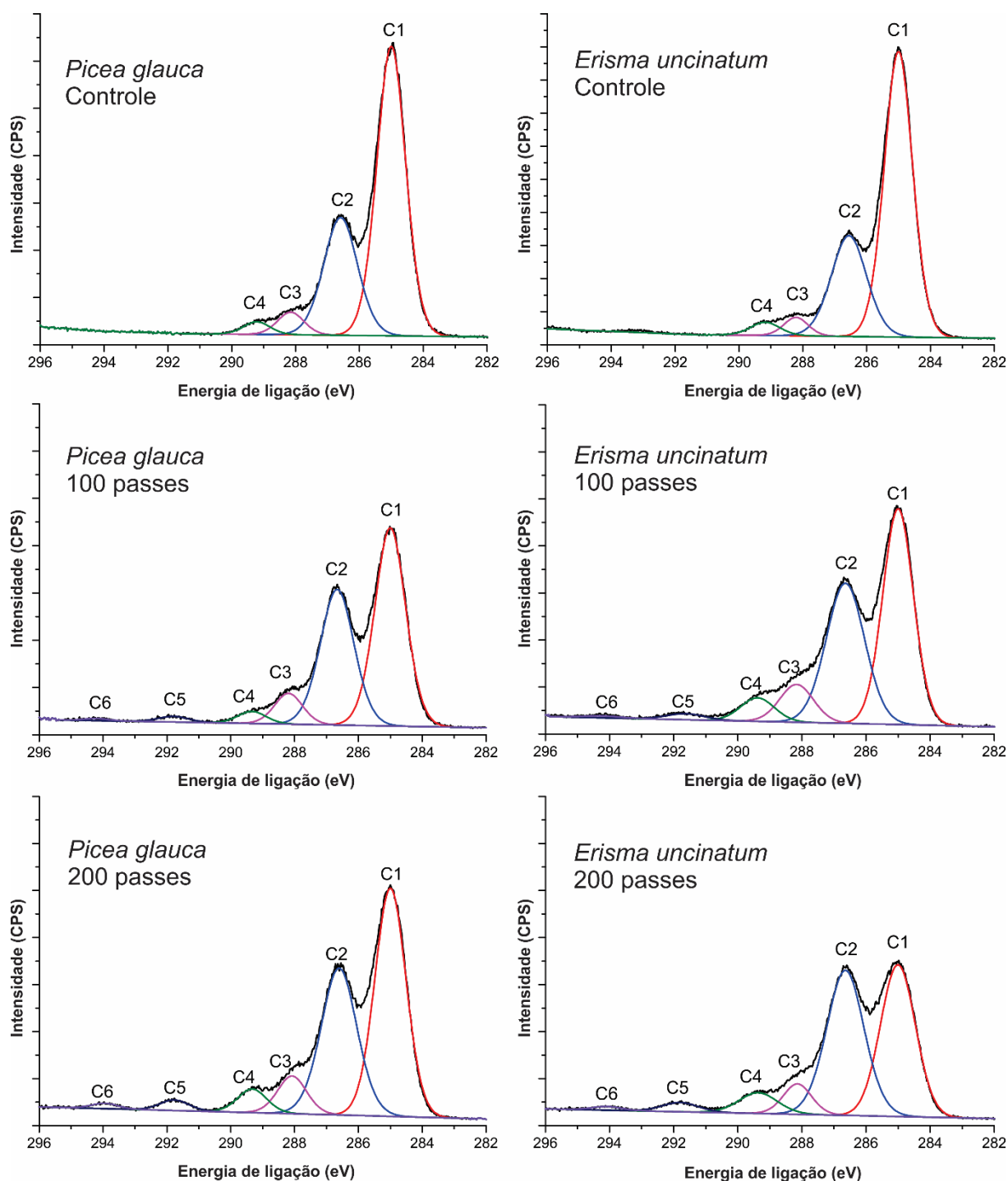


FIGURA 4 - ESPECTRO EM ALTA RESOLUÇÃO DO PICO C1S DAS MADEIRAS DE *Picea glauca* E *Erisma uncinatum* ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS COM PLASMA FRIO DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>.

FONTE: O autor (2016)

O pico C1s das amostras não tratadas de *Picea glauca* e *Erisma uncinatum* foi decomposto em quatro principais picos, C1 (C-C e C-H) a 285,0 eV, C2 (C-O) a 286,59 eV, C3 (C=O, O-C-O e C-CF<sub>n</sub>) a 288,15 eV e C4 (O=C-O e -CF) a 289,22 eV. A fluorinação com C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> após 100 e/ou 200 passes resultou na adição de novos grupos

funcionais à superfície das madeiras, o decréscimo dos grupos C-C e C-H, e o aumento da presença de grupos funcionais contendo oxigênio, especialmente éster (pico C2) e carbonila (pico C3). Esse aumento em C2 e C3 foi causado principalmente devido a interação das moléculas de oxigênio durante as descargas de plasma frio, visto que os tratamentos foram realizados a pressão atmosférica. A existência de grupos CF no espectro do pico C1s pode ser observada por meio de dois picos, C5 (-CF<sub>2</sub>) a 291,8 eV e C6 (-CF<sub>3</sub>) a 294,2 eV. Além disso, a adição de grupos CF pode ser observada em menor escala por meio dos picos correspondentes a C-CF<sub>n</sub> e -CF a 288,15 e 289,22 eV, respectivamente. A alta porcentagem de CF<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub> resulta em alta hidrofobicidade e alto ângulo de contato nos materiais (COULSON *et al.*, 2000). Dessa maneira, deve-se ressaltar que o pico C5 atribuído a grupos CF<sub>2</sub> está presente em maior quantidade do que o pico C6 (-CF<sub>3</sub>). Esta maior proporção do pico C5 pode ser observada com o tratamento de 100 passes; e é ainda maior com o tratamento de 200 passes. Esse comportamento corrobora com a característica de material hidrofóbico identificada nas madeiras tratadas com plasma frio, incluindo alto e estável CA aparente, tal como visualizado anteriormente para o tratamento com 200 passes (FIGURA 3). Além disso, o espectro em alta resolução do pico F1s (FIGURA 5) mostra a presença em ambas as madeiras de grupos fluorados a 685,2 eV, 687,7 eV e 689,2 eV, os quais representam diferentes ligações C-F, CF<sub>2</sub> e CF<sub>3</sub> com ou sem a presença de oxigênio.

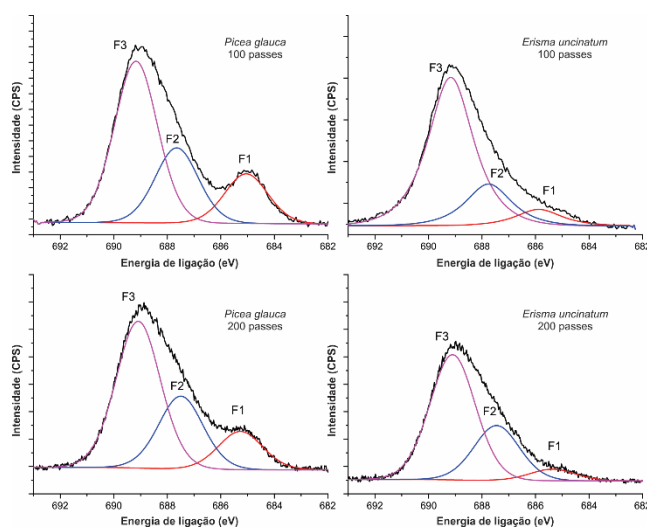


FIGURA 5 - ESPECTRO EM ALTA RESOLUÇÃO DO PICO F1S DAS MADEIRAS DE *Picea glauca* E *Erismia uncinatum* ANTES E APÓS OS TRATAMENTOS COM PLASMA FRIO DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>.  
 FONTE: O autor (2016)

A energia de superfície e a rugosidade da superfície dos materiais são parâmetros importantes que afetam o grau de molhabilidade (QUADE *et al.*, 2011). Estudos anteriores mostraram que o efeito positivo do plasma de O<sub>2</sub> é capaz de aumentar a micro/nano rugosidade dos materiais (LIU *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2013b), auxiliando na geração de superfícies hidrofóbicas ou superhidrofóbicas com uma subsequente deposição de filmes com baixa energia de superfície (LI *et al.*, 2013; MIRVAKILI *et al.*, 2013; XIE *et al.*, 2015). Portanto, o efeito do pré-tratamento com plasma de O<sub>2</sub> em um sistema de plasma frio em zona de pós-descarga foi testado com o intuito de aumentar a rugosidade superficial da madeira e, conseqüentemente, elevar o grau de hidrofobicidade da superfície com a subsequente deposição de fluorocarbono com plasma frio de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>.

No entanto, a adição de um pré-tratamento com plasma frio de O<sub>2</sub> antes da deposição de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> resultou em um efeito negativo na repelência a água das superfícies das madeiras revestidas (FIGURA 6A e 6B), independentemente do número de passes aplicado durante o tratamento. O CA aparente das madeiras de *Picea glauca* e *Erismia uncinatum* tratadas diminuiu com a adição do plasma frio de O<sub>2</sub>, seja com um tratamento de 20 passes (~6,6 s) ou de 60 passes (~19,8 s). Além do decréscimo do CA aparente inicial, o pré-tratamento com plasma frio de O<sub>2</sub> afetou a estabilidade desse parâmetro de molhabilidade. Um pré-tratamento com 20 passes foi suficiente para eliminar a estabilidade do CA aparente (FIGURA 3) alcançada com 100 e principalmente com 200 passes de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, mostrando-se mais similar aos resultados obtidos com 20 passes de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> e anteriormente apresentados na FIGURA 3. Um maior número de passes no pré-tratamento com plasma frio de O<sub>2</sub> (60 passes) em relação ao número de passes na deposição de C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> (20 passes) resultou em uma superfície com molhabilidade similar ou maior do que a superfície das madeiras não tratadas, reforçando o efeito significativo da incorporação de moléculas de oxigênio na superfície da madeira.

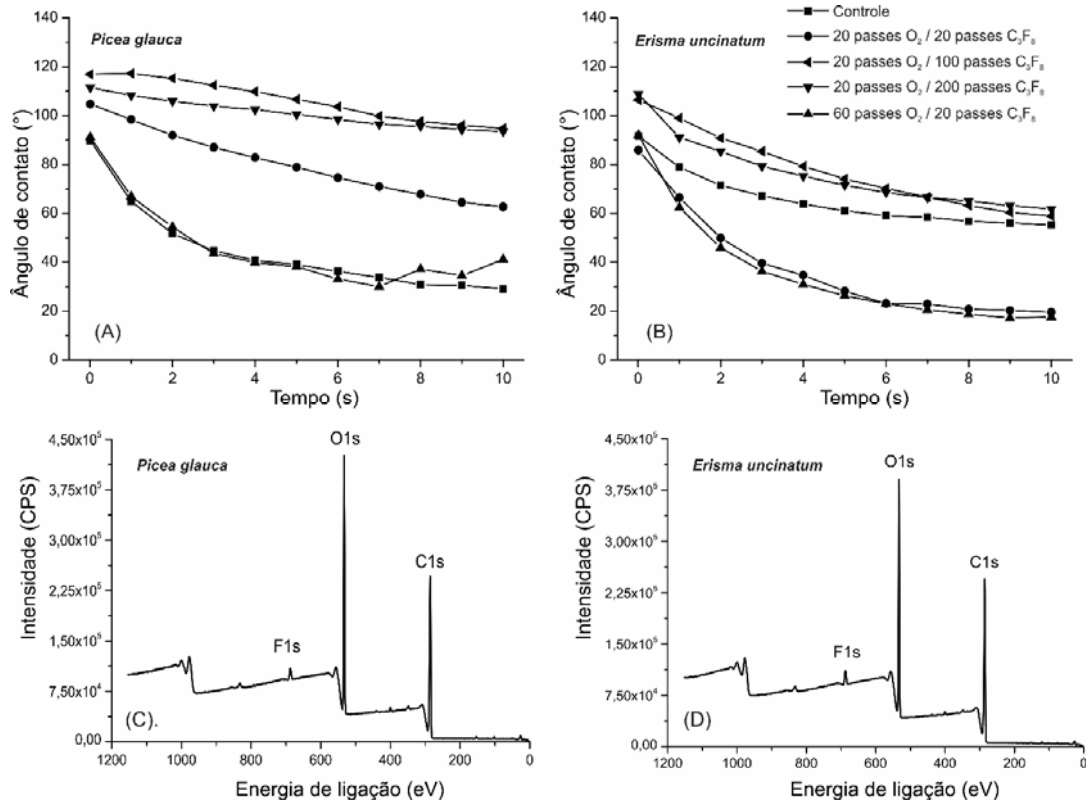


FIGURA 6 – ÂNGULO DE CONTATO APARENTE AO LONGO DO TEMPO DE DISPOSIÇÃO DA GOTÍCULA NA SUPERFÍCIE (A E B) PARA AS MADEIRAS NÃO TRATADAS E TRATADAS COM PLASMA FRIO DE AR/O<sub>2</sub> SEGUIDO DE TRATAMENTO COM PLASMA FRIO DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>; E ESPECTRO GERAL (C E D) PARA AS MADEIRAS TRATADAS COM PLASMA DE Ar/O<sub>2</sub> (20 PASSES) SEGUIDO DE TRATAMENTO COM PLASMA DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> (20 PASSES).  
 FONTE: O autor (2016)

Isso sugere que a incorporação química de moléculas de oxigênio na superfície da madeira foi mais significativa do que as modificações físicas realizadas pelo *etching* do plasma frio de O<sub>2</sub>. Os valores médios dos parâmetros de rugosidade Spk, Sk e Svk indicaram o aumento da rugosidade superficial para ambas as madeiras devido ao *etching*, especialmente com 60 passes de plasma frio de O<sub>2</sub> (FIGURA 7 e TABELA 4). O parâmetro Sk aumentou 33% e 47% para a madeira de *Erismia uncinatum* e *Picea glauca*, respectivamente. Esses parâmetros são baseados na Curva Abbot e são apropriados para distinguir a rugosidade oriunda dos tratamentos realizados de irregularidades naturais da superfície (GURAU, 2004), tais como estruturas anatômicas da madeira. Por exemplo: vales profundos são associados aos poros da madeira e devem ser removidos antes da determinação da rugosidade da madeira (FUJIWARA *et al.*, 2004). Dessa maneira, esse tipo de filtro proporcionou melhores condições para identificar modificações específicas realizadas pelos tratamentos de plasma frio, evitando má interpretação dos dados. Já a incorporação

de moléculas de oxigênio na superfície das madeiras pode ser observada nas FIGURAS 6C e 6D por meio do aumento do pico O1s após o pré-tratamento com plasma frio de O<sub>2</sub> seguido de deposição de C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>. Em relação ao pico em alta resolução C1s (não mostrado), a modificação mais pronunciada foi o incremento da quantidade de grupos funcionais C-O na superfície das madeiras.

TABELA 4 - PARÂMETROS DE RUGOSIDADE SUPERFICIAL DAS MADEIRAS NÃO TRATADAS E MODIFICADAS COM PLASMA FRIO DE *Picea glauca* E *Erismia uncinatum*.

Tratamento	<i>Picea glauca</i>			<i>Erismia uncinatum</i>		
	Spk	Sk	Svk	Spk	Sk	Svk
Controle	4,69 (1,34) a	6,07 (0,82) a	6,77 (1,17) a	4,30 (1,07) a	5,51 (0,80) a	5,51 (0,52) a
20 passes Ar	5,33 (1,15) ab	6,82 (0,51) ab	8,23 (1,17) bc	4,43 (1,13) ab	5,27 (0,43) a	6,36 (0,58) ab
20 passes O <sub>2</sub>	4,54 (1,24) a	6,14 (1,06) a	6,74 (1,42) ab	5,60 (0,75) bc	6,11 (0,61) ab	6,33 (0,85) ab
60 passes O <sub>2</sub>	6,10 (1,31) b	8,91 (1,01) c	6,98 (3,00) ab	6,79 (1,23) c	6,85 (0,59) b	6,79 (1,52) b
100 passes C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	6,21 (0,86) b	8,28 (0,82) bc	9,15 (1,47) c	5,17 (1,45) ab	5,83 (1,07) ab	6,13 (1,78) ab
200 passes C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	5,34 (1,09) ab	7,87 (1,46) bc	7,79 (1,22) abc	4,30 (0,76) a	5,38 (0,51) a	5,97 (0,56) ab

VALORES MÉDIOS SEGUIDOS DE UMA MESMA LETRA NA COLUNA NÃO APRESENTAM DIFERENÇA ESTATÍSTICA PELO TESTE DE TUKEY ( $p > 0,05$ ). VALORES ENTRE PARÊNTESES CORRESPONDEM AO DESVIO-PADRÃO.

FONTE: O autor (2016)

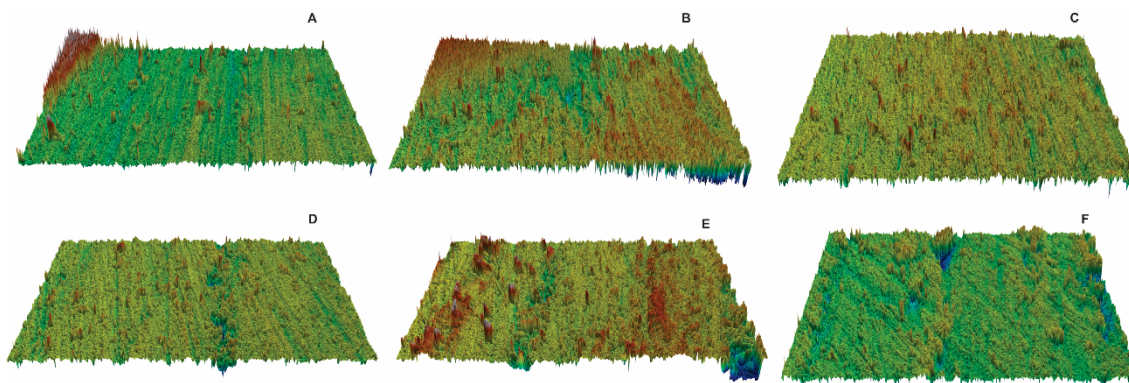


FIGURA 7 - IMAGENS TOPOGRÁFICAS DAS MADEIRAS NÃO TRATADAS (A E D), TRATADAS COM PLASMA FRIO DE  $O_2$  (B E E) E TRATADAS COM PLASMA FRIO DE  $C_3F_8$  COM 200 PASSES (C E F). IMAGENS NA PARTE SUPERIOR = MADEIRA DE *Erisma uncinatum*; IMAGENS NA PARTE INFERIOR = MADEIRA DE *Picea glauca*.  
 FONTE: O autor (2016)

A adição de  $O_2$  na fase gasosa durante a descarga de plasma frio a pressão atmosférica e a ausência de contato direto entre o substrato e a zona de descarga – mesma condição adotada neste estudo – extingue a formação de radicais livres na superfície da madeira (HARDY *et al.*, 2015; PRÉGENT *et al.*, 2015). Com isso, mesmo com o aumento da rugosidade superficial da madeira, a incorporação de moléculas de oxigênio, tal como observado na análise de XPS (FIGURA 6), contribuiu para o decréscimo da quantidade de sítios quimicamente ativos na superfície da madeira – especialmente grupos C-C e C-H – existentes e disponíveis para reação durante a subsequente deposição via plasma de  $Ar/C_3F_8$ . Isso conduz a uma superfície com condições não desejadas para a deposição de fluorocarbono, facilitando a interação entre grupos polares presentes na superfície da madeira e a água em estado líquido (FIGURA 8).

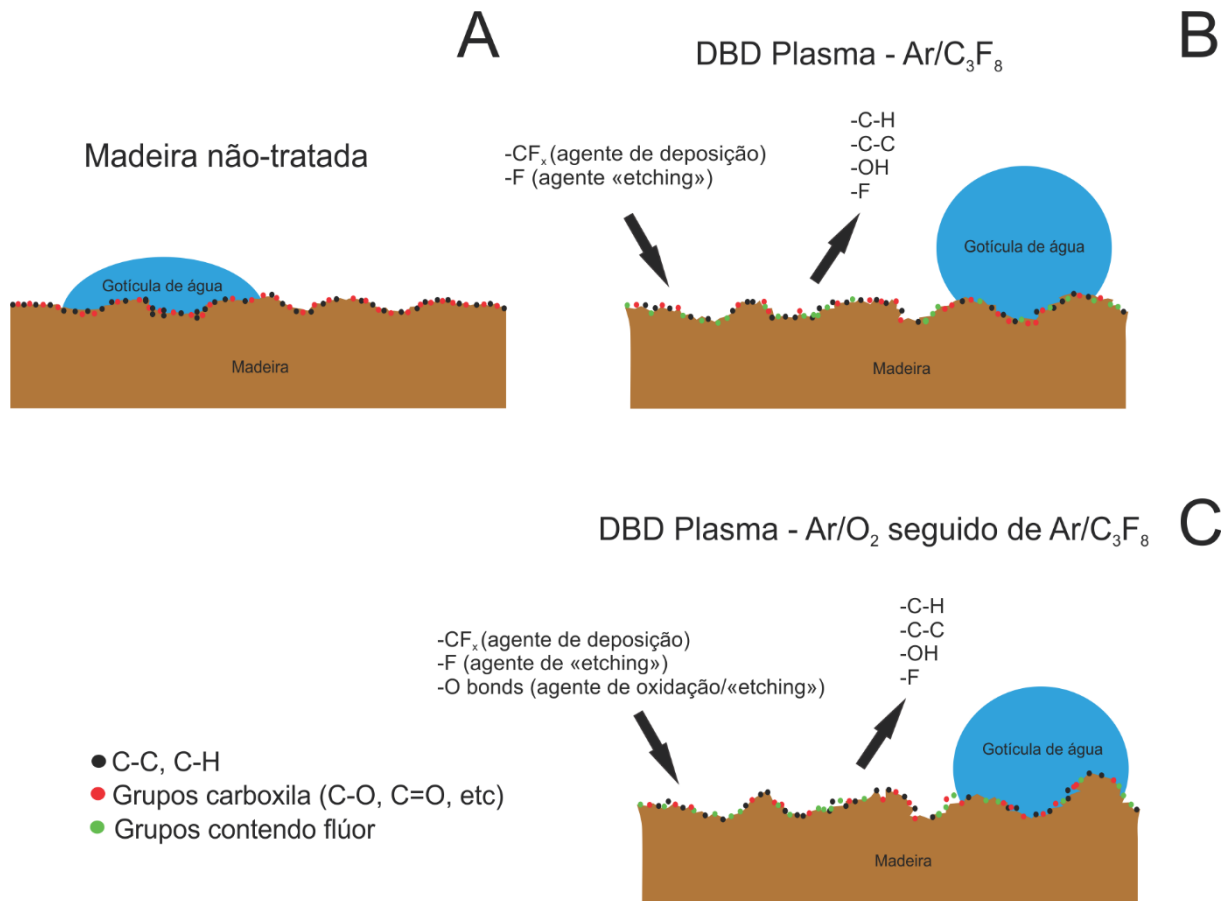


FIGURA 8 – ILUSTRAÇÃO DO POSSÍVEL MECANISMO DE DEPOSIÇÃO DE FILME FINO A BASE DE FLUOROCARBONO EM MADEIRA VIA PLASMA DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>. A) REPRESENTAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA NÃO-TRATADA; B) REPRESENTAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA TRATADA COM PLASMA DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>; C) REPRESENTAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE MADEIRA TRATADA COM PLASMA DE Ar/O<sub>2</sub> SEGUIDO DE PLASMA DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>.

FONTE: O autor (2016)

Por outro lado, a própria deposição de fluorocarbono via plasma de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> foi capaz de modificar a rugosidade superficial das madeiras de *Picea glauca* e *Erismia uncinatum* (TABELA 4). O parâmetro Sk na madeira de *Picea glauca* aumentou significativamente 23-27% após a deposição via plasma frio de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>. Isso sugere que as moléculas de flúor podem remover camadas (*etching*) da superfície da madeira ao mesmo tempo que os radicais de fluorocarbono podem depositar grupos funcionais responsáveis por uma superfície hidrofóbica. Este tipo de comportamento foi previamente observado por Hubert *et al.* (2015) após tratamento com plasma de C<sub>6</sub>F<sub>14</sub> a pressão atmosférica. No caso da madeira de *Picea glauca*, o significativo aumento da rugosidade superficial pode ter causado parcialmente o alto valor do CA aparente observado após a deposição de C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>, apesar da quantidade de radicais de fluorocarbono incorporados na superfície da madeira. Baseado na baixa intensidade do bombardeamento de íons em uma descarga de plasma a pressão atmosférica,



Fanelli (2010) explicou e provou esta habilidade de fluoropolímeros em promover *etching*. Segundo o mesmo autor, existe uma competição entre a deposição do filme sólido e o *etching* da superfície (*deposition-etching competition*).

Levando em consideração os melhores tratamentos para aumentar a repelência a água das madeiras de *Picea glauca* e *Erismia uncinatum*, o efeito do envelhecimento foi investigado (FIGURA 9) após exposição das amostras em condições controladas (20°C de temperatura e 65% de umidade relativa do ar).

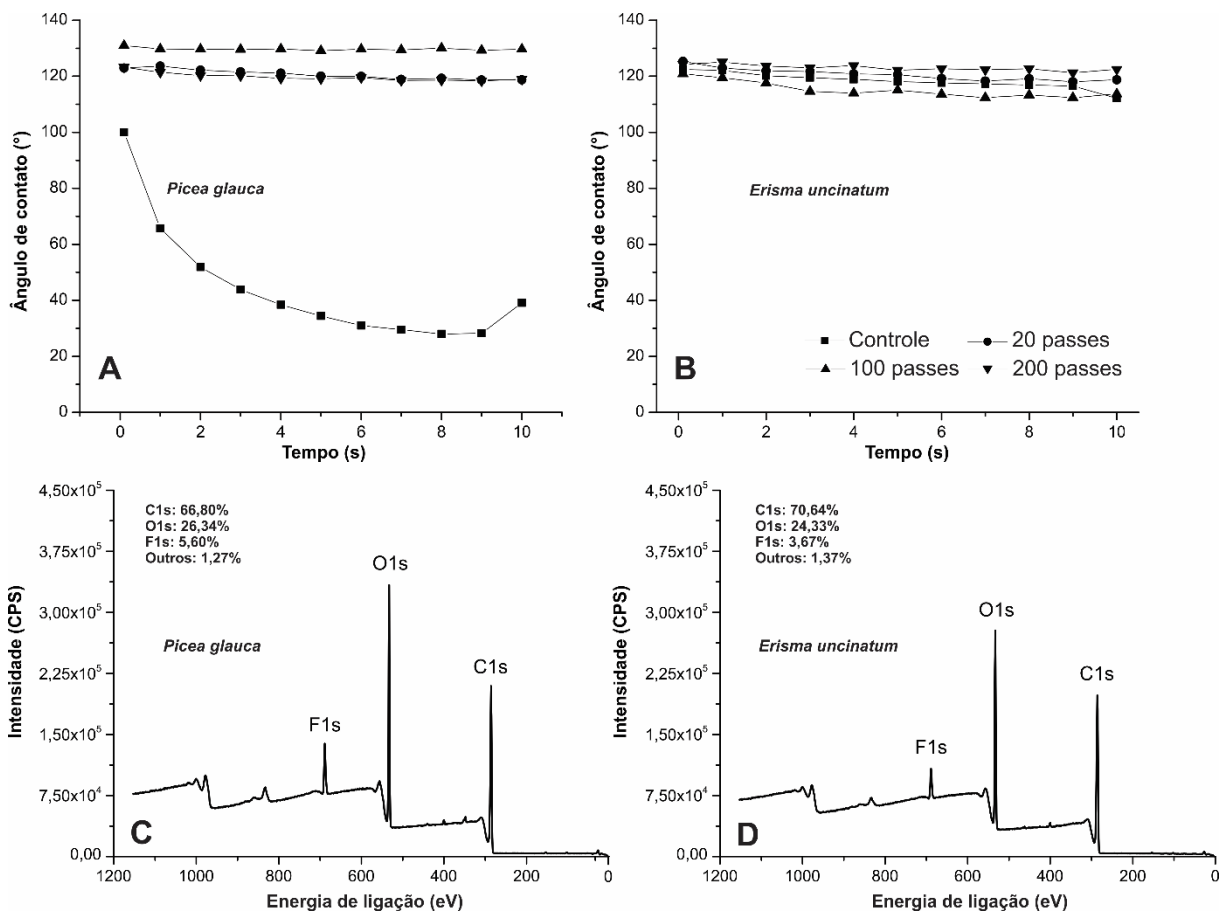


FIGURA 9 - WCA AO LONGO DO TEMPO DE DISPOSIÇÃO DA GOTÍCULA NA SUPERFÍCIE (A E B); E ESPECTRO GERAL (C E D) PARA AS MADEIRAS NÃO TRATADAS E TRATADAS COM PLASMA FRIO DE Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> APÓS 40 DIAS DE ENVELHECIMENTO EM CONDIÇÕES CONTROLADAS.

FONTE: O autor (2016)

Após 40 dias de exposição, o caráter hidrofóbico das madeiras de *Picea glauca* e *Erismia uncinatum* apresentaram pequena modificação (FIGURAS 9A e 9B) em comparação com os resultados observados logo após o tratamento por plasma frio (FIGURA 3). As madeiras tratadas com 100 passes ou 200 passes de plasma frio de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> mantiveram CA aparente similar em um intervalo de 120-140°, constatando

a baixa atividade do fenômeno de inativação da superfície da madeira. Por outro lado, a exposição durante 40 dias resultou em uma superfície mais hidrofóbica para as madeiras não tratadas e tratadas com 20 passes, fato mostrado pela maior estabilidade do CA aparente ao longo do tempo de deposição da gotícula de água na superfície do substrato. Isso sugere que a insuficiente fluorinação para tratamentos curtos ou a ausência de grupos funcionais contendo flúor na madeira não tratada favorecem a ação dos mecanismos de inativação da madeira, conduzindo ao aumento da hidrofobicidade da superfície. Entre os diferentes fatores físicos e químicos, esta inativação da madeira pode ocorrer devido a oxidação da superfície, modificação dos sítios hidroxila e/ou migração dos extrativos para a superfície da madeira (CHRISTIANSEN, 1991). Grupos hidroxila livres na parede celular na superfície regulam o nível de molhabilidade e colagem da madeira. O número de grupos hidroxila livres tende a diminuir durante a exposição a ambiente da madeira (PIAO *et al.*, 2010). A exposição da superfície da madeira ao ar pode resultar na reorientação de grupos funcionais contendo hidroxilas para o interior da madeira (BELGACEM e PIZZI, 2016), podendo resultar em uma superfície com baixa reatividade e mais hidrofóbica. Por outro lado, a migração dos extrativos para a superfície da madeira é controversa na literatura, visto que estudos anteriores confirmaram a influência deste fenômeno na molhabilidade e/ou na reatividade da madeira (NZOKOU e KAMDEM, 2004), enquanto que outros observaram a ausência de influência significativa dos extrativos por meio de ensaios de molhabilidade, teor de extrativos via química úmida e resistência ao cisalhamento e fratura (NUSSBAUM e STERLEY, 2002).

Como pode ser observado nas FIGURAS 9C e 9D, a deposição de fluorocarbono na superfície das madeiras apresentou defluorinação parcial – comparado a quantidade logo após o tratamento por plasma frio (FIGURA 4) –, o que ocorre principalmente devido a exposição ao ambiente. No entanto, esta baixa quantidade de grupos contendo flúor também pode ser em apenas um ponto específico da superfície da madeira. Mesmo com essa defluorinação parcial, a superfície da madeira de ambas as espécies manteve característica similar de repelência a água observada antes da exposição ao ambiente. Dessa maneira, diferentemente da madeira não tratada, acredita-se que a deposição de fluorocarbono na superfície da madeira possui boas propriedades de barreira para evitar ou reduzir a completa reorganização química da superfície durante a exposição ao ambiente,

especialmente a potencial migração dos extrativos e/ou a acessibilidade dos grupos hidroxila.

#### 5.4 CONCLUSÕES

Uma camada de baixa energia de superfície foi depositada na superfície das madeiras de *Picea glauca* e *Erismia unciantum* via plasma frio de Ar/C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> em um sistema a pressão atmosférica, simulando uma linha industrial. O aumento do número de passes durante o tratamento tornou a superfície das madeiras mais hidrofóbicas e com um ângulo de contato estável. Esse melhor comportamento de repelência a água foi devido a significativa presença de grupos funcionais CF na superfície da madeira de ambas as espécies. A adição do pré-tratamento de O<sub>2</sub> não contribuiu para o aumento do grau de hidrofobicidade da superfície da madeira, visto que a incorporação das moléculas de oxigênio na superfície sobrepôs as modificações físicas realizadas pelo *etching* via plasma de O<sub>2</sub>. A própria deposição de fluorocarbono via plasma de C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> mostrou-se mais apropriada para aumentar a rugosidade superficial da madeira de ambas as espécies, tornando a superfície mais hidrofóbica devido a ocorrência simultânea de *etching* e deposição química via plasma frio. Além disso, a fluorinação contribuiu para a formação de uma superfície resistente ao envelhecimento quando exposta ao ambiente em condições controladas, especialmente para tratamentos mais longos (> 100 passes). O aumento da rugosidade mais pronunciado na madeira de *Picea glauca* foi significativamente importante para o maior grau de repelência a água observado, visto que ambas as espécies apresentaram quantidade similar de grupos funcionais contendo fluorocarbonos na superfície das madeiras.

#### 5.5 REFERÊNCIAS

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

ALTGEN, D.;BELLMANN, M.;WASCHER, R.;VIOL, W.;MAI, C. Enhancing mechanical properties of particleboards using plasma treated wood particles. **Eur. J. Wood Prod.**, v. 73, p. 219–223, 2015.

AVRAMIDIS, G.;HAUSWALD, E.;LYAPIN, A.;MILITZ, H.;VIÖL, W.;WOLKENHAUER, A. Plasma treatment of wood and wood-based materials to generate hydrophilic or hydrophobic surface characteristics. **Wood Material Science & Engineering**, v. 4, n. 1-2, p. 52-60, 2009.

BELGACEM, M. N.;PIZZI, A. **Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook: Renewable Materials for Today's Environment**. Wiley-Scrivener, 2016.

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

BUSNEL, F.;BLANCHARD, V.;PRÉGENT, J.;STAFFORD, L.;RIEDL, B.;BLANCHET, P.;SARKISSIAN, A. Modification of Sugar Maple (*Acer saccharum*) and Black Spruce (*Picea mariana*) Wood Surfaces in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at Atmospheric Pressure. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 24, n. 8-10, p. 1401-1413, 2010.

CHRISTIANSEN, A. W. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives : a critical review of the literature. Part II, Chemical reactions. **Wood and Fiber Science**, v. 23, n. 1, p. 69-84, 1991.

CHU, Z.;SEEGER, S. Robust superhydrophobic wood obtained by spraying silicone nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, p. 21999–22004, 2015.

COULSON, S. R.;WOODWARD, I. S.;BADYAL, J. P. S.;BREWER, S. A.;WILLIS, C. Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 7, p. 2031-2038, 2000.

DE RANCOURT, Y.;COUTURAUD, B.;MAS, A.;ROBIN, J. J. Synthesis of antibacterial surfaces by plasma grafting of zinc oxide based nanocomposites onto polypropylene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 402, p. 320-326, 2013.

DENES, A. R.;TSHABALALA, M. A.;ROWELL, R.;DENES, F.;YOUNG, R. A. Hexamethyldisiloxane-Plasma Coating of Wood Surfaces for Creating Water Repellent Characteristics. **Holzforschung**, v. 53, n. 3, p. 318-326, 1999.

FANELLI, F.;FRACASSI, F. Aerosol-Assisted Atmospheric Pressure Cold Plasma Deposition of Organic–Inorganic Nanocomposite Coatings. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, v. 34, n. 3, p. 473-487, 2014.

FUJIWARA, Y.;FUJII, Y.;SAWADA, Y.;OKUMURA, S. Assessment of wood surface roughness: comparison of tactile roughness and three-dimensional parameters derived using a robust Gaussian regression filter. **Journal of Wood Science**, v. 50, n. 1, p. 35-40, 2004.

GAO, L.;XIAO, S.;GAN, W.;ZHAN, X.;LI, J. Durable superamphiphobic wood surfaces from Cu<sub>2</sub>O film modified with fluorinated alkyl silane. **RSC Advances**, v. 5, p. 98203–98208, 2015a.

GURAU, L. **The roughness of sanded wood surfaces**. (Doctoral thesis) - Forest Products Research Centre, Brunel University 2004.

HARDY, J.-M.;LEVASSEUR, O.;VLAD, M.;STAFFORD, L.;RIEDL, B. Surface free radicals detection using molecular scavenging method on black spruce wood treated with cold, atmospheric-pressure plasmas. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 137-142, 2015.

HUBERT, J.;VANDENCASTEELE, N.;MERTENS, J.;VIVILLE, P.;DUFOUR, T.;BARROO, C.;VISART DE BOCARMÉ, T.;LAZZARONI, R.;RENIERS, F. Chemical and Physical Effects of the Carrier Gas on the Atmospheric Pressure PECVD of Fluorinated Precursors. **Plasma Processes and Polymers**, v. 12, n. 10, p. 1174-1185, 2015.

HÜNNEKENS, B.;PETERS, F.;AVRAMIDIS, G.;KRAUSE, A.;MILITZ, H.;VIÖL, W. Plasma treatment of wood–polymer composites: a comparison of three different discharge types and their effect on surface properties. **Journal of Applied Polymer Science**, p. n/a-n/a, 2016.

JIANG, H.-R.;CHAN, D.-C. Superhydrophobicity on nanostructured porous hydrophilic material. **Applied Physics Letters**, v. 108, n. 17, p. 171603, 2016.

JUNG, S.-C.;LEE, K.;KIM, B.-H. Biocompatibility of plasma polymerized sandblasted large grit and acid titanium surface. **Thin Solid Films**, v. 521, p. 150-154, 2012.

KRÁL, P.;RÁHEL', J.;STUPAVSKÁ, M.;ŠRAJER, J.;KLÍMEK, P.;MISHRA, P.;WIMMER, R. XPS depth profile of plasma-activated surface of beech wood (*Fagus sylvatica*) and its impact on polyvinyl acetate tensile shear bond strength. **Wood Science and Technology**, v. 49, n. 2, p. 319-330, 2015.

KUMAR, A.;RYPAROVA, P.;SKAPIN, A. S.;HUMAR, M.;PAVLIC, M.;TYWONIAK, J.;HAJEK, P.;ZIGON, J.;PETRIC, M. Influence of surface modification of wood with octadecyltrichlorosilane on its dimensional stability and resistance against *Coniophora puteana* and molds. **Cellulose**, 2016.

LEVASSEUR, O.;STAFFORD, L.;GHERARDI, N.;NAUDÉ, N.;BECHE, E.;ESVAN, J.;BLANCHET, P.;RIEDL, B.;SARKISSIAN, A. Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas. **Surface and Coatings Technology**, v. 234, n. 0, p. 42-47, 2013.

LEVASSEUR, O.;STAFFORD, L.;GHERARDI, N.;NAUDÉ, N.;BLANCHARD, V.;BLANCHET, P.;RIEDL, B.;SARKISSIAN, A. Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures. **Plasma Processes and Polymers**, v. 9, n. 11-12, p. 1168-1175, 2012.

LI, L.;BREEDVELD, V.;HESS, D. W. Design and Fabrication of Superamphiphobic Paper Surfaces. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 11, p. 5381-5386, 2013.

LIU, D.;CHEN, P.;MU, J.;YU, Q.;LU, C. Improvement and mechanism of interfacial adhesion in PBO fiber/bismaleimide composite by oxygen plasma treatment. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 15, p. 6935-6940, 2011.

LIU, Z.;CHEN, P.;ZHANG, X.;YU, Q.;MA, K.;DING, Z. Effects of surface modification by atmospheric oxygen dielectric barrier discharge plasma on PBO fibers and its composites. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 38-45, 2013b.

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

MIRVAKILI, M. N.;HATZIKIRIAKOS, S. G.;ENGLEZOS, P. Superhydrophobic Lignocellulosic Wood Fiber/Mineral Networks. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, v. 5, n. 18, p. 9057–9066, 2013.

MORENO-COURANJOU, M.;BOSCHER, N. D.;DUDAY, D.;MAURAU, R.;LECOQ, E.;CHOQUET, P. Atmospheric Pressure Plasma Polymerization Surface Treatments by Dielectric Barrier Discharge for Enhanced Polymer-Polymer and Metal-Polymer Adhesion. In: THOMAS, M. e MITTAL, K. L. (Ed.). **Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers: Relevance to Adhesion**: Wiley-Scrivener, v.1, 2013.

MORENT, R.;DE GEYTER, N.;VERSCHUREN, J.;DE CLERCK, K.;KIEKENS, P.;LEYS, C. Non-thermal plasma treatment of textiles. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 14, p. 3427-3449, 2008.

NOVÁK, I.;POPELKA, A.;ŠPITALSKÝ, Z.;MIČUŠÍK, M.;OMASTOVÁ, M.;VALENTIN, M.;SEDLIAČIK, J.;JANIGOVÁ, I.;KLEINOVÁ, A.;ŠLOUF, M. Investigation of beech wood modified by radio-frequency discharge plasma. **Vacuum**, v. 119, p. 88-94, 2015.

NUSSBAUM, R. M.;STERLEY, M. The effect of wood extractive content on glue adhesion and surface wettability of wood. **Wood & Fiber Science**, v. 34, n. 1, p. 57-71, 2002.

NZOKOU, P.;KAMDEM, D. P. Influence of wood extractives on moisture sorption and wettability of red oak (*Quercus rubra*), black cherry (*Prunus serotina*), and red pine (*Pinus resinosa*). **Wood & Fiber Science**, v. 36, n. 4, p. 483-492, 2004.

PIAO, C.;WINANDY, J. E.;SHUPE, T. F. From hydrophilicity to hydrophobicity: A critical review: Part I. Wettability and surface behavior. **Wood & Fiber Science**, v. 42, n. 4, p. 490-510, 2010.

POATY, B.;RIEDL, B.;BLANCHET, P.;BLANCHARD, V.;STAFFORD, L. Improved water repellency of black spruce wood surfaces after treatment in carbon tetrafluoride plasmas. **Wood Science and Technology**, v. 47, n. 2, p. 411-422, 2013.

PRÉGENT, J.;VANDSBURGER, L.;BLANCHARD, V.;BLANCHET, P.;RIEDL, B.;SARKISSIAN, A.;STAFFORD, L. Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> dielectric barrier discharges open to ambient air. **Cellulose**, v. 22, p. 3397-3408, 2015.

PROFILI, J.;LEVASSEUR, O.;KORONAI, A.;STAFFORD, L.;GHERARDI, N. Deposition of nanocomposite coatings on wood using cold discharges at atmospheric pressure. **Surface and Coatings Technology**, 2016.

QUADE, A.;SCHRÖDER, K.;OHL, A.;WELTMANN, K.-D. Plasma Deposition of Nanoscale Difluoromethylene Dominated Surfaces. **Plasma Processes and Polymers**, v. 8, n. 12, p. 1165-1173, 2011.

SAHIN, H. T. RF-plasma vapor deposition of siloxane on paper. Part 2: Chemical evolution of paper surface. **Applied Surface Science**, v. 265, p. 564-569, 2013b.

SAMANTA, K. K.;JOSHI, A. G.;JASSAL, M.;AGRAWAL, A. K. Study of hydrophobic finishing of cellulosic substrate using He/1,3-butadiene plasma at atmospheric pressure. **Surface and Coatings Technology**, v. 213, p. 65-76, 2012.

SHISHOO, R. **Plasma technologies for textiles**. USA: CRC Press LLC, 2007.

SLAWOMIR, Z.;RAKOWSKI, W. A.;JONAS, S. Anti-wear properties of amorphous a-C:H and a-C:N:H carbon coatings deposited on polycarbonate. **Surface and Interface Analysis**, v. 44, n. 8, p. 1229-1232, 2012.

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

TORIZ, G.;GUTIÉRREZ, M. G.;GONZÁLEZ-ALVAREZ, V.;ANNEWENDEL;GATENHOLM, P.;MARTÍNEZ-GÓMEZ, A. D. J. Highly Hydrophobic Wood Surfaces Prepared by Treatment With Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 22, p. 2059-2078, 2008.



XIE, L.;TANG, Z.;JIANG, L.;BREEDVELD, V.;HESS, D. W. Creation of superhydrophobic wood surfaces by plasma etching and thin-film deposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 281, p. 125-132, 2015.

ZANINI, S.;RICCARDI, C.;ORLANDI, M.;FORNARA, V.;COLOMBINI, M.;DONATO, D.;LEGNAIOLI, S.;PALLESCHI, V. Wood coated with plasma-polymer for water repellence. **Wood Science and Technology**, v. 42, n. 2, p. 149-160, 2008.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando-se os resultados obtidos nos quatro capítulos relacionados ao uso de plasma frio em madeira e em produtos à base de madeira, concluiu-se que a tecnologia de plasma oferece subsídios suficientes para solucionar os problemas de adesão e/ou deposição de revestimentos nestes materiais, seja para fins de repelência ou proteção. Os tratamentos de plasma frio a baixa pressão em atmosferas inertes (hélio ou argônio) tornaram a superfície dos painéis MDF mais molhável, aumentando a interação com solventes polares e, conseqüentemente, acelerando as etapas de formação de um filme acrílico na superfície. A exposição ao ambiente mostrou que o efeito do plasma frio é reduzido ao longo do tempo, porém o comportamento foi satisfatório quando comparado a outros materiais lignocelulósicos. Da mesma maneira, o plasma frio melhorou a adesão e a dispersão de nanopartículas sobre a superfície de compósitos plástico-madeira, auxiliando na redução da inércia química do polipropileno. Por outro lado, o plasma frio a pressão atmosférica mostrou-se uma boa alternativa para a deposição de filmes hidrofóbicos – e estáveis ao longo do tempo - a base de fluorocarbono sobre a superfície de madeira sólida, independentemente da espécie utilizada. As condições para a hidrofobização da superfície são passíveis de adoção em um sistema industrial, dada a configuração do reator utilizado. A compreensão dos efeitos dos tratamentos de plasma frio nestes e em outros materiais lignocelulósicos deve ter continuidade, especialmente pelo baixo número de grupos de pesquisa que se dedicam a esse tema no setor florestal e madeireiro. Baseado nesse estudo e na literatura recente, faz-se necessário aprofundar o estudo do plasma frio em materiais lignocelulósicos, principalmente com relação as reações químicas durante as descargas de plasma frio e as interações químicas com a superfície dos substratos.

## APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Manuscrito publicado no *Holzforschung Journal* (FI: 1,794) a partir dos dados obtidos no Capítulo 2 (Molhabilidade de painéis MDF modificados por plasma frio).

Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori, Graciela Inês Bolzon de Muniz and Washington Luiz Esteves Magalhães, “Changes of wettability of medium density fiberboard (MDF) treated with He-DBD plasma”; in: Oskar Faix (ed.) of *Holzforschung Journal*, 69(2), 2015, 187-192.

APÊNDICE 2 – Manuscrito (licença de uso n° 4030320385320) publicado no *International Journal of Adhesion and Adhesives* (FI: 1,956) a partir dos dados obtidos no Capítulo 3 (Performance da adesão e formação do filme de um revestimento acrílico na superfície de painéis de fibra de madeira de densidade média tratados com plasma de Ar).

Pedro Henrique Gonzalez de Cademartoria, Agne Roani de Carvalho, Paulo Roberto Dantas Marangoni, Marcos Antonio Coelho Berton, Pierre Blanchet, Graciela Inês Bolzon de Muniz, Washington Luiz Esteves Magalhães, “Adhesion performance and film formation of acrylic emulsion coating on medium density fiberboard treated with Ar plasma”; in: Robert Adams, Steve Shaw (eds.) of *International Journal of Adhesion and Adhesives Journal*, 70, 2016, 322-328.

## REFERÊNCIAS

- ACDA, M. N.; DEVERA, E. E.; CABANGON, R. J.; RAMOS, H. J. Effects of plasma modification on adhesion properties of wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 32, n. 0, p. 70-75, 2012.
- ADAMSOM, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. New Jersey: Wiley-Interscience, 1990.
- AKBAR, D. Surface modification of polypropylene (PP) using single and dual high radio frequency capacitive coupled argon plasma discharge. *Applied Surface Science*, v. 362, p. 63-69, 2016.
- AKGÜL, M.; KORKUT, S.; ÇAMLİBEL, O.; CANDAN, Z.; AKBULUT, T. Wettability and surface roughness characteristics of medium density fiberboard panels from rhododendron (*Rhododendron ponticum*) biomass. *Maderas, Cienc. tecnol.*, v. 14, n. 2, p. 185-193, 2012a.
- AL-TURAIIF, H. A. Relationship between tensile properties and film formation kinetics of epoxy resin reinforced with nanofibrillated cellulose. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, n. 2-3, p. 477-481, 2013.
- ALTGEN, D.; BELLMANN, M.; WASCHER, R.; VIÖL, W.; MAI, C. Enhancing mechanical properties of particleboards using plasma treated wood particles. *Eur. J. Wood Prod.*, v. 73, p. 219-223, 2015.
- AMORIM, J.; OLIVEIRA, C.; SOUZA-CORRÊA, J. A.; RIDENTI, M. A. Treatment of Sugarcane Bagasse Lignin Employing Atmospheric Pressure Microplasma Jet in Argon. *Plasma Processes and Polymers*, v. 10, n. 8, p. 670-678, 2013a.
- AMORIM, M. R. S.; RIBEIRO, P. G.; MARTINS, S. A.; MENEZZI, C. H. S. D.; SOUZA, M. R. D. Molhabilidade e rugosidade superficial de 11 madeiras tropicais amazônicas. *Floresta e Ambiente*, v. 20, n. 1, p. 99-109, 2013b.
- ASANDULESA, M.; TOPALA, I.; DUMITRASCU, N. Effect of helium DBD plasma treatment on the surface of wood samples. *Holzforschung*, v. 64, n. 2, p. 223-227, 2010.
- ASTM. Standard definitions of terms relating to adhesives (D907) - Annual Book of ASTM Standards. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- AVRAMIDIS; KLARHÖFER, L.; MAUS-FRIEDRICH, W.; MILITZ, H.; VIÖL, W. Influence of air plasma treatment at atmospheric pressure on wood extractives. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 3, p. 469-471, 2012a.
- AVRAMIDIS, G.; HAUSWALD, E.; LYAPIN, A.; MILITZ, H.; VIÖL, W.; WOLKENHAUER, A. Plasma treatment of wood and wood-based materials to generate hydrophilic or hydrophobic surface characteristics. *Wood Material Science & Engineering*, v. 4, n. 1-2, p. 52-60, 2009.
- AVRAMIDIS, G.; MILITZ, H.; AVAR, I.; VIÖL, W.; WOLKENHAUER, A. Improved absorption characteristics of thermally modified beech veneer produced by plasma treatment. *European Journal of Wood and Wood Products*, v. 70, n. 5, p. 545-549, 2012b.
- AVRAMIDIS, G.; TEBBE, B.; NOTHNICK, E.; MILITZ, H.; VIÖL, W.; WOLKENHAUER, A. Wood veneer modification by atmospheric pressure plasma treatment for improved absorption characteristics. In: HILL, C. A. S.; MILITZ, H., *et al*, PROCEEDINGS OF THE FIFTH EUROPEAN CONFERENCE ON WOOD MODIFICATION, 2010, Latvian State Institute of Wood Chemistry, Riga. **Anais**. Latvian State Institute of Wood Chemistry, Riga, 2010. p. 365-372.
- AWAJA, F.; GILBERT, M.; KELLY, G.; FOX, B.; PIGRAM, P. J. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 9, p. 948-968, 2009.
- AYDIN, I.; DEMIRKIR, C. Activation of Spruce Wood Surfaces by Plasma Treatment After Long Terms of Natural Surface Inactivation. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 30, n. 5, p. 697-706, 2010.
- AYRILMIS, N. Effect of compression wood on dimensional stability of medium density fiberboard. *Silva Fennica*, v. 42, p. 285-293, 2008.
- AYRILMIS, N.; CANDAN, Z.; AKBULUT, T.; BALKIZ, O. D. Effect of Sanding on Surface Properties of Medium Density Fiberboard. *Drvna Industrija*, v. 61, n. 3, p. 175-181, 2010.
- AYRILMIS, N.; TAŞDEMİR, M.; AKBULUT, T. Water absorption and mechanical properties of PP/HIPS hybrid composites filled with wood flour. *Polymer Composites*, p. n/a-n/a, 2015.
- BAI, Y.; GAO, Z. The ambient aging of wood fiber and its effect on mechanical properties of MDF panels. *Wood Science and Technology*, v. 45, n. 3, p. 501-510, 2011.
- BALU, B.; BREEDVELD, V.; HESS, D. W. Fabrication of "Roll-off" and "Sticky" Superhydrophobic Cellulose Surfaces via Plasma Processing. *Langmuir*, v. 24, n. 9, p. 4785-4790, 2008.
- BELGACEM, M. N.; PIZZI, A. *Lignocellulosic Fibers and Wood Handbook: Renewable Materials for Today's Environment*. Wiley-Scrivener, 2016.
- BENTE, M.; AVRAMIDIS, G.; FÖRSTER, S.; ROHWER, E. G.; VIÖL, W. Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure for creating water repellent characteristics. *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 62, n. 3, p. 157-163, 2004.
- BOENIG, H. *Plasma Science and Technology*. New York: Cornell University Press, 1982.
- BRUN, A.; BRUNEL, L.; SNABRE, P. Adaptive speckle imaging interferometry (ASII): New technology for advanced drying analysis of coatings. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions*, v. 89, n. 3, p. 251-254, 2006.
- BRUN, A.; DIHANG, H.; BRUNEL, L. Film formation of coatings studied by diffusing-wave spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, v. 61, n. 2-4, p. 181-191, 2008.
- BUSNEL, F.; BLANCHARD, V.; PRÉGENT, J.; STAFFORD, L.; RIEDL, B.; BLANCHET, P.; SARKISSIAN, A. Modification of Sugar Maple (*Acer saccharum*) and Black Spruce (*Picea mariana*) Wood Surfaces in a Dielectric Barrier Discharge (DBD) at Atmospheric Pressure. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 24, n. 8-10, p. 1401-1413, 2010.
- BUTT, H.-J.; GRAF, K.; KAPPL, M. *Physics and Chemistry of Interfaces*. 3. Wiley-VCH, 2013.
- BUTYLINA, S.; HYVÄRINEN, M.; KÄRKI, T. Accelerated weathering of wood-polypropylene composites containing minerals. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 43, n. 11, p. 2087-2094, 2012.

- BÜYÜKSAR, Ü. Surface characteristics and hardness of MDF panels laminated with thermally compressed veneer. *Composites Part B*, v. 44, n. 1, p. 675-678, 2013.
- BYUNG-SUN KIM; BAE-HYEOCK CHUN; LEE, W. I.; HWANG, B.-S. Effect of Plasma Treatment on the Wood Flour for Wood Flour/PP Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, v. 22, p. 21-28, 2009.
- CADEMARTORI, P. H. G.; MISSIO, A. L.; MATTOS, B. D.; GATTO, D. A. Effect of thermal treatments on technological properties of wood from two Eucalyptus species. *An Acad Bras Cienc*, v. 87, n. 1, p. 471-81, 2015a.
- CADEMARTORI, P. H. G.; MUNIZ, G. I. B.; MAGALHÃES, W. L. E. Changes of wettability of medium density fiberboard (MDF) treated with He-DBD plasma. *Holzforschung*, v. 69, n. 2, p. 187, 2015b.
- CARLOTTI, S.; MAS, A. Improvement of adhesion of PET fibers to rubber by argon-oxygen plasma treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, n. 12, p. 2321-2330, 1998.
- CARREIRA, C. A.; SILVA, R. M.; PINTO, V. V.; FERREIRA, M. J.; SOUSA, F.; SILVA, F.; PEREIRA, C. M. Atmospheric Plasma Surface Treatment of Styrene-Butadiene Rubber: Study of Adhesion and Ageing Effects. In: (Ed.). *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers*. Hoboken, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- CHANDRA, S.; DI MARZO, M.; QIAO, Y. M.; TARTARINI, P. Effect of liquid-solid contact angle on droplet evaporation. *Fire Safety Journal*, v. 27, n. 2, p. 141-158, 1996.
- CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes: Sputtering and Plasma Etching*. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- CHASHMEJAHANBIN, M. R.; SALIMI, A.; ERSHAD LANGROUDI, A. The study of the coating adhesion on PP surface modified in different plasma/acrylic acid solution. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 49, n. 0, p. 44-50, 2014.
- CHRISTIANSEN, A. W. How overdrying wood reduces its bonding to phenol-formaldehyde adhesives : a critical review of the literature. Part II, Chemical reactions. *Wood and Fiber Science*, v. 23, n. 1, p. 69-84, 1991.
- CHU, Z.; SEEGER, S. Robust superhydrophobic wood obtained by spraying silicone nanoparticles. *RSC Advances*, v. 5, p. 21999-22004, 2015.
- COULSON, S. R.; WOODWARD, I. S.; BADYAL, J. P. S.; BREWER, S. A.; WILLIS, C. Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films. *Chemistry of Materials*, v. 12, n. 7, p. 2031-2038, 2000.
- CUBAS, A. L. V.; MACHADO, M. D. M. Decomposição de compostos orgânicos voláteis oriundos de postos de gasolina por plasma de descarga corona. *Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental*, v. 1, n. 1, p. p.-6-18, 2012.
- DAHLQUIST, C. A. Theory of Adhesion. In: TRACTON, A. A. (Ed.). *Coatings Technology: Fundamentals, Testing, and Processing Techniques*. Boca Raton: CRC Press 2006.
- DE GEYTER, N.; MORENT, R.; LEYS, C. Surface modification of a polyester non-woven with a dielectric barrier discharge in air at medium pressure. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 6, p. 2460-2466, 2006.
- DE RANCOURT, Y.; COUTURAUD, B.; MAS, A.; ROBIN, J. J. Synthesis of antibacterial surfaces by plasma grafting of zinc oxide based nanocomposites onto polypropylene. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 402, p. 320-326, 2013.
- DE SOUZA, G. B.; FOERSTER, C. E.; DA SILVA, S. L. R.; SERBENA, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; DOS SANTOS, C. A. Hardness and elastic modulus of ion-nitrided titanium obtained by nanoindentation. *Surface and Coatings Technology*, v. 191, n. 1, p. 76-82, 2005.
- DECKER, E. L.; FRANK, B.; SUO, Y.; GAROFF, S. Physics of contact angle measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 156, n. 1-3, p. 177-189, 1999.
- DEEGAN, R. D.; BAKAJIN, O.; DUPONT, T. F.; HUBER, G.; NAGEL, S. R.; WITTEN, T. A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature*, v. 389, n. 6653, p. 827-829, 1997.
- DENES, A. R.; TSHABALALA, M. A.; ROWELL, R.; DENES, F.; YOUNG, R. A. Hexamethyldisiloxane-Plasma Coating of Wood Surfaces for Creating Water Repellent Characteristics. *Holzforschung*, v. 53, n. 3, p. 318-326, 1999.
- DENES, A. R.; YOUNG, R. A. Reduction of Weathering Degradation of Wood Through Plasma-Polymer Coating. *Holzforschung*, v. 53, n. 6, p. 632, 1999.
- DENES, F.; NEILSEN, L. D.; YOUNG, R. A. Cold Plasma State—A New Approach to Improve Surface Adhesion in Lignocellulosic Plastics Composites. *Lignocellulosic Plastics Composites*, v. 1, p. 61-110, 1997.
- DOGAN, F. Polypropylene. Rijeka, Croatia: InTech, 2012.
- DRUMMOND, C. J.; VASIC, Z. R.; GEDDES, N.; JURICH, M. C.; CHATELIER, R. C.; GENGENBACH, T. R.; GRIESSER, H. J. Hydrophobic radiofrequency plasma-deposited polymer films: dielectric properties and surface forces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 129-130, n. 0, p. 117-129, 1997.
- DUNCAN, B.; MERA, R.; LEATHERDALE, D.; TAYLOR, M.; MUSGROVE, R. *Techniques for characterising the wetting, coating and spreading of adhesives on surfaces*. Teddington: National Physical Laboratory, 2005.
- ESTEVEZ, B. M.; PEREIRA, H. M. Wood modification by heat treatment: A Review. *Bioresources*, v. 4, n. 1, p. 370-404, 2009.
- FANELLI, F.; FRACASSI, F. Aerosol-Assisted Atmospheric Pressure Cold Plasma Deposition of Organic-Inorganic Nanocomposite Coatings. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 34, n. 3, p. 473-487, 2014.
- FINSON, E.; KAPLAN, S.; WOOD, L. Plasma treatment of webs and films. 38TH TECHNICAL PROCEEDING OF SOCIETY OF VACUUM COATERS, 1995, Chicago. *Anais*. Chicago, 1995. p. 52-58.
- FOUQUET, T.; MERTZ, G.; BECKER, C.; FETZER, L.; ZIARELLI, F.; RUCH, D. In Situ Generation of Plasma-Polymer Standards by Plasma Assisted Free Radical Polymerization. *Plasma Processes and Polymers*, v. 11, n. 10, p. 931-942, 2014.
- FRIEDRICH, J. *The Plasma Chemistry of Polymer Surfaces: Advanced Techniques for Surface Design*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, 2012.

- FUJIMOTO, H.; OGINO, T.; TAKUDA, H.; HATTA, N. Collision of a droplet with a hemispherical static droplet on a solid. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 27, n. 7, p. 1227-1245, 2001.
- FUJIWARA, Y.; FUJII, Y.; SAWADA, Y.; OKUMURA, S. Assessment of wood surface roughness: comparison of tactile roughness and three-dimensional parameters derived using a robust Gaussian regression filter. *Journal of Wood Science*, v. 50, n. 1, p. 35-40, 2004.
- GAIOLAS, C.; COSTA, A. P.; NUNES, M.; SILVA, M. J. S.; BELGACEM, M. N. Grafting of Paper by Silane Coupling Agents Using Cold-Plasma Discharges. *Plasma Processes and Polymers*, v. 5, n. 5, p. 444-452, 2008.
- GAO, L.; XIAO, S.; GAN, W.; ZHAN, X.; LI, J. Durable superamphiphobic wood surfaces from Cu<sub>2</sub>O film modified with fluorinated alkyl silane. *RSC Advances*, v. 5, p. 98203–98208, 2015a.
- GAO, Z.; MA, M.; ZHAI, X.; ZHANG, M.; ZANG, D.; WANG, C. Improvement of chemical stability and durability of superhydrophobic wood surface via a film of TiO<sub>2</sub> coated CaCO<sub>3</sub> micro-/nano-composite particles. *RSC Advances*, v. 5, n. 79, p. 63978-63984, 2015b.
- GERENSER, L. J. XPS studies of in situ plasma-modified polymer surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 7, n. 10, p. 1019-1040, 1993.
- GIRAUD, I.; DANTRAS, E.; BRUN, A.; DIHANG, H.; BRUNEL, L.; BERNÈS, A.; MEUNIER, G.; LACABANNE, C. Film formation analysis by diffusive wave spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, v. 64, n. 4, p. 515-519, 2009.
- GOMATHI, N.; SURESHKUMAR, A.; NEOGI, S. RF plasma-treated polymers for biomedical applications. *Current Science*, v. 94, n. 11, p. 1478-1486, 2008.
- GURAU, L. The roughness of sanded wood surfaces. (Doctoral thesis) - Forest Products Research Centre, Brunel University 2004.
- HAN, Y.; MANOLACH, S. O.; DENES, F.; ROWELL, R. M. Cold plasma treatment on starch foam reinforced with wood fiber for its surface hydrophobicity. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 2, p. 1031-1037, 2011.
- HARDY, J.-M.; LEVASSEUR, O.; VLAD, M.; STAFFORD, L.; RIEDL, B. Surface free radicals detection using molecular scavenging method on black spruce wood treated with cold, atmospheric-pressure plasmas. *Applied Surface Science*, v. 359, p. 137-142, 2015.
- HEGEMANN, D.; BRUNNER, H.; OEHR, C. Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 208, n. 0, p. 281-286, 2003.
- HOMOLA, T.; MATOUŠEK, J.; HERGLOVÁ, B.; KORMUNDA, M.; WU, L. Y. L.; ČERNÁK, M. Activation of poly(methyl methacrylate) surfaces by atmospheric pressure plasma. *Polymer Degradation and Stability*, v. 97, n. 6, p. 886-892, 2012.
- HUA, Z. Q.; SITARU, R.; DENES, F.; YOUNG, R. A. Mechanisms of oxygen- and argon-RF-plasma-induced surface chemistry of cellulose. *Plasmas and Polymers*, v. 2, n. 3, p. 199-224, 1997.
- HUBERT, J.; VANDENCASTEELE, N.; MERTENS, J.; VIVILLE, P.; DUFOUR, T.; BARROO, C.; VISART DE BOCARMÉ, T.; LAZZARONI, R.; RENIERS, F. Chemical and Physical Effects of the Carrier Gas on the Atmospheric Pressure PECVD of Fluorinated Precursors. *Plasma Processes and Polymers*, v. 12, n. 10, p. 1174-1185, 2015.
- HÜNNEKENS, B.; PETERS, F.; AVRAMIDIS, G.; KRAUSE, A.; MILITZ, H.; VIÖL, W. Plasma treatment of wood-polymer composites: a comparison of three different discharge types and their effect on surface properties. *Journal of Applied Polymer Science*, p. n/a-n/a, 2016.
- IBÁ - BRAZILIAN TREE INDUSTRY. Brazilian Tree Industry - Annual Report. São Paulo: Brazilian Tree Industry (IBÁ), 2016.
- IÑAGAKI, N. Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization. USA: CRC Press, 1996.
- JAFARI, R.; ASADOLLAHI, S.; FARZANEH, M. Applications of Plasma Technology in Development of Superhydrophobic Surfaces. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 33, n. 1, p. 177-200, 2013.
- JALEH, B.; PARVIN, P.; WANICHAPICHART, P.; SAFFAR, A. P.; REYHANI, A. Induced super hydrophilicity due to surface modification of polypropylene membrane treated by O<sub>2</sub> plasma. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 5, p. 1655-1659, 2010.
- JIANG, H.-R.; CHAN, D.-C. Superhydrophobicity on nanostructured porous hydrophilic material. *Applied Physics Letters*, v. 108, n. 17, p. 171603, 2016.
- JUNG, S.-C.; LEE, K.; KIM, B.-H. Biocompatibility of plasma polymerized sandblasted large grit and acid titanium surface. *Thin Solid Films*, v. 521, p. 150-154, 2012.
- KANNANGARA, D.; SHEN, W. Roughness effects of cellulose and paper substrates on water drop impact and recoil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 330, n. 2–3, p. 151-160, 2008.
- KAZAYAWOKO, M.; BALATINECZ, J. J.; MATUANA, L. M. Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, v. 34, n. 24, p. 6189-6199, 1999.
- KIM, B. S.; JEONG, H. Y.; KIM, B. K. Surface characterizations of polyurethanes having different types of soft segment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 268, n. 1–3, p. 60-67, 2005.
- KIRK, S.; STROBEL, M.; LEE, C.-Y.; PACHUTA, S. J.; PROKOSCH, M.; LECHUGA, H.; JONES, M. E.; LYONS, C. S.; DEGNER, S.; YANG, Y.; KUSHNER, M. J. Fluorine Plasma Treatments of Polypropylene Films, 1 – Surface Characterization. *Plasma Processes and Polymers*, v. 7, n. 2, p. 107-122, 2010.
- KOGELSCHATZ, U. Dielectric-Barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 23, n. 1, p. 1-46, 2003.
- KÖNIG, U.; NITSCHKE, M.; PILZ, M.; SIMON, F.; ARNHOLD, C.; WERNER, C. Stability and ageing of plasma treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 25, n. 4, p. 313-324, 2002.
- KOSTOV, K. G.; NISHIME, T. M. C.; CASTRO, A. H. R.; TOTH, A.; HEIN, L. R. O. Surface modification of polymeric materials by cold atmospheric plasma jet. *Applied Surface Science*, v. 314, p. 367-375, 2014.

- KRÁL, P.; RÁHEL', J.; STUPAVSKÁ, M.; ŠRAJER, J.; KLÍMEK, P.; MISHRA, P.; WIMMER, R. XPS depth profile of plasma-activated surface of beech wood (*Fagus sylvatica*) and its impact on polyvinyl acetate tensile shear bond strength. *Wood Science and Technology*, v. 49, n. 2, p. 319-330, 2015.
- KULKARNI, S. K. *Nanotechnology: Principles and Practices*. 3. Switzerland: Springer International Publishing, 2015.
- KUMAR, A.; RYPAROVA, P.; SKAPIN, A. S.; HUMAR, M.; PAVLIC, M.; TYWONIAK, J.; HAJEK, P.; ZIGON, J.; PETRIC, M. Influence of surface modification of wood with octadecyltrichlorosilane on its dimensional stability and resistance against *Coniophora puteana* and molds. *Cellulose*, 2016.
- LEE, K.-Y.; DELILLE, A.; BISMARCK, A. Greener Surface Treatments of Natural Fibres for the Production of Renewable Composite Materials. In: KALIA, S.; KAITH, B. S., *et al* (Ed.). *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- LEE, S.-H.; WANG, S.; PHARR, G. M.; XU, H. Evaluation of interphase properties in a cellulose fiber-reinforced polypropylene composite by nanoindentation and finite element analysis. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 38, n. 6, p. 1517-1524, 2007.
- LEE, S. M. *Handbook of Composite Reinforcements*. Wiley-VCH, 1992.
- LEVASSEUR, O.; STAFFORD, L.; GHERARDI, N.; NAUDÉ, N.; BECHE, E.; ESVAN, J.; BLANCHET, P.; RIEDL, B.; SARKISSIAN, A. Role of substrate outgassing on the formation dynamics of either hydrophilic or hydrophobic wood surfaces in atmospheric-pressure, organosilicon plasmas. *Surface and Coatings Technology*, v. 234, n. 0, p. 42-47, 2013.
- LEVASSEUR, O.; STAFFORD, L.; GHERARDI, N.; NAUDÉ, N.; BLANCHARD, V.; BLANCHET, P.; RIEDL, B.; SARKISSIAN, A. Deposition of Hydrophobic Functional Groups on Wood Surfaces Using Atmospheric-Pressure Dielectric Barrier Discharge in Helium-Hexamethyldisiloxane Gas Mixtures. *Plasma Processes and Polymers*, v. 9, n. 11-12, p. 1168-1175, 2012.
- LI, D.; NEUMANN, A. W. Equation of state for interfacial tensions of solid-liquid systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 39, n. 0, p. 299-345, 1992.
- LI, J.-Z.; FURUNO, T.; KATOH, S.; UEHARA, T. Chemical modification of wood by anhydrides without solvents or catalysts. *Journal of Wood Science*, v. 46, n. 3, p. 215-221, 2000.
- LI, L.; BREEDVELD, V.; HESS, D. W. Design and Fabrication of Superamphiphobic Paper Surfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 5, n. 11, p. 5381-5386, 2013.
- LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. New Jersey: John Wiley and Sons Wiley, 1994.
- LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. CHAPTER 2 - Alkanes. In: GRASSELLI, D. L.-V. B. C. G. F. G. (Ed.). *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. San Diego: Academic Press, 1991.
- LISPERGUER, J.; DROGUETT, C.; RUF, B.; NUÑEZ, M. THE EFFECT OF WOOD ACETYLATION ON THERMAL BEHAVIOR OF WOOD-POLYSTYRENE COMPOSITES. *Journal of the Chilean Chemical Society*, v. 52, p. 1073-1075, 2007.
- LIU, D.; CHEN, P.; MU, J.; YU, Q.; LU, C. Improvement and mechanism of interfacial adhesion in PBO fiber/bismaleimide composite by oxygen plasma treatment. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 15, p. 6935-6940, 2011.
- LIU, Y.; TAO, Y.; LV, X.; ZHANG, Y.; DI, M. Study on the surface properties of wood/polyethylene composites treated under plasma. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 3, p. 1112-1118, 2010.
- LIU, Z.; CHEN, P.; HAN, D.; LU, F.; YU, Q.; DING, Z. Atmospheric air plasma treated PBO fibers: Wettability, adhesion and aging behaviors. *Vacuum*, v. 92, n. 0, p. 13-19, 2013a.
- LIU, Z.; CHEN, P.; ZHANG, X.; YU, Q.; MA, K.; DING, Z. Effects of surface modification by atmospheric oxygen dielectric barrier discharge plasma on PBO fibers and its composites. *Applied Surface Science*, v. 283, p. 38-45, 2013b.
- MA, G.-Q.; LIU, B.; LI, C.; HUANG, D.; SHENG, J. Plasma modification of polypropylene surfaces and its alloying with styrene in situ. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 7, p. 2424-2432, 2012.
- MAGALHÃES, W. L. E.; PIANARO, S. A.; GRANADO, C. J. F.; SATYANARAYANA, K. G. Preparation and characterization of polypropylene/heart-of-peach palm sheath composite. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 2, p. 1285-1294, 2013.
- MAGALHÃES, W. L. E.; SOUZA, M. F. D. Solid softwood coated with plasma-polymer for water repellence. *Surface and Coatings Technology*, v. 155, n. 1, p. 11-15, 2002.
- MAI, C.; MILITZ, H. Modification of wood with silicon compounds. Treatment systems based on organic silicon compounds — a review. *Wood Science and Technology*, v. 37, n. 6, p. 453-461, 2004.
- MARMUR, A. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. *Langmuir*, v. 20, n. 9, p. 3517-3519, 2004.
- MARRA, A. A. *Technology of Wood Bonding: Principles in Practice*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992.
- MARTIN, A. R.; MANOLACHE, S.; DENES, F. S.; MATTOSO, L. H. C. Functionalization of sisal fibers and high-density polyethylene by cold plasma treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 85, n. 10, p. 2145-2154, 2002.
- MATTOS, B. D.; MISSO, A. L.; DE CADEMARTORI, P. H. G.; DE LIMA, E. A.; MAGALHÃES, W. L. E.; GATTO, D. A. Properties of polypropylene composites filled with a mixture of household waste of mate-tea and wood particles. *Construction and Building Materials*, v. 61, p. 60-68, 2014.
- MCCAFFERTY, E.; WIGHTMAN, J. P. Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method. *Surface and Interface Analysis*, v. 26, n. 8, p. 549-564, 1998.
- MIRVAKILI, M. N.; HATZIKIRIAKOS, S. G.; ENGLEZOS, P. Superhydrophobic Lignocellulosic Wood Fiber/Mineral Networks. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 5, n. 18, p. 9057-9066, 2013.

- MIWA, M.; NAKAJIMA, A.; FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, v. 16, n. 13, p. 5754-5760, 2000.
- MOGHADAMZADEH, H.; RAHIMI, H.; ASADOLLAHZADEH, M.; HEMMATI, A. R. Surface treatment of wood polymer composites for adhesive bonding. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 31, n. 8, p. 816-821, 2011.
- MOLINA, R.; TEIXIDO, J. M.; KAN, C. W.; JOVANCIC, P. Hydrophobic Coatings on Cotton Obtained by in Situ Plasma Polymerization of a Fluorinated Monomer in Ethanol Solutions. *ACS Appl Mater Interfaces*, v. 9, n. 6, p. 5513-5521, 2017.
- MORENO-COURANJOU, M.; BOSCHER, N. D.; DUDAY, D.; MAURAU, R.; LECOQ, E.; CHOQUET, P. Atmospheric Pressure Plasma Polymerization Surface Treatments by Dielectric Barrier Discharge for Enhanced Polymer-Polymer and Metal-Polymer Adhesion. In: THOMAS, M. e MITTAL, K. L. (Ed.). *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers: Relevance to Adhesion*. Wiley-Scrivener, v.1, 2013.
- MORENT, R.; DE GEYTER, N.; VERSCHUREN, J.; DE CLERCK, K.; KIEKENS, P.; LEYS, C. Non-thermal plasma treatment of textiles. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 14, p. 3427-3449, 2008.
- MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catalysis Today*, v. 27, n. 3-4, p. 497-532, 1996.
- NAKAMATSU, J.; DELGADO-APARICIO, L. F.; DA SILVA, R.; SOBERON, F. Ageing of plasma-treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 13, n. 7, p. 753-761, 1999.
- NAVANEETHA PANDIYARAJ, K.; DESHMUKH, R. R.; ARUNKUMAR, A.; RAMKUMAR, M. C.; RUZYBAYEV, I.; ISMAT SHAH, S.; SU, P.-G.; PERIAYAH, M. H.; HALIM, A. S. Evaluation of mechanism of non-thermal plasma effect on the surface of polypropylene films for enhancement of adhesive and hemo compatible properties. *Applied Surface Science*, v. 347, p. 336-346, 2015.
- NORDELL, P.; NILSSON, F.; HEDENQVIST, M. S.; HILLBORG, H.; GEDDE, U. W. Water transport in aluminium oxide-poly(ethylene-co-butyl acrylate) nanocomposites. *European Polymer Journal*, v. 47, n. 12, p. 2208-2215, 2011.
- NOVÁK, I.; POPELKA, A.; ŠPITALSKÝ, Z.; MIČUŠÍK, M.; OMASTOVÁ, M.; VALENTIN, M.; SEDLIČÍK, J.; JANIGOVÁ, I.; KLEINOVÁ, A.; ŠLOUF, M. Investigation of beech wood modified by radio-frequency discharge plasma. *Vacuum*, v. 119, p. 88-94, 2015.
- NUSSBAUM, R. M. Natural surface inactivation of Scots pine and Norway spruce evaluated by contact angle measurements. *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 57, n. 6, p. 419-424, 1999.
- NUSSBAUM, R. M.; STERLEY, M. The effect of wood extractive content on glue adhesion and surface wettability of wood. *Wood & Fiber Science*, v. 34, n. 1, p. 57-71, 2002.
- NZOKOU, P.; KAMDEM, D. P. Influence of wood extractives on moisture sorption and wettability of red oak (*Quercus rubra*), black cherry (*Prunus serotina*), and red pine (*Pinus resinosa*). *Wood & Fiber Science*, v. 36, n. 4, p. 483-492, 2004.
- ODRÁŠKOVÁ, M.; RÁHEL', J.; ZAHORANOVÁ, A.; TIŇO, R.; ČERNÁK, M. Plasma Activation of Wood Surface by Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, v. 28, n. 2, p. 203-211, 2008.
- OZDEMIR, M.; YURTERI, C. U.; SADIKOGLU, H. Physical Polymer Surface Modification Methods and Applications in Food Packaging Polymers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 39, n. 5, p. 457-477, 1999.
- PABELIÑA, K. G.; LUMBAN, C. O.; RAMOS, H. J. Plasma impregnation of wood with fire retardants. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 272, p. 365-369, 2012.
- PAISOONSIN, S.; PORNSUNTHORNTAWEE, O.; RUJIRAVANIT, R. Preparation and characterization of ZnO-deposited DBD plasma-treated PP packaging film with antibacterial activities. *Applied Surface Science*, v. 273, p. 824-835, 2013.
- PANDA, K.; SANKARAN, K. J.; PANIGRAHI, B. K.; TAI, N.-H.; LIN, I. N. Direct Observation and Mechanism for Enhanced Electron Emission in Hydrogen Plasma-Treated Diamond Nanowire Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, n. 11, p. 8531-8541, 2014.
- PAPPAS, D. D.; BUJANDA, A. A.; ORLICKI, J. A.; DEMAREE, J. D.; HIRVONEN, J. K.; JENSEN, R. E.; MCKNIGHT, S. H. Deposition of Nanosilica Coatings on Plasma Activated Polyethylene Films. In: (Ed.). *Atmospheric Pressure Plasma Treatment of Polymers*. John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- PAVLIŇÁK, D.; HNILICA, J.; QUADE, A.; SCHÄFER, J.; ALBERTI, M.; KUDRLE, V. Functionalisation and pore size control of electrospun PA6 nanofibres using a microwave jet plasma. *Polymer Degradation and Stability*, v. 108, n. 0, p. 48-55, 2014.
- PEREZ-ROLDAN, M. J.; DEBARNOT, D.; PONCIN-EPAILLARD, F. Surface chemistry of PET for enhancing its antifouling properties. *RSC Advances*, v. 4, n. 109, p. 64006-64013, 2014.
- PETRIC, M. Surface Modification of Wood: A Critical Review. *Rev. Adhesion Adhesives*, v. 1, n. 2, p. 216-247, 2013.
- PETRIE, E. *Handbook of Adhesives and Sealants*. 2. McGraw-Hill Education, 2007.
- PETRISSANS, M.; CSCAPO, E. Retention of glycerol sessile drop on MDF wood material. *European Journal of Wood and Wood Products*, v. 61, n. 2, p. 112-116, 2003.
- PÉTRISSANS, M.; GÉRARDIN, P.; BAKALI, I. E.; SERRAJ, M. Wettability of Heat-Treated Wood. *Holzforschung*, v. 57, n. 3, p. 301-307, 2003.
- PIAO, C.; WINANDY, J. E.; SHUPE, T. F. From hydrophilicity to hydrophobicity: A critical review: Part I. Wettability and surface behavior. *Wood & Fiber Science*, v. 42, n. 4, p. 490-510, 2010.
- POATY, B.; RIEDL, B.; BLANCHET, P.; BLANCHARD, V.; STAFFORD, L. Improved water repellency of black spruce wood surfaces after treatment in carbon tetrafluoride plasmas. *Wood Science and Technology*, v. 47, n. 2, p. 411-422, 2013.



- PODGORSKI, L.; CHEVET, B.; ONIC, L.; MERLIN, A. Modification of wood wettability by plasma and corona treatments. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 20, n. 2, p. 103-111, 2000.
- POPESCU, M.-C.; TOTOLIN, M.; TIBIRNA, C. M.; SDROBIS, A.; STEVANOVIĆ, T.; VASILE, C. Grafting of softwood kraft pulps fibers with fatty acids under cold plasma conditions. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 48, n. 2, p. 326-335, 2011.
- POTOČNÁKOVÁ, L.; HNILICA, J.; KUDRLE, V. Increase of wettability of soft- and hardwoods using microwave plasma. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 45, p. 125-131, 2013.
- PRÉGENT, J.; VANDSBURGER, L.; BLANCHARD, V.; BLANCHET, P.; RIEDL, B.; SARKISSIAN, A.; STAFFORD, L. Modification of hardwood samples in the flowing afterglow of N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> dielectric barrier discharges open to ambient air. *Cellulose*, v. 22, p. 3397-3408, 2015.
- PROFILI, J.; LEVASSEUR, O.; KORONAI, A.; STAFFORD, L.; GHERARDI, N. Deposition of nanocomposite coatings on wood using cold discharges at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, 2016.
- QUADE, A.; SCHRÖDER, K.; OHL, A.; WELTMANN, K.-D. Plasma Deposition of Nanoscale Difluoromethylene Dominated Surfaces. *Plasma Processes and Polymers*, v. 8, n. 12, p. 1165-1173, 2011.
- REN, Y.; DING, Z.; WANG, C.; ZANG, C.; ZHANG, Y.; XU, L. Influence of DBD plasma pretreatment on the deposition of chitosan onto UHMWPE fiber surfaces for improvement of adhesion and dyeing properties. *Applied Surface Science*, v. 396, p. 1571-1579, 2017.
- RIEDL, B.; ANGEL, C.; PRÉGENT, J.; BLANCHET, P.; STAFFORD, L. Effect of wood surface modification by atmospheric pressure plasma on waterborne coating adhesion. *BioResources*, v. 9, n. 3, p. 4908-4923, 2014.
- ROLLERI, A.; ROFFAEL, E. Influence of climatic conditions and surface roughness on the wettability of medium density fiberboards (MDF). *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 66, n. 6, p. 465-466, 2008.
- ROSSEL, T. N. Plasma modification of carbon black surface: From reactor design to final application. (Doutorado) - Universitat Ramon Llull, Barcelona, 2007.
- ROSSNAGEL, S. M.; WESTWOOD, W. D.; CUOMO, J. J. *Handbook of Plasma Processing Technology: Fundamental, Etching, Deposition and Surface Interactions*. New Jersey, USA: 1991.
- ROTH, J. R. *Industrial Plasma Engineering: Applications to Nonthermal Plasma Processing*. New York: CRC Press 2001.
- SAHA, R.; NIX, W. D. Effects of the substrate on the determination of thin film mechanical properties by nanoindentation. *Acta Materialia*, v. 50, n. 1, p. 23-38, 2002.
- SAHIN, H. T. RF-plasma vapor deposition of siloxane on paper. Part 1: Physical evolution of paper surface. *Applied Surface Science*, v. 265, p. 558-563, 2013a.
- SAHIN, H. T. RF-plasma vapor deposition of siloxane on paper. Part 2: Chemical evolution of paper surface. *Applied Surface Science*, v. 265, p. 564-569, 2013b.
- SAKATA, I.; MORITA, M.; TSURUTA, N.; MORITA, K. Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 49, n. 7, p. 1251-1258, 1993.
- SAMANTA, K. K.; JOSHI, A. G.; JASSAL, M.; AGRAWAL, A. K. Study of hydrophobic finishing of cellulosic substrate using He/1,3-butadiene plasma at atmospheric pressure. *Surface and Coatings Technology*, v. 213, p. 65-76, 2012.
- SANKARAN, R. M. *Plasma Processing of Nanomaterials*. Boca Raton, FL: 2011.
- SANTOS, A. E. F.; SIMÃO, R. A. Hidrofobicidade de filmes de amido de milho produzido por tratamento de plasma com hexafluoreto de enxofre (SF<sub>6</sub>) e hexametildisiloxano (HMDSO). PAINEL PEMM, 2010, *Anais.*, 2010. p.
- SARMADI, A. M.; YING, T. H.; DENES, F. HMDSO-plasma modification of polypropylene fabrics. *European Polymer Journal*, v. 31, n. 9, p. 847-857, 1995.
- SEREDIN, P. V.; LENSIN, A. S.; GOLOSHCHAPOV, D. L.; LUKIN, A. N.; ARSENTYEV, I. N.; BONDAREV, A. D.; TARASOV, I. S. Investigations of nanodimensional Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by ion-plasma sputtering onto porous silicon. *Semiconductors*, v. 49, n. 7, p. 915-920, 2015.
- SHANG, J.; FLURY, M.; HARSH, J. B.; ZOLLARS, R. L. Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 328, n. 2, p. 299-307, 2008.
- SHI, T.; SHAO, M.; ZHANG, H.; YANG, Q.; SHEN, X. Surface modification of porous poly(tetrafluoroethylene) film via cold plasma treatment. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 4, p. 1474-1479, 2011.
- SHISHOO, R. *Plasma technologies for textiles*. USA: CRC Press LLC, 2007.
- SHUL, R. J.; PEARTON, S. J. *Handbook of Advanced Plasma Processing Techniques*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- SKÁČELOVÁ, D.; STUPAVSKÁ, M.; ŠTAHEL, P.; ČERNÁK, M. Modification of (1 1 1) and (1 0 0) silicon in atmospheric pressure plasma. *Applied Surface Science*, v. 312, p. 203-207, 2014.
- SLAWOMIR, Z.; RAKOWSKI, W. A.; JONAS, S. Anti-wear properties of amorphous a-C:H and a-C:N:H carbon coatings deposited on polycarbonate. *Surface and Interface Analysis*, v. 44, n. 8, p. 1229-1232, 2012.
- SLEPIČKA, P.; KASÁLKOVÁ, N.; STRÁNSKÁ, E.; BAČÁKOVÁ, L.; ŠVORČÍK, V. Surface characterization of plasma treated polymers for applications as biocompatible carriers. *eXPRESS Polymer Letters*, v. 7, n. 6, p. 535-545, 2013.
- SOCCALINGAME, L.; BOURMAUD, A.; PERRIN, D.; BÉNÉZET, J. C.; BERGERET, A. Reprocessing of wood flour reinforced polypropylene composites: Impact of particle size and coupling agent on composite and particle properties. *Polymer Degradation and Stability*, v. 113, p. 72-85, 2015.
- SONG, Z.; TANG, J.; LI, J.; XIAO, H. Plasma-induced polymerization for enhancing paper hydrophobicity. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 1, p. 928-933, 2013.
- STOKKE, D. D.; WU, Q.; HAN, G. *Introduction to Wood and Natural Fiber Composites*. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2014.
- STUMBO, D. A. Influence of surface aging prior to gluing on bond strength of Douglas-fir and redwood. *Forest Products Journal*, v. 14, n. 12, p. 53-55, 1964.

- SUN, Z.; ZHANG, C. S.; YAN, M. F. Microstructure and mechanical properties of M50NiL steel plasma nitrocarburized with and without rare earths addition. *Materials & Design*, v. 55, n. 0, p. 128-136, 2014.
- SUNG, L.-P.; COMER, J.; FORSTER, A.; HU, H.; FLORYANCIC, B.; BRICKWEG, L.; FERNANDO, R. Scratch behavior of nano-alumina/polyurethane coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 5, n. 4, p. 419-430, 2008.
- SWAIN, S.; SHARMA, R. A.; BHATTACHARYA, S.; CHAUDHARY, L. Effects of Nano-silica/Nano-alumina on Mechanical and Physical Properties of Polyurethane Composites and Coatings. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, v. 14, n. 1, p. 1-8, 2013.
- TAN, I. H.; DA SILVA, M. L. P.; DEMARQUETTE, N. R. Paper surface modification by plasma deposition of double layers of organic silicon compounds. *Journal of Materials Chemistry*, v. 11, n. 4, p. 1019-1025, 2001.
- TANG, L.; ZHANG, R.; ZHOU, X.; PAN, M.; CHEN, M.; YANG, X.; ZHOU, P.; CHEN, Z. dynamic adhesive wettability of Poplar Veneer with cold oxygen plasma treatment. *BioResources*, v. 7, n. 3, p. 3327-3339, 2012a.
- TEMİZ, A.; AKBAS, S.; AYDIN, I.; DEMIRKIR, C. The effect of plasma treatment on mechanical properties, surface roughness and durability of plywood treated with copper-based wood preservatives. *Wood Science and Technology*, v. 50, n. 1, p. 179-191, 2015.
- THIRÉ, R. M. S. M.; SIMÃO, R. A.; ARAÚJO, P. J. G.; ACHETE, C. A.; ANDRADE, C. T. Reduction of hydrophilicity of biodegradable starch-based films by plasma polymerization. *Polimeros-Ciencia E Tecnologia*, v. 14, n. 1, p. 57-62, 2004.
- THORVALDSSON, A.; EDVINSSON, P.; GLANTZ, A.; RODRIGUEZ, K.; WALKENSTRÖM, P.; GATENHOLM, P. Superhydrophobic behaviour of plasma modified electrospun cellulose nanofiber-coated microfibers. *Cellulose*, v. 19, n. 5, p. 1743-1748, 2012.
- TKAVC, T.; PETRINIČ, I.; LUXBACHER, T.; VESEL, A.; RISTIĆ, T.; ZEMLJIČ, L. F. Influence of O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> plasma treatment on the deposition of chitosan onto polyethylene terephthalate (PET) surfaces. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 48, p. 168-176, 2014.
- TORIZ, G.; GUTIÉRREZ, M. G.; GONZÁLEZ-ALVAREZ, V.; ANNEWENDEL; GATENHOLM, P.; MARTÍNEZ-GÓMEZ, A. D. J. Highly Hydrophobic Wood Surfaces Prepared by Treatment With Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharges. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 22, p. 2059–2078, 2008.
- TORIZ, G.; RAMOS, J.; YOUNG, R. A. Lignin–polypropylene composites. II. Plasma modification of kraft lignin and particulate polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 91, n. 3, p. 1920-1926, 2004.
- TÓTH, A.; ČERNÁKOVÁ, L.; ČERNÁK, M.; KUNOVSKÁ, K. Surface analysis of groundwood paper treated by diffuse coplanar surface barrier discharge (DCSBD) type atmospheric plasma in air and in nitrogen. *Holzforschung*, v. 61, n. 5, p. 528-531, 2007.
- TSHABALALA, M. A.; DENES, A. R.; WILLIAMS, R. S. Correlation of water vapor adsorption behavior of wood with surface thermodynamic properties. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 73, n. 3, p. 399-407, 1999.
- UEHARA, T. Corona discharge treatment of polymers. In: MITTAL, K. L., PIZZI, A. (Ed.). *Adhesion Promotion Techniques: Technological Applications*. USA: CRC Press, 1999.
- VAN DEYNSE, A.; COOLS, P.; LEYS, C.; MORENT, R.; DE GEYTER, N. Influence of ambient conditions on the aging behavior of plasma-treated polyethylene surfaces. *Surface and Coatings Technology*, v. 258, n. 0, p. 359-367, 2014.
- VANDER WIELEN, L. C.; RAGAUSKAS, A. J. Grafting of acrylamide onto cellulosic fibers via dielectric-barrier discharge. *European Polymer Journal*, v. 40, n. 3, p. 477-482, 2004.
- VASWANI, S.; KOSKINEN, J.; HESS, D. W. Surface modification of paper and cellulose by plasma-assisted deposition of fluorocarbon films. *Surface and Coatings Technology*, v. 195, n. 2–3, p. 121-129, 2005.
- VISHNUVARTHANAN, M.; RAJESWARI, N. Effect of mechanical, barrier and adhesion properties on oxygen plasma surface modified PP. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, v. 30, p. 119-126, 2015.
- WANG, X.-S.; ZHAO, X.-D.; ZHANG, Y.; CAI, X.; GU, R.; XU, H.-L. Experimental study on the interaction of a water drop impacting on hot liquid surfaces. *Journal of Fire Sciences*, v. 27, n. 6, p. 545-559, 2009.
- WANG, X.; ZHOU, M.; JIN, X. Application of glow discharge plasma for wastewater treatment. *Electrochimica Acta*, v. 83, n. 0, p. 501-512, 2012.
- WEGMAN, R. F.; TWISK, J. V. *Surface Preparation Techniques for Adhesive Bonding*. Waltham: Elsevier Inc., 2012.
- WIELEN, L. C. V.; PAGE, D. H.; RAGAUSKAS, A. J. Enhanced wet tensile paper properties via dielectric-barrier discharge. *Holzforschung*, v. 59, n. 1, p. 65–71, 2005.
- WOLKENHAUER, A.; AVRAMIDIS, G.; HAUSWALD, E.; MILITZ, H.; VIÖL, W. Plasma Treatment of Wood–Plastic Composites to Enhance Their Adhesion Properties. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 22, n. 16, p. 2025-2037, 2008a.
- WOLKENHAUER, A.; AVRAMIDIS, G.; HAUSWALD, E.; MILITZ, H.; VIÖL, W. Sanding vs. plasma treatment of aged wood: A comparison with respect to surface energy. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 29, n. 1, p. 18-22, 2009.
- WOLKENHAUER, A.; AVRAMIDIS, G.; MILITZ, H.; VIÖL, W. Plasma treatment of heat treated beech wood – investigation on surface free energy. *Holzforschung*, v. 62, n. 4, p. 472-474, 2008b.
- WOLKENHAUER, A.; MILITZ, H.; VIÖL, W. Increased PVA-Glue Adhesion on Particle Board and Fibre Board by Plasma Treatment. *Holz als Roh- und Werkstoff*, v. 66, n. 2, p. 143-145, 2007.
- WU, L.; BAGHDACHI, J. *Functional Polymer Coatings: Principles, Methods, and Applications*. Wiley, 2015.
- WU, S. *Polymer Interface and Adhesion*. 1. New York: CRC Press, 1982.
- WUU, D.-S.; LIN, C.-C.; CHEN, C.-N.; LEE, H.-H.; HUANG, J.-J. Properties of double-layer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> antireflection coatings by liquid phase deposition. *Thin Solid Films*, v. 584, p. 248-252, 2015.
- XIE, L.; TANG, Z.; JIANG, L.; BREEDVELD, V.; HESS, D. W. Creation of superhydrophobic wood surfaces by plasma etching and thin-film deposition. *Surface and Coatings Technology*, v. 281, p. 125-132, 2015.
- YANG, H.-S.; QIAO, P.; WOLCOTT, M. P. Fatigue characterization and reliability analysis of wood flour filled polypropylene composites. *Polymer Composites*, v. 31, n. 4, p. 553-560, 2010.

- YUAN, X.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Effects of plasma treatment in enhancing the performance of woodfibre-polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 35, n. 12, p. 1363-1374, 2004.
- ZANINI, S.; RICCARDI, C.; ORLANDI, M.; ESENA, P.; TONTINI, M.; MILANI, M.; CASSIO, V. Surface properties of HMDSO plasma treated polyethylene terephthalate. *Surface and Coatings Technology*, v. 200, n. 1-4, p. 953-957, 2005.
- ZANINI, S.; RICCARDI, C.; ORLANDI, M.; FORNARA, V.; COLOMBINI, M.; DONATO, D.; LEGNAIOLI, S.; PALLESCHI, V. Wood coated with plasma-polymer for water repellence. *Wood Science and Technology*, v. 42, n. 2, p. 149-160, 2008.
- ZHANG, X.; HU, R.; LIU, Y.; ZHAO, J.; HOU, L.; YANG, D.; HAO, Z.; SU, H. The performance of Co/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite oxide catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 32, p. 10026-10032, 2015.
- ZHENG, P.; LIU, K.; WANG, J.; DAI, Y.; YU, B.; ZHOU, X.; HAO, H.; LUO, Y. Surface modification of polyimide (PI) film using water cathode atmospheric pressure glow discharge plasma. *Applied Surface Science*, v. 259, n. 0, p. 494-500, 2012.
- ZHOU, X.; TANG, L.; ZHENG, F.; XUE, G.; DU, G.; ZHANG, W.; LV, C.; YONG, Q.; ZHANG, R.; TANG, B.; LIU, X. Oxygen plasma-treated enzymatic hydrolysis lignin as a natural binder for manufacturing biocomposites. *Holzforschung*, v. 65, n. 6, p. 829-833, 2011.