

COMUNICADO
TÉCNICO

419

Colombo, PR
Novembro, 2018



Processo para deposição de nanosílica em painéis de fibras de madeira de média densidade (MDF)

Washington Luiz Esteves Magalhães
Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

Processo para deposição de nanosílica em painéis de fibras de madeira de média densidade (MDF)

Washington Luiz Esteves Magalhães, Engenheiro Químico, doutor em Ciências e Engenharia de Materiais, pesquisador da Embrapa Florestas, Colombo, PR; **Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori**, Engenheiro Industrial Madeireiro, doutor em Engenharia Florestal, professor adjunto da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR.

Introdução

A proteção de madeira e produtos à base de madeira contra danos físicos e químicos é essencial para prolongar a vida útil dos materiais. Uma série de alternativas têm sido aplicadas para minimizar e/ou eliminar problemas de durabilidade dos materiais quando em serviço, tais como revestimentos por imersão (Chang et al., 2015; Tu et al., 2016), deposição de filmes por plasma frio (Profili et al., 2017) e revestimentos por método sol-gel (Wang et al., 2013). Além de alta repelência a líquidos polares e apolares, tais superfícies podem adquirir outras características requeridas para um material de alta performance, como capacidade autolimpante, resistência a raios ultravioleta, resistência mecânica e propriedades de barreira a materiais gasosos.

Entre os produtos à base de madeira disponíveis no mercado, os painéis de fibras de média densidade (MDF)

possuem algumas limitações quanto à aplicação de determinadas alternativas de revestimento devido a características específicas, principalmente a sua baixa durabilidade quando em contato prolongado com soluções aquosas. Os painéis MDF tendem a inchar rapidamente devido à interação da água com as fibras de madeira e a resina ureia-formaldeído. Dessa maneira, alternativas práticas e com menor agressão à estrutura do MDF são demandadas, principalmente se for necessário recuperar parcialmente peças danificadas mecanicamente com a exposição da estrutura interna dos painéis.

Diversas nanopartículas estão disponíveis comercialmente no mercado e com preços decrescentes, como a nanosílica, o nanotubo de carbono e a nanoalumina. Dentre estas opções, a nanosílica (dióxido de silício) é uma das opções mais corriqueiras e de baixo custo. Existem dois principais métodos industriais de produção de nanosílica, o sol-gel e a sílica pirogênica (muitas

vezes chamada de sílica fumê, por engano), embora existam pesquisas mostrando diversas outras possibilidades, como é o caso da nanossílica biogênica (Mattos et al., 2016). A sílica pirogênica (também chamada de Aerosil®) é obtida pelo processo da hidrólise por chama de tetra cloreto de silício (SiCl_4), e o pó é recolhido em ciclones e filtros (Flörke et al., 2008).

No presente trabalho descreve-se uma alternativa de processo prático para proteção superficial de painéis MDF, com a obtenção de uma superfície de alta repelência a líquidos polares e outras características físicas de alta performance, tais como autolimpeza e dureza elevada. A alternativa de processo baseia-se na funcionalização de nanopartículas de sílica e posterior revestimento dos painéis MDF, por meio de um sistema simples de aspersão e secagem sobre a superfície do material.

Funcionalização das nanopartículas de sílica

A primeira etapa trata da funcionalização das nanopartículas de sílica, as quais são obtidas comercialmente e possuem um caráter naturalmente hidrofílico. As nanopartículas de sílica mais baratas são as do tipo fumê com tamanho de partículas em torno de 8 nm.

Para a funcionalização das nanopartículas de sílica, 1 g do material (SiO_2 fumê) deve ser adicionado a 30 mL de

tolueno. Posteriormente, 2 mL do agente de funcionalização trimetilclorosilano (TMCS, registro CAS 75-77-4, $\geq 98\%$), também obtido comercialmente, deve ser adicionado à mistura de sílica e tolueno. O manuseio do TMCS e a adição à mistura devem ser realizados em equipamento com sistema de exaustão e em ambiente com baixa umidade, e com o uso de equipamentos de proteção individual, visto que o agente é altamente volátil e reage facilmente com grupos hidroxila presentes no meio.

Após a adição do TMCS, a mistura deve ser mantida sob agitação magnética vigorosa em um sistema de refluxo (Figura 1) em temperatura ambiente, durante 24 horas, para que ocorra a reação entre as nanopartículas de sílica e o agente de funcionalização.

Após o período reacional, as nanopartículas funcionalizadas devem ser retiradas do sistema de refluxo, para a etapa de lavagem. Para tanto, pode-se usar uma centrífuga com rotação de 5.000 rpm, durante 10 minutos, com lavagens sequenciais em tolueno (3 vezes) e etanol (2 vezes). Especificamente, três ciclos de centrifugação e lavagem com tolueno e dois ciclos de centrifugação e lavagem com etanol, totalizando cinco centrifugações e cinco lavagens. As lavagens com tolueno e etanol são para remover o TMCS que não reagiu. Ressalta-se que, a cada centrifugação, o solvente sobrenadante deve ser descartado para a adição de solvente puro. Após a última centrifugação, o sobrenadante também deve ser removido, restando o material sólido com solvente residual.



Figura 1. Sistema utilizado para funcionalização das nanopartículas de sílica. 1) Aparato de refluxo para evitar evaporação do solvente; 2) Balão de fundo chato com a mistura reacional; 3) Agitador magnético.

Após os ciclos de centrifugação e lavagem sequencial, a suspensão obtida tem consistência de gel. Este gel agora pode ser seco em estufa convencional a 103 °C, durante 24 horas, para a remoção do solvente residual. As nanopartículas secas devem ser moídas em moinho de bolas de zircônia, para promover a desagregação e evitar contaminação. Caso sejam usadas bolas com dureza menor que a da sílica, ocorrerá a contaminação das

nanopartículas com material do moinho. Posteriormente à etapa de moagem, as nanopartículas devem ser armazenadas em um recipiente fechado, para evitar o contato direto com a umidade do ar. A confirmação da funcionalização das nanopartículas pode ser realizada dispensando gotículas de água em uma pequena quantidade do material em pó, o qual deve repeli-las rapidamente, não apresentando afinidade com o líquido.

Preparo da solução de nanosílica e dos painéis MDF

As nanopartículas de sílica modificadas com TMCS devem ser misturadas a um solvente orgânico, para a obtenção de uma suspensão estabilizada, para posterior aspersão sobre a superfície dos painéis MDF. A concentração de nanosílica em solvente orgânico deve ser superior a 0,1% (p/v). A definição de uma concentração superior influencia na etapa posterior de aspersão e deposição na superfície.

O pó de nanosílica funcionalizada deve ser misturado com álcool isopropílico (anidro, $\geq 99,5\%$) e submetido a uma etapa de ultrassonicação por dez minutos. Recomenda-se o uso de um equipamento de ultrassonicação com frequência de 20 kHz e 130 W de potência, além do uso de um sistema de resfriamento (gelo, por exemplo) ao redor do recipiente com a mistura, para evitar a evaporação do álcool isopropílico

devido ao aumento da temperatura do meio. Após a etapa de ultrassonicação, a solução deve apresentar características de um material com boa dispersão e homogeneidade, sem a presença de materiais aglomerados a olho nu.

Os painéis de MDF (Figura 2), substrato para a deposição da solução de nanosílica, devem ser secos em estufa a 60 °C, para a redução do teor de umidade, preferencialmente até massa constante. Após a secagem, devem ser lixados com papel lixa grão 100, com o objetivo de remover a camada superficial inativa. A etapa de lixamento deve ser realizada de forma branda para evitar danos significativos à superfície do MDF. Posteriormente, segue-se uma etapa de limpeza da superfície com jato de ar, para remoção da poeira residual. Sugere-se que os painéis MDF sejam tratados imediatamente após as etapas supracitadas, evitando longo contato com a umidade do ar. Não há restrições quanto às dimensões dos painéis MDF. A única ressalva é que a quantidade de solução de nanosílica



Figura 2. Amostras de painéis de MDF utilizadas para a deposição das nanopartículas de sílica funcionalizadas.

em álcool isopropílico deve ser ajustada em função do tamanho das amostras de MDF e das condições de deposição adotadas.

Deposição da nanosílica na superfície dos painéis MDF

A etapa de deposição da nanosílica modificada na superfície dos painéis MDF deve ser realizada em ciclos de aspersão e secagem imediata. A aspersão pode ser realizada com quaisquer aparatos que possuam bicos aspersores, tais como pistolas automáticas acopladas a compressores de ar ou outros borrifadores.

A suspensão de nanosílica modificada deve ser aspergida sobre a superfície dos painéis MDF, em uma distância entre 10 cm e 20 cm, e uma inclinação do aparato aspersor de aproximadamente 45°. Durante a aspersão, a superfície dos painéis MDF deve ser totalmente recoberta com a suspensão, de maneira a manter uma homogeneidade da aplicação. Já a etapa de secagem deve ser realizada em estufa a 60 °C, durante 5 minutos. A etapa de secagem é importante para evaporar parcialmente o solvente e auxiliar na conformação das nanopartículas de sílica sobre a superfície do MDF. Ressalta-se que devem ser realizados diversos ciclos de aspersão e secagem para a obtenção de um revestimento adequado. Após a realização de todos os ciclos de aspersão e secagem, as amostras tratadas podem ser aquecidas

em estufa a 60 °C, por 24 horas, para a evaporação total do solvente.

Considerando-se uma suspensão de nanosilica com 0,3% (m/v) de concentração e um processo com 30 ciclos de aspersão, estima-se a utilização de 150 mL de suspensão de nanosilica modificada para revestir em torno de 75 cm² de superfície de painéis MDF. Dessa maneira, aumentando-se a escala do processo, estima-se que sejam necessários 60 g de partículas de nanosilica modificada (correspondente a 20 L de suspensão) para o tratamento de 1 m² de painéis MDF.

Definição das melhores condições de deposição

Deve-se atentar para dois parâmetros essenciais, a concentração de nanosilica na suspensão de álcool isopropílico e o número de ciclos de aspersão e evaporação do solvente.

Recomenda-se o uso de concentrações entre 0,1% e 0,3% (m/v). O uso de uma concentração mais alta (0,3%, por exemplo) possibilita a obtenção das características desejadas na superfície com um menor número de ciclos. Da mesma maneira, quanto maior o número de ciclos de aspersão e secagem, maior será a quantidade de nanosilica depositada. Porém, deve-se levar em consideração que a quantidade de nanosilica e o grau de modificação da

superfície não possuem uma correlação linear. Recomenda-se o uso de, pelo menos, 20 ciclos de aspersão e secagem.

As condições de concentração de 0,3% de nanosilica na suspensão em álcool isopropílico e 30 ciclos de aspersão e secagem são recomendadas para a obtenção de uma superfície altamente repelente a líquidos polares, tal como exemplificado na Figura 3, com água e café. A propriedade autolimpante do MDF revestido está ilustrada na Figura 4 e corresponde à capacidade do painel revestido remover facilmente materiais particulados da superfície. A aparência da superfície pode ser levemente alterada conforme aumentar a quantidade de nanosilica depositada.

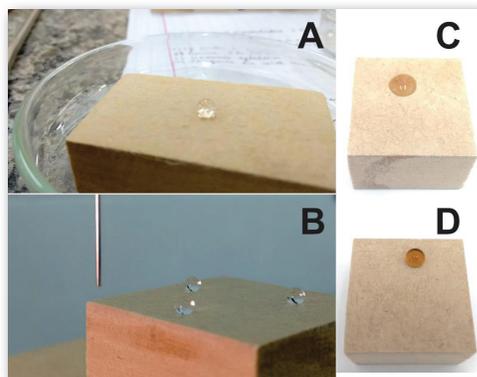


Figura 3. Observações práticas da obtenção de um revestimento altamente repelente a líquidos polares. A) e B) Gotículas de água sobre a superfície do MDF revestido; C) Gotícula de café sobre a superfície do MDF não tratado; D) Gotícula de café sobre a superfície do MDF tratado.

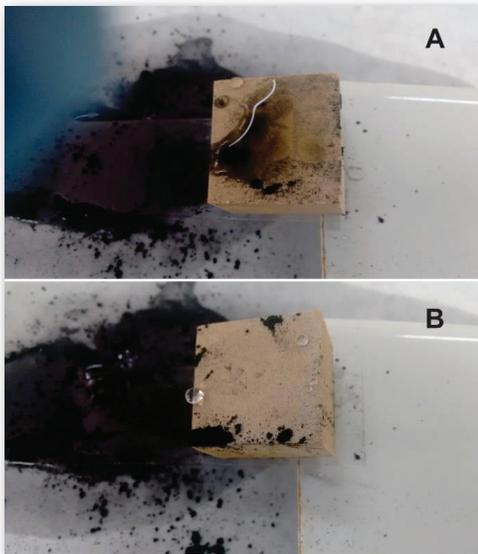


Figura 4. A) Superfície de MDF não revestido com comportamento hidrofílico e ausência de capacidade autolimpante; B) Superfície de MDF revestido, altamente hidrofóbica, e com capacidade autolimpante para a remoção de sujeira (terra).

Considerações finais

Para que o processo de deposição seja realizado com sucesso, deve-se atentar, principalmente, para a etapa de funcionalização da nanosílica. O material obtido deve apresentar características hidrofóbicas. Além disso, a definição correta da concentração da suspensão de nanosílica em álcool isopropílico e o número de ciclos de aspersão e secagem são essenciais para a modificação da superfície e a obtenção de um revestimento adequado, tornando o painel MDF altamente repelente a líquidos polares, especialmente à água.

O processo de deposição de nanosílica em painéis MDF pode ser adaptado para quaisquer materiais lignocelulósicos. Porém, as condições de processo devem ser ajustadas conforme as características do material.

Referências

- CHANG, H.; TU, K.; WANG, X.; LIU, J. Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles. **RSC Advances**, v. 5, n. 39, p. 30647-30653, 2015. DOI: 10.1039/C5RA03070F.
- FLÖRKE, O. W.; GRAETSCH, H. A.; BRUNK, F.; BENDA, L.; PASCHEN, S.; BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O.; WELSH, W. A.; LIBANATI, C.; ETTLINGER, M.; KERNER, D.; MAIER, M.; MEON, W.; SCHMOLL, R.; GIES, H.; SCHIFFMANN, D. Silica. In: ULLMANN, F. (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim: Wiley, 2008.
- MATTOS, B. D.; ROJAS, O. J.; MAGALHÃES, W. L. E. Biogenic SiO₂ in colloidal dispersions via ball milling and ultrasonication. **Powder Technology**, v. 301, p. 58-64, 2016. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.05.052.
- 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**, v. 309, p. 729-737, 2017. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.10.095.
- TU, K.; KONG, L.; WANG, X.; LIU, J. Semitransparent, durable superhydrophobic polydimethylsiloxane/SiO₂ nanocomposite coatings on varnished wood. **Holzforchung**, v. 70, n. 11, p. 1039-1045, 2016. DOI: 10.1515/hf-2016-0024.
- WANG, X.; CHAI, Y.; LIU, J. Formation of highly hydrophobic wood surfaces using silica nanoparticles modified with long-chain alkylsilane. **Holzforchung**, v. 67, n. 6, p. 667-672, 2013. DOI: 10.1515/hf-2012-0153.

Exemplares desta edição
podem ser adquiridos na:

Embrapa Florestas

Estrada da Ribeira, km 111, Guaraituba,
Caixa Postal 319
83411-000, Colombo, PR, Brasil
Fone: (41) 3675-5600
www.embrapa.br/florestas
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

1ª edição

Versão digital (2018)



MINISTÉRIO DA
**AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO**

Comitê Local de Publicações
da Embrapa Florestas

Presidente

Patrícia Póvoa de Mattos

Vice-Presidente

José Elidney Pinto Júnior

Secretária-Executiva

Neide Makiko Furukawa

Membros

*Álvaro Figueredo dos Santos, Gizelda Maia
Rego, Guilherme Schnell e Schühli, Ivar
Wendling, Luis Cláudio Maranhão Froufe,
Maria Izabel Radomski, Marilice Cordeiro
Garrastazu, Valderês Aparecida de Sousa*

Supervisão editorial/Revisão de texto

José Elidney Pinto Júnior

Normalização bibliográfica

Francisca Rasche

Projeto gráfico da coleção

Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica

Neide Makiko Furukawa

Fotos

Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori

CGPE 14825