

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
**Centro de Desenvolvimento Tecnológico – CDTec**  
**Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais**



Dissertação

**Tratamento da madeira de duas espécies florestais por  
polimerização *in situ* de monômeros metacrilatos**

**Bruno Dufau Mattos**

Pelotas, 2013

**Bruno Dufau Mattos**

**Tratamento da madeira de duas espécies florestais por polimerização *in situ* de monômeros metacrilatos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (Área: Materiais nano estruturados).

Orientador: Prof. Dr. Darci Alberto Gatto

Pelotas, 2013

Aos amores da minha vida Telma, Maria Adélia, Karina e Tainise  
e à memória de meu querido pai, Ricardo.

## **Agradecimentos**

À minha família por todo amor, carinho, amizade e compreensão sempre;

À minha companheira Tainise, pelo amor e carinho em todos momentos e sem a qual a distância da família teria sido insuportável;

À Universidade Federal de Pelotas, em especial ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM) e ao Curso de Engenharia de Industrial Madeireira, pela oportunidade da realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Darci Alberto Gatto pela orientação, incentivo, dedicação e acima de tudo pela grande amizade desenvolvida ao longo de muitos anos de trabalho conjunto;

À Universidad del País Basco, em especial ao Prof. Dr. Jalel Labidi e ao Dr. Luis Serrano, pela profunda cooperação no desenvolvimento deste trabalho;

Ao Dr. Washington Luiz Esteves Magalhães (EMBRAPA – Florestas) pela importante colaboração científica no desenvolvimento deste trabalho;

Aos colegas e amigos do grupo de pesquisa Ciência da Madeira, em especial ao Pedro Cademartori, André Missio, Patrícia Soares, Roberto Lessa e Aline Krolow pelo auxílio prestado e a troca de conhecimentos;

Aos demais colegas e amigos, que direta ou indiretamente contribuíram de alguma maneira para a minha formação.

**Muito Obrigado!**

***“Pensar é o trabalho mais difícil que existe, e esta é, provavelmente,  
a razão por que tão poucos se dedicam a ele”.***

**(Henry Ford)**

## Resumo

MATTOS, Bruno Dufau. **Tratamento da madeira de duas espécies florestais por polimerização *in situ* de monômeros metacrilatos**. 2013. 138f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.

O presente estudo tem por objetivo confeccionar compósitos poliméricos da madeira de *Pinus taeda* e *Schizolobium parahyba* (guapuruvu) por meio do tratamento de polimerização *in situ* de metil metacrilato (MMA) com a utilização de glicidil metacrilato (GMA) e ácido metacrílico (MAA) como agentes de ligação. Para isso amostras das duas madeiras, previamente secas a 90°C, foram impregnadas com sistema de vácuo/pressão (30 min de vácuo 600 mmHg e 1h de pressão a 6 atm) e polimerizadas com temperatura de 90°C por 10h. As soluções impregnantes foram baseadas no monômero metil metacrilato (MMA) acrescido em duas frações (2:1 e 3:1) de glicidil metacrilato (GMA) e ácido metacrílico (MAA). O catalisador utilizado foi o peróxido de benzoíla com 1,5% em massa. A tratabilidade das madeiras foi caracterizada por parâmetros de retenção de monômeros e sólidos, taxa de conversão, variação permanente da massa específica e volume, carga de polímero, lixiviação de produtos em água e microscopia eletrônica de varredura. Os compósitos foram caracterizados quanto suas propriedades físicas (absorção de água e estabilidade dimensional, molhabilidade superficial e teor de equilíbrio higroscópico), mecânicas (flexão estática, dureza e fragilidade), termoquímicas (espectroscopia ATR-IR, TGA e DSC) e colorimétricas (CIELab, espectrofotometria UV-Vis e brilho). De acordo com os resultados foi observado que ambas madeiras são facilmente tratáveis devido sua alta porosidade e baixa massa específica. Além disso, observou-se boa taxa de conversão de monômeros em polímeros, e tal resultado aumentou com a presença de GMA e MAA. Por meio das micrografias de MEV foi observado que a partir da adição dos agentes de ligação (GMA e MAA) o material polimérico agiu como reforço, interagindo com a parede celular, e não apenas como preenchimento de poros e lumens. Todos os compósitos apresentaram propriedades físicas e mecânicas mais satisfatórias que as madeiras controle, todavia com a inserção dos agentes de ligação obteve-se um subsequente incremento em tais propriedades. Quanto as propriedades estéticas foi observado que após os tratamentos de polimerização *in situ* os compósitos tenderam a manter a cor original das madeiras, no entanto houve alteração na claridade, contraste e brilho das amostras. De maneira geral, a partir dos resultados observados no presente estudo, pode-se concluir que as madeiras de pinus e guapuruvu apresentam grande potencial para a confecção de novos materiais compósitos via tratamento de polimerização *in situ*, apresentando os melhores resultados quando aplicado o GMA como agente de ligação.

**Palavras-chaves:** Polimerização por radicais livres. Monômeros vinílicos. Agentes de ligação. Compósito polímero-madeira.

## Abstract

MATTOS, Bruno Dufau. **Treatment of two wood species by *in situ* polymerisation of methacrylates monomers**. 2013. 138f. Dissertation (Master Degree in Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.

The aim of this study is to preparation of polymeric composites by *in situ* polymerisation of methyl methacrylate in the wood of *Pinus taeda* and *Schizolobium parahyba* (guapuruvu), using glycidyl methacrylate (GMA) and methacrylic acid (MAA) as crosslinkers. For this purpose, samples of two wood, previously dried at 90°C were impregnated with vacuum/pressure procedure (30 min of vacuum at 600mmHg and 1h of pressure at 6 atm) and polymerised at 90°C by 10h. The impregnation solutions were based on methyl methacrylate monomer (MMA), with addition of two fractions (2:1 and 3:1) of glycidyl methacrylate (GMA) and methacrylic acid (MAA). The wood treatability was characterised by monomers and polymers retention, conversion rate, permanent volumetric and density swelling, weight percent gain, chemical leaching, and scanning electron microscopic. The wood polymer composites were evaluated in relation to physical properties (water absorption, dimensional stability, dynamic wettability and equilibrium moisture content), mechanical (flexural, hardness and brittleness), thermochemical (ATR-IR spectroscopy, TGA and DSC) and colour (CIELab evaluation, UV-Vis, and specular gloss). According to results it was observed that both are easily treatable woods mainly due to high porosity and low density. Furthermore, we observed good conversion rate of monomers in polymers, and an consequence increased in the conversion was observed with the presence of GMA and MAA. By SEM micrographs it was observed from the addition of crosslinkers (GMA and MAA) polymer material acted as reinforcement interacting with the cell wall, and not just fill in the pores and lumens. All wood composites showed more satisfactory physical and mechanical properties that the wood control, with the insertion of crosslinkers was obtained a subsequent increase in such properties. For the aesthetic properties was observed that after the *in situ* polymerization treatment, the composites tended to maintain the original colour of the wood, however was change in the brightness, chroma and specular gloss of the samples. On the whole, from the results observed in this study, was concluded that the pine and guapuruvu wood have great potential for the fabrication of new composite wood materials via *in situ* polymerization treatment, and showed better results when applied to the GMA as crosslinker.

**Keywords:** Free radical polymerisation. Vinyl monomers. Crosslinkers. Wood polymer composite.

## Lista de Figuras

### Capítulo 1. Aspectos Gerais

Figura 1.1 -	Representação da estrutura fibrilar da parede celular.....	21
Figura 1.2 -	Principais compostos básicos de estruturação da lignina.....	23
Figura 1.3 -	Modelo de lignina proposto por Nimz (1974) para a madeira de <i>Fagus</i> (Beech).....	24
Figura 1.4 -	Representação da parede celular.....	26
Figura 1.5 -	Microestrutura da madeira de coníferas (1 = Canal resinífero; 2 = Traqueídeo de lenho inicial; 3 = Traqueídeo de lenho tardio; 4 = Pontuações; 5 = Raio; 6 = Vasos; 7 = Vasos em agregados; 8 = Parênquima axial; 9 = Raios e 10 = Fibras).....	27
Figura 1.6 -	Unidade industrial de tratamento de madeira pelo sistema vácuo-pressão (esquerda = unidade para pequenas peças, direita = para grandes peças).....	31
Figura 1.7 -	Exemplificação da síntese de polímeros por condensação (a) e adição (b).....	33
Figura 1.8 -	Processo de decomposição térmica do PBO para o fornecimento de radicais livres.....	35
Figura 1.9 -	Principais monômeros vinílicos utilizados em compósitos polímero-madeira confeccionados via polimerização <i>in situ</i> .....	37
Figura 1.10 -	Alguns compostos utilizados na função de reticuladores em compósitos polímero-madeira.....	40
Figura 1.11 -	Possíveis aplicações para os compósitos polímero-madeira confeccionados por polimerização <i>in situ</i> .....	42

### Capítulo 2. Tratabilidade das madeiras de *Schizolobium parahyba* e *Pinus taeda* por polimerização *in situ* de monômeros metacrilatos

Figura 2.1 -	Confecção dos corpos de prova para os tratamentos de polimerização <i>in situ</i> .....	48
Figura 2.2 -	Autoclave utilizada no processo de impregnação.....	50

Figura 2.3 -	Ligações propostas entre os copolímeros e a madeira; a = PMMA(co-PMAA) e b = PMMA(co-PGMA).....	56
Figura 2.4 -	Anatomia da madeira de guapuruvu (a = 50 vezes) e pinus (b = 200 vezes) sem tratamento.....	58
Figura 2.5 -	Caracterização do tratamento com MMA para a madeira de guapuruvu (a=5000 e b= 15000 vezes) e pinus (c =200 e d=1000 vezes).....	59
Figura 2.6 -	Caracterização dos tratamentos com a inserção dos agentes de ligação para a madeira de guapuruvu (a = MMA:GMA 3:1, aumento de 1000 vezes e b = MMA:MAA 3:1, aumento de 500 vezes) e pinus (c = MMA:GMA 3:1, aumento de 500 vezes e d = MMA:MAA 3:1, aumento de 200 vezes).....	60
Figura 2.7 -	Lixiviação por ciclo e total lixiviado após os 4 ciclos de imersão em água para as madeiras tratadas por polimerização <i>in situ</i> .....	67

### Capítulo 3. Propriedades físicas e termoquímicas dos compósitos

Figura 3.1 -	Espectros de infravermelho para os polímeros formados pelos monômeros de MMA, GMA e MAA.....	76
Figura 3.2 -	Espectros de infravermelho para os compósitos confeccionados por polimerização <i>in situ</i> .....	78
Figura 3.3 -	Curvas termogravimétricas (a) e derivadas (b) dos polímeros .....	80
Figura 3.4	Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas para os compósitos de pinus (a-b) e guapuruvu (c-d).....	83
Figura 3.5 -	Termogramas de DSC para os polímeros e compósitos de pinus e guapuruvu confeccionados por polimerização <i>in situ</i> .....	86
Figura 3.6 -	Teor de equilíbrio higroscópico para os compósitos de pinus e guapuruvu.....	88
Figura 3.7 -	Cinética do ângulo de contato para os compósitos e controle de pinus.....	89
Figura 3.8 -	Cinética do ângulo de contato para os compósitos e controle de guapuruvu.....	90
Figura 3.9 -	Absorção e taxa de absorção de água compósitos confeccionados por polimerização <i>in situ</i> e seus respectivos controles.....	92

Figura 3.10 -	Grau de eficiência de repelência à água dos compósitos em função dos quarto ciclos de imersão.....	95
Figura 3.11 -	Eficiência anti-inchamento dos compósitos em função dos quarto ciclos de imersão.....	95

#### **Capítulo 4. Resistência mecânica dos compósitos**

Figura 4.1 -	Exemplo do procedimento de delimitação entre o regime elástico e plástico no diagrama Força vs. Deformação.....	102
Figura 4.2 -	Resistência a flexão estática e módulo de elasticidade para os compósitos das madeiras de pinus e guapuruvu.....	104
Figura 4.3 -	Fraturas típicas observadas nos compósitos e controles.....	106
Figura 4.4 -	Exemplificação do comportamento no diagrama Força vs. Deformação em função da fragilidade das amostras.....	108
Figura 4.5 -	Dureza Shore D para os compósitos e madeiras controles.....	108

#### **Capítulo 5. Propriedades colorimétricas dos compósitos**

Figura 5.1 -	Aparência visual dos compósitos.....	115
Figura 5.2 -	Variação dos parâmetros colorimétricos entre os compósitos e madeiras controle.....	118
Figura 5.3 -	Diagrama de cromaticidade para os compósitos (adaptado de Konica Minolta, 2007).....	119
Figura 5.4 -	Espectros de UV-Vis para os compósitos e madeiras controles.....	121

## Lista de Tabelas

### Capítulo 1. Aspectos Gerais

Tabela 1.1 - Principais hemiceluloses de madeira.....	21
---	----

### Capítulo 2. Tratabilidade das madeiras de *Schizolobium parahyba* e *Pinus taeda* por polimerização *in situ* de monômeros metacrilatos

Tabela 2.1 - Especificações técnicas dos produtos químicos utilizados.....	47
Tabela 2.2 - Delineamento experimental dos tratamentos para cada espécie....	50
Tabela 2.3 - Caracterização química quantitativa da madeira de pinus e guapuruvu.....	54
Tabela 2.4 - Retenções e taxa de conversão para os tratamentos.....	62
Tabela 2.5 - Carga de polímero e parâmetros permanentes das madeiras tratadas.....	65

### Capítulo 3. Propriedades físicas e termoquímicas dos compósitos

Tabela 3.1 - Bandas dos espectros ATR-IR para as madeiras e polímeros.....	77
Tabela 3.2 - Temperatura de início dos termogramas, picos de DTG e resíduo a 600°C para os polímeros e compósitos confeccionados por polimerização <i>in situ</i> .....	82
Tabela 3.3 - Parâmetros de absorção de água e estabilidade dimensional dos compósitos confeccionados por polimerização <i>in situ</i> .....	94

### Capítulo 4. Resistência mecânica dos compósitos

Tabela 4.1 - Fragilidade na fratura em flexão estática dos compósitos e das madeiras controles.....	107
---	-----

Tabela 4.2 -	Incremento percentual das propriedades mecânicas dos compósitos em relação aos controles.....	110
--------------	---	-----

### **Capítulo 5. Propriedades colorimétricas dos compósitos**

Tabela 5.1 -	Parâmetros colorimétricos para os compósitos e respectivos controles.....	116
Tabela 5.2 -	Brilho especular para os compósitos e madeiras controles.....	120

## Sumário

<b>1 ASPECTOS GERAIS</b> .....	15
<b>1.1 Introdução Geral</b> .....	15
<b>1.2 Objetivos</b> .....	17
1.2.1 Geral .....	17
1.2.2 Específicos.....	17
<b>1.3 Revisão de Literatura</b> .....	18
1.3.1 Madeira .....	18
1.3.1.1 Composição química.....	18
a) Celulose .....	19
b) Hemicelulose.....	21
c) Lignina.....	22
d) Extrativos e componentes acidentais .....	24
1.3.1.2 Parede celular e Microestrutura .....	25
1.3.2 Compósitos polímero-madeira .....	29
1.3.2.1 Conceitos e breve histórico .....	29
1.3.2.2 Processo de impregnação.....	31
1.3.2.3 Mecanismos de polimerização .....	32
1.3.2.4 Catálise .....	34
1.3.2.5 Madeiras .....	36
1.3.2.6 Monômeros .....	37
1.3.2.7 Aditivos.....	39
1.3.2.8 Aplicações.....	42
<b>2 TRATABILIDADE DAS MADEIRAS DE <i>Schizolobium parahyba</i> E <i>Pinus taeda</i> POR POLIMERIZAÇÃO <i>IN SITU</i> DE MONÔMEROS METACRILATOS</b> .....	44
<b>2.1 Introdução</b> .....	44
<b>2.2 Material e Métodos</b> .....	46
2.2.1 Materiais .....	46
2.2.2 Confecção dos corpos de prova .....	47
2.2.3 Caracterização química das madeiras.....	49
2.2.4 Confecção dos compósitos .....	49
2.2.5 Retenções e taxa de conversão.....	51

2.2.6 Carga de polímero (%CP).....	52
2.2.7 Lixiviação em água .....	52
2.2.8 Variação da permanente do volume (%V <sub>PV</sub> ) e da massa específica (%V <sub>D</sub> ) .....	53
2.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	53
<b>2.3 Resultados e Discussão .....</b>	<b>54</b>
2.3.1 Caracterização química das madeiras .....	54
2.3.2 Reações esperadas .....	55
2.3.3 Morfologia dos compósitos .....	57
2.3.5 Parâmetros de tratabilidade .....	61
<b>2.4 Conclusões .....</b>	<b>68</b>
<b>3 PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMOQUÍMICAS DOS COMPÓSITOS .....</b>	<b>69</b>
<b>3.1 Introdução .....</b>	<b>69</b>
<b>3.2 Material e Métodos .....</b>	<b>71</b>
3.2.1 Espectroscopia no infravermelho (ATR-IR).....	71
3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	72
3.2.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	72
3.2.4 Teor de equilíbrio higroscópico .....	72
3.2.5 Molhabilidade.....	73
3.2.6 Absorção de água e estabilidade dimensional.....	74
<b>3.3 Resultados e Discussão .....</b>	<b>75</b>
3.3.1 Avaliação química por ATR-IR.....	75
3.3.2 Avaliação termoquímica.....	80
3.3.3 Avaliação da higroscopicidade.....	87
<b>3.4 Conclusão .....</b>	<b>97</b>
<b>4 RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS COMPÓSITOS .....</b>	<b>99</b>
<b>4.1 Introdução .....</b>	<b>99</b>
<b>4.2 Material e Métodos .....</b>	<b>101</b>
4.2.1 Resistência à flexão estática.....	101
4.2.2 Fragilidade .....	102
4.2.3 Dureza Shore.....	103
<b>4.3 Resultados e Discussão .....</b>	<b>104</b>
<b>4.4 Conclusão .....</b>	<b>111</b>
<b>5 PROPRIEDADES COLORIMÉTRICAS DOS COMPÓSITOS.....</b>	<b>112</b>

<b>5.1 Introdução</b> .....	112
<b>5.2 Material e Métodos</b> .....	113
5.2.1 Colorimetria por <i>CIELab</i> .....	114
5.2.2 Determinação do brilho .....	114
5.2.3 Espectrofotometria de UV-Visível .....	115
<b>5.3 Resultados e Discussão</b> .....	115
<b>5.4 Conclusão</b> .....	122
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	124
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	126

# 1 ASPECTOS GERAIS

## 1.1 Introdução Geral

A madeira é um material renovável, de baixo custo e abundante, todavia apresenta caráter heterogêneo, anisotrópico e biodegradável. Estas últimas podem ser consideradas desvantagens na utilização da madeira em algumas aplicações específicas. Nesse sentido, inúmeras espécies florestais (tropicais ou plantadas) não apresentam a qualidade mínima exigida, por apresentarem baixa estabilidade dimensional, alta biodegradabilidade, alta hidrofobicidade e baixa resistência mecânica. Este fato impede a utilização de uma gama maior de espécies florestais, o que dificulta a implementação de um sistema rotativo sustentável para o fornecimento de matéria prima para as indústrias madeireiras.

Afora os fatores inerentes ao material, as tecnologias avançadas para o tratamento da madeira não são totalmente comercializáveis. Tal fato ocorre porque muitos dos processos ora são caros ora são pouco eficientes. Outra dificuldade é aliar a secagem da madeira à produtos de boa qualidade, ou seja, existem madeiras em que o processo de secagem é relativamente fácil enquanto que suas propriedades finais são ruins. Por outro lado, existem madeiras que necessitam de processos de secagem mais elaborados, que geram produtos finais de ótimas propriedades físicas e mecânicas.

Em resumo, a madeira sempre foi utilizada como um material extremamente versátil, todavia isso foi possível a partir do conhecimento das propriedades inerentes deste material. Com o avanço da tecnologia a madeira se tornará, sem dúvidas, uma ótima fonte de matéria prima para diversos setores, desde a engenharia de construção até a indústria farmacêutica (BELGACEM ; GANDINI, 2008; LI, 2011).

No âmbito industrial é necessário que a madeira seja hidrofóbica, resistente à biodegradação e suporte relativamente bem esforços mecânicos. Para que isso fosse possível diversos processos de tratamento foram sendo desenvolvidos ao longo dos anos e, atualmente, destacam-se a acetilação (TitanWood Ltd com a marca Accoya®), furfurilação (Kebony ASA, marca Kebony®), termorreificação (Thermowood®) e o endurecimento da madeira por polimerização *in situ* (Indurite PLC, marca Indurite™,

EverTech LLC, marca Alowood, Kurawood PLC, marca VecoWood® e Fibre7 Ltd, marca Lignia™), entretanto muito nesse campo de pesquisa ainda deve ser explorado.

O tratamento por polimerização *in situ* é promissor, no entanto até o momento grande parte do conhecimento adquirido permanece em laboratórios de países como Estados Unidos, Nova Zelândia, Índia, Malásia, Suécia e principalmente na China, onde muitos estudos são conduzidos nesse sentido devido principalmente à cultura nacional chinesa de utilização de madeira na construção e a grande produção de monômeros da indústria oriental. O tratamento baseia-se na impregnação dos poros e capilares da madeira (ou a própria parede celular) com algum componente que formará um material endurecido depositado nestes lugares. Para que ocorra a penetração, as substâncias impregnantes devem apresentar baixo peso molecular e baixa viscosidade (MAGALHÃES ; SILVA, 2004). Além disso, a madeira escolhida para tal tratamento deve apresentar baixa massa específica e alta porosidade para que ocorra o preenchimento homogêneo durante a impregnação (DING et al., 2008).

Nesse contexto, há basicamente duas classes de compósitos que podem ser confeccionados. A primeira baseia-se na produção de compósitos preenchidos fisicamente pela síntese de polímeros nos poros e capilares da madeira a partir da seleção de monômeros pouco polares, geralmente vinílicos, como o estireno, metil metacrilato e acrilonitrila (MAGALHÃES ; DA SILVA, 2004; BAYSAL et al., 2007; DING et al., 2013; HADI et al., 2013; LI et al., 2013b).

A outra possibilidade fundamenta-se na inserção de substâncias polares ou de estrutura quimicamente favorável para servirem de agentes de ligação entre o polímero base e a madeira. A afinidade destes materiais com a estrutura celular da madeira tende a criar um maior incremento nas propriedades da madeira, devido às interações químicas resultantes da polimerização (DEVI ; MAJI, 2006; DEVI ; MAJI, 2007; ANG et al., 2009; ISLAM et al., 2011; LI et al., 2012).

Dessa forma, a possibilidade de diversas combinações entre parâmetros de processo e materiais (madeira, monômeros e aditivos), faz com que ainda se tenha muitos campos inexplorados e questionamentos sem respostas deste tipo de material.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Geral

O presente estudo tem por objetivo confeccionar compósitos por meio do tratamento de polimerização *in situ* de monômeros metacrilatos nas madeiras de *Schizolobium parahyba* e *Pinus taeda*, bem como caracterizá-los quanto às suas propriedades.

### 1.2.2 Específicos

- Avaliar a tratabilidade da madeira de *Schizolobium parahyba* e *Pinus taeda* pelo tratamento de polimerização *in situ* com monômeros metacrilatos;
- Caracterizar as propriedades físicas e termoquímicas dos compósitos;
- Estudar o comportamento mecânico dos compósitos confeccionados por tal procedimento;
- Avaliar as propriedades coloriméricas dos compósitos polímero-madeira de *Schizolobium parahyba* e *Pinus taeda* para possíveis aplicações estéticas;
- Quantificar o efeito da inserção de ácido metacrílico e glicidil metacrilato como agentes de ligação (e reticulação) nas propriedades dos compósitos polímero-madeira.

## 1.3 Revisão de Literatura

### 1.3.1 Madeira

A madeira, por seu caráter versátil, tornou-se uma matéria-prima com fornecimento de alcance ilimitado para a manipulação de propriedades e desenvolvimento de produtos para atender diversas aplicações. Atualmente, aliado ao desenvolvimento da tecnologia, o número de campos onde a madeira é utilizada aumentou e este material vem ganhando mais importância. A diversidade nos setores de aplicação deste material deve-se, principalmente, à estrutura anatômica, propriedades físicas e mecânicas bem como sua composição química (LI, 2011).

Afora os conceitos adotados para a madeira como um material estruturado, de acordo com Gandini e Belgacem (2013), a madeira pode servir de fonte de recursos para a obtenção de celulose, hemicelulose, lignina e em algumas espécies específicas pode fornecer componentes poliméricos como poli-isopreno (borracha natural), taninos e suberina, ou pequenas moléculas, como terpenos e esteroides, etc. Tal conceito, inseriu a madeira como um dos principais materiais para utilização no setor de refinaria aplicada para a obtenção de produtos de valor agregado a partir de fontes renováveis, ou seja, a biorrefinaria.

#### 1.3.1.1 Composição química

A celulose domina a composição da madeira, embora a sua proporção em relação aos outros componentes principais pode variar consideravelmente de uma espécie para outra. Por outro lado, os polifenóis são componentes menos abundantes e, além disso, podem apresentar estruturas bastante diferentes. Quanto a lignina e hemicelulose, sua abundância relativa e suas estruturas detalhadas são essencialmente determinadas pela classe da madeira: coníferas são mais ricas em lignina, enquanto que folhosas são mais ricas em hemiceluloses (BELGACEM ; GANDINI, 2008).

Segundo Rowell (2005) a madeira é constituída basicamente por tecidos formados por células de paredes espessas, em que a forma e tamanho podem ser distintas entre

cada espécie florestal. A integridade destes tecidos é atribuída à lamela média, camada que mantém as células vizinhas unidas entre si (FENGEL ; WEGENER, 2003).

Com o estudo da ultraestrutura da madeira por diversos autores foi possível descrever o arranjo concêntrico das camadas da parede celular e uma demarcação clara entre cada uma delas foi idealizada (CÔTÉ ; DAY, 1969; JANES, 1969.; FENGEL ; WEGENER, 2003). Segundo Klock et al. (2005) este arranjo é causado pelas diferenças na composição química e pela diferente orientação dos elementos estruturais. De forma simplificada, pode-se dizer que a celulose forma uma armação estrutural imersa numa matriz de hemicelulose e lignina.

#### a) Celulose

A celulose é um homopolissacarídeo linear composto unicamente por unidades de D-glucopiranosose ligadas entre si por meio de ligações glicosídicas do tipo  $\beta(1\rightarrow4)$  (SJÖSTRÖM, 1993). A fórmula empírica da celulose é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , onde n é o grau de polimerização, representado pela repetição de unidades de  $\beta$ -D-glicose. A união de duas destas moléculas é seguida pela eliminação de uma molécula de água, bem como uma consequente rotação em  $180^\circ$  da molécula. O grau de polimerização da celulose em seu estado original é estimado entre 8.000-10.000 (FENGEL ; WEGENER, 2003).

Segundo Poletto et al. (2012), o grau de polimerização da celulose pode variar entre espécies de diferentes gêneros, tais como eucalipto e pinus, bem como pela quantidade de extrativos na madeira. Ainda nesse contexto, os autores afirmaram, que quanto maior a cristalinidade da celulose maior é a estabilidade térmica da madeira.

Para Belgacem e Gandini (2008), a celulose é um polissacarídeo de alto peso molecular, não solúvel em água e é o composto mais abundante no planeta. Apresenta cadeia longa e sem ramificações, caracterizando-se por regiões cristalinas em grande parte do seu comprimento, entrecortadas por zonas amorfas. No entanto, mesmo com uma pequena parcela de região amorfa a celulose é capaz de absorver água resultando em inchamento lateral da cadeia.

As moléculas são lineares e tem forte tendência para formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares e isto leva a agregação das moléculas de celulose em microfibrilas, que por sua vez agregam-se novamente em feixes de fibrilas e fibras.

O menor elemento constituinte do esqueleto celulósico é considerado como sendo uma fibrila elementar. Segundo Fengel e Wegener (2003) esta fibrila é formada por um feixe paralelo de 36 moléculas de celulose ligadas entre si por meio de ligações de hidrogênio. A união dessas fibrilas, por sua vez, origina as microfibrilas e estas formam as macrofibrilas que em um último momento originam uma fibra de celulose (Figura 1.1).

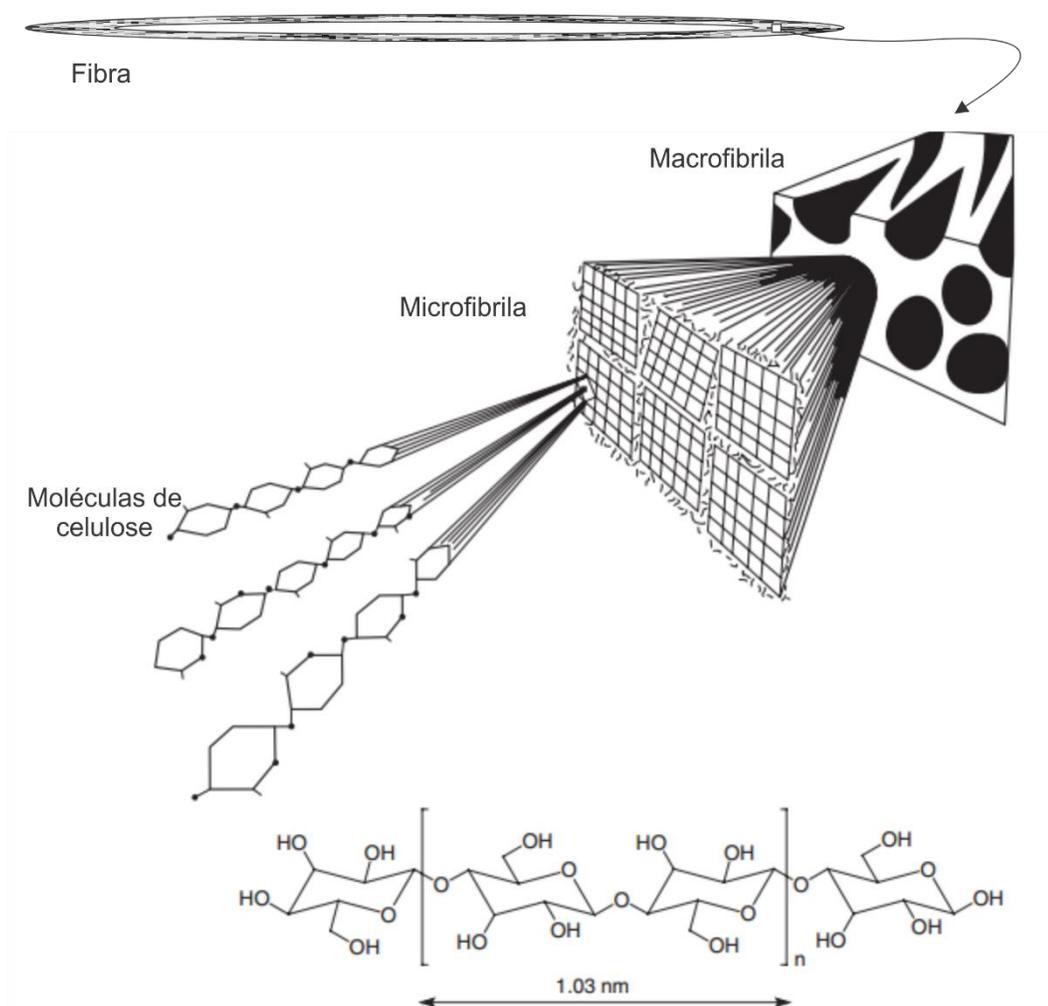


Figura 1.1 – Representação da estrutura fibrilar da parede celular.

Fonte: adaptada de Gandini e Belgacem (2013)

## b) Hemicelulose

De acordo com Batista (2012), as hemiceluloses apresentam características químicas semelhantes à celulose, pelo simples fato de ambas serem carboidratos. Ainda, segundo o mesmo autor, inicialmente, acreditava-se que eram intermediárias da biossíntese da celulose, porém, tornou-se conhecido que as hemiceluloses pertencem a um grupo de polissacarídeos heterogêneos que são formados em rotas biossintéticas diferentes da celulose.

De acordo com D'almeida (1988), o termo hemiceluloses refere-se a uma mistura de polissacarídeos de baixo peso molecular, os quais estão intimamente associados com a celulose nas paredes celulares, principalmente na primária, e na lamela média. Este termo é utilizado coletivamente para designar diferentes grupos de polissacarídeos constituídos por açúcares neutros hexoses (glucose, manose e galactose), pentoses (xilose e arabinose), ácidos urônicos e grupos acetila, conforme Fengel e Wegener (1989). Para Ramos (2003), geralmente as madeiras de folhosas apresentam principalmente heteroxilanas altamente acetiladas, enquanto que as madeiras de coníferas apresentam uma elevada porção de glucomananas e galactoglucomananas parcialmente acetiladas. Segundo Spiridon e Popa (2008), as principais hemiceluloses da madeira podem ser distribuídas conforme a tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Principais hemiceluloses de madeira.

	Folhosa	Conífera
Metilglucuronoxilanas	80-90	5-15
Arabinometilglucuronoxilanas	0,1-1	15-30
Glucomananas	1-5	1-5
Galactoglucomananas	0,1-1	60-70
Arabinogalactanas	0,1-1	1-15
Outras galactanas	0,1-1	0,1-1
Pectinas	1-5	1-5

*Fonte: Ramos (2003)*

Rowell (2005) conceituou as hemiceluloses como polímeros amorfos constituídos de uma cadeia central à qual se somam cadeias laterais. Além de formar uma matriz onde as cadeias de celulose estão imersas, as hemiceluloses são componentes altamente higroscópicos e atraem moléculas de água para as paredes celulares.

As arabinanas, galactanas, arabinogalactanas, rhamnogalactans, etc, são considerados como substâncias pécticas de paredes celulares de plantas. Eles são uma mistura complexa de polissacáridos coloidais, mais abundantes em tecidos moles de algumas frutas, bem como em polpa de beterraba sacarina, mas menos frequente em tecidos de madeira (SPIRIDON ; POPA, 2008).

Afora o conhecido papel das hemiceluloses na microestrutura da madeira, tais constituintes vêm atraindo constante interesse durante a última década como matéria prima para bioetanol, biopolímeros, estabilizadores de emulsões e possíveis aplicações na área da saúde (WILLFÖR et al., 2008; XU et al., 2008; MIKKONEN et al., 2009; XU et al., 2014).

### c) Lignina

De acordo com Chakar e Ragauskas (2004) a lignina é um polímero amorfo tridimensional formado por unidades fenilpropano, essencialmente aromático na madeira, com arranjo altamente complexo e de elevado peso molecular. Esta macromolécula confere rigidez à parede da célula e age como um agente permanente de ligação entre as células, gerando uma estrutura resistente ao impacto, compressão e vergamento (ROWELL, 2005).

Toda lignina, independentemente da forma ou de onde são obtidas (madeira ou cultivos anuais), são sólidos amorfos com temperatura de transição vítrea variando entre 80 e 170°C, em função da estrutura e peso molecular específico (bem como distribuição do peso molecular). Obviamente, um grau mais elevado de grupos aromáticos, particularmente aqueles cujas ligações são inter-aromáticas, bem como um alto peso molecular tendem a aumentar a temperatura de transição vítrea da lignina (GANDINI ; BELGACEM, 2008).

Conforme Fengel e Wegener (2003), três elementos estruturais álcoois p-hidróxi-cinâmílicos precursores são encontrados na lignina: álcool p-coumaril, álcool coniferil e álcool sinapil (Figura 1.2). Por meio da variação desses elementos a lignina pode ser classificada entre siringil e guaiacil. As madeiras de angiospermas contêm dois deles, o álcool coniferil (50-75%) e o álcool sinapil (25-50%), e as gimnospermas têm em sua composição apenas o álcool coniferil. A polimerização do álcool coniferil produz ligninas guaiacil, enquanto que a polimerização dos alcoóis coumaril e sinapil produz as ligninas siringil-guaiacil das folhosas.

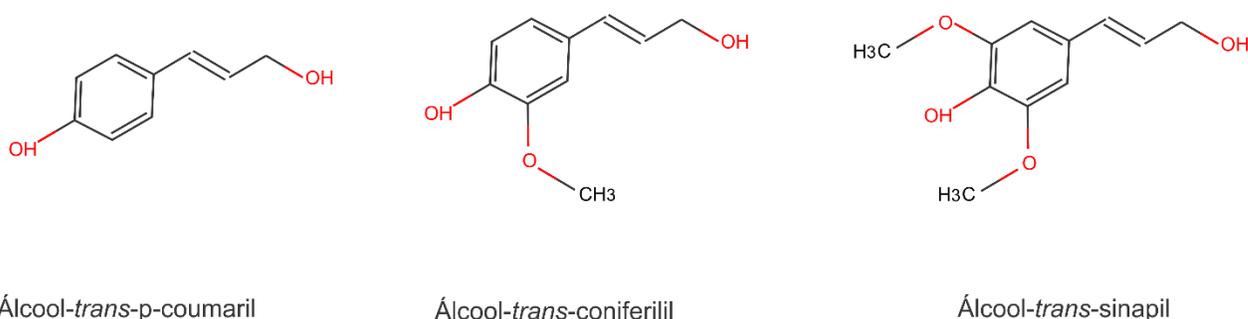


Figura 1.2 – Principais compostos básicos de estruturação da lignina.

As diversas possibilidades de variação para a lignina entre as diferentes espécies de plantas dão-se devido ao fenilpropano, que pode ser substituído nas posições  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  em inúmeras variações, unidas por ligações éter-carbono e carbono-carbono (WIENHAUS, 1992). Dessa forma uma estrutura simplista de lignina não pode ser descrita pela combinação de unidades monoméricas e por um ou poucos tipos de ligações, como no caso da celulose e das polioses, e as suas estruturas ainda são restritas a modelos.

A estrutura proposta por Nimz (1974) para a lignina de uma madeira de folhosa (ilustrada na Figura 1.3) consiste em 25 unidades de fenilpropano e tem composição  $C_9H_{7,16}O_{2,44}(OCH_3)_{1,36}$ . Essa estrutura foi formulada após muitos anos dedicados a construção de compostos modelos.

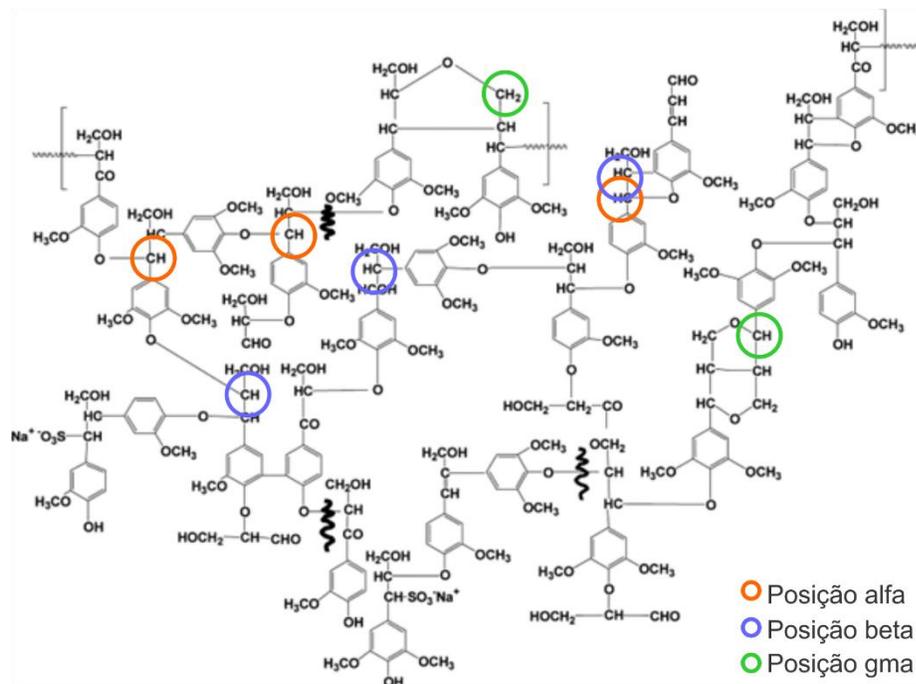


Figura 1.3 – Modelo de lignina proposto por Nimz (1974) para a madeira de *Fagus* (Beech).

#### d) Extrativos

Os extrativos englobam uma ampla gama de substâncias químicas radicalmente diferentes. Devido a esta gama, Sjöström (1993), ressaltou a necessidade de classificá-los por subgrupos, por exemplo, os terpenos, alifáticos, fenólicos, ácidos graxos, entre outros. Os extrativos contribuem com algumas propriedades da madeira, tais como cor, odor e resistência à deterioração (ROWELL, 2005).

A quantidade dessas substâncias pode variar muito, ou seja, ocorrem variações entre espécies, dentre de uma mesma espécie e entre posições na tora em relação à altura e diametral (SILVÉRIO, 2008). Essa quantificação de extrativos em madeiras de clima temperado pode variar entre 4 e 10% em relação ao peso seco de madeira, já para espécies tropicais podem aparecer valores elevados na ordem de 15% (POLETTTO et al., 2012). Madeiras de rápido crescimento, ou seja, eucaliptos apresentam baixos valores desses compostos (em torno de 1-3%), conforme relatado recentemente por Magalhães et al. (2012) e Cademartori et al. (2013b).

De maneira mais aprofundada pouco se sabe quanto a química dos extrativos de madeira e mais recentemente, com o desenvolvimento e incentivos em biorrefinaria,

diversos estudos vem sendo conduzidos referentes a caracterização química e possíveis aplicações destes compostos (ALMEIDA et al., 2013; CHENG et al., 2013; KIM et al., 2013).

Como constituintes acidentais da madeira, também existem as resinas e os taninos, originários principalmente de árvores de pinus e acácia, respectivamente. Segundo Silvestre e Gandini (2008), a resina, também conhecida como breu, é comumente designada ao resíduo não volátil, composto principalmente por ácidos graxos e resinosos (principalmente o alfa e beta terpeno), obtido a partir da hidro destilação da madeira de pinus ou então pela extração de indivíduos em pé.

Já os taninos são obtidos de diversas fontes, todavia, economicamente, a espécie *Acacia mearnsii* é a mais produtiva. O termo tanino é normalmente utilizado para designar duas classes de compostos de natureza essencialmente fenólica, ou seja, os taninos condensáveis (poliflavonoides) ou os hidrolisáveis (PIZZI, 2008).

#### 1.3.1.2 Parede celular e Microestrutura

A parede celular da madeira é constituída por diversas camadas: parede primária (P), parede secundária externa (S1), parede secundária média (S2) e parede secundária interna (S3), conforme a figura 1.4. Estas camadas são compostas por microfibrilas celulósicas orientadas no espaço de forma definida originando os ângulos microfibrilares, dependendo de cada camada (FENGEL ; WEGENER, 2003).

Segundo Sheng-Zuo et al. (2004), o ângulo da microfibrilia se correlaciona com algumas propriedades físicas e anatômicas da madeira como massa específica, teor de celulose, comprimento e diâmetro de fibras. Tecnicamente, é usualmente aplicado para a determinação da orientação das microfibrilas de celulose na camada S2 que torna-se a maior parte da espessura da parede celular, considerando-se a espessura da camada S2 como a que mais afeta as propriedades físicas da madeira (TABET ; AZIZ, 2013).

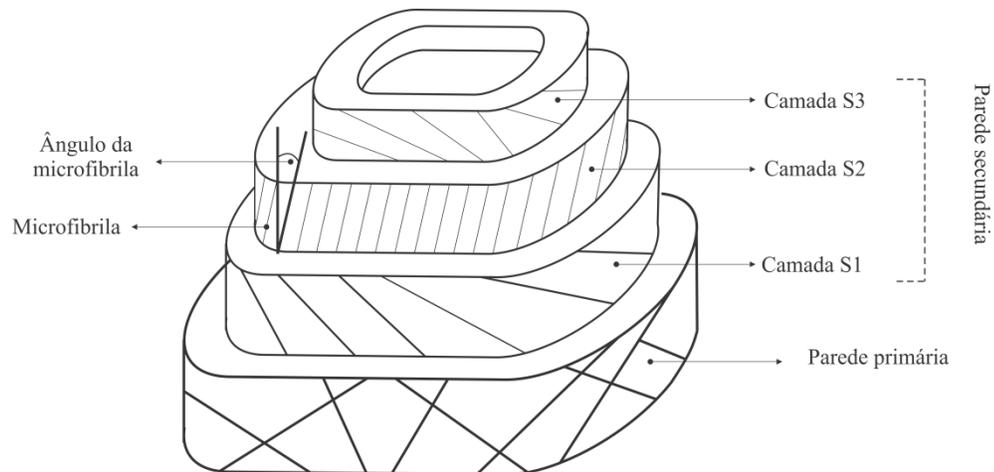


Figura 1.4 – Representação da parede celular.

Fonte: Autor.

A lamela média é localizada entre traqueídeos ou fibras, servindo como cimentante entre os elementos anatômicos e consiste essencialmente de lignina, podendo apresentar substâncias pécnicas, principalmente na sua formação (ROWELL, 2005). Para Fahlén (2005) esta camada pode apresentar 0,1  $\mu\text{m}$  nas regiões mais estreitas e 0,3 a 0,4  $\mu\text{m}$  nos cantos das células.

A parede externa (P) ou primária, pode conter de 5 a 10% de celulose e forte orientação das microfibrilas, além disso, essa camada apresenta espessura de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  em árvores vivas e contém hemicelulose, pectina e proteínas imersas numa matriz de lignina (ROWELL, 2005).

A camada S2 da parede secundária é a mais espessa e forma a porção principal da célula, com espessura de 1 a 5  $\mu\text{m}$  e 50% de celulose. Para Fengel e Wegener (2003) a absorção de água nesta camada acarretará em inchamento transversal se houver penetração da água nas cadeias.

As camadas S1 e S3 são mais delgadas, variando sua espessura em torno de 0,2  $\mu\text{m}$ . Nessas camadas o ângulo da microfibrilas varia muito, conforme a espécie florestal considerada, oscilando entre 50 e 90° (TABET ; AZIZ, 2013). Estas camadas contribuem para a estabilidade dimensional da madeira comprimindo a camada S2 e deste modo prevenindo o estufamento da lateral das fibras quando estas absorvem água.

De acordo com Rowell (2005) a microestrutura da madeira das coníferas é mais primitiva, ou seja, mais simples que as folhosas. Para Li (2011), as coníferas são constituídas quase que em sua totalidade por células tubulares, alongadas e afuniladas e fechadas na extremidade, tais células são os traqueídeos (Figura 1.5).

Estas células são bifuncionais, em que são responsáveis pelo transporte de nutrientes e água pelo tronco assim como propiciam o suporte mecânico necessário na estrutura da árvore (FENGEL ; WEGENER, 2003).

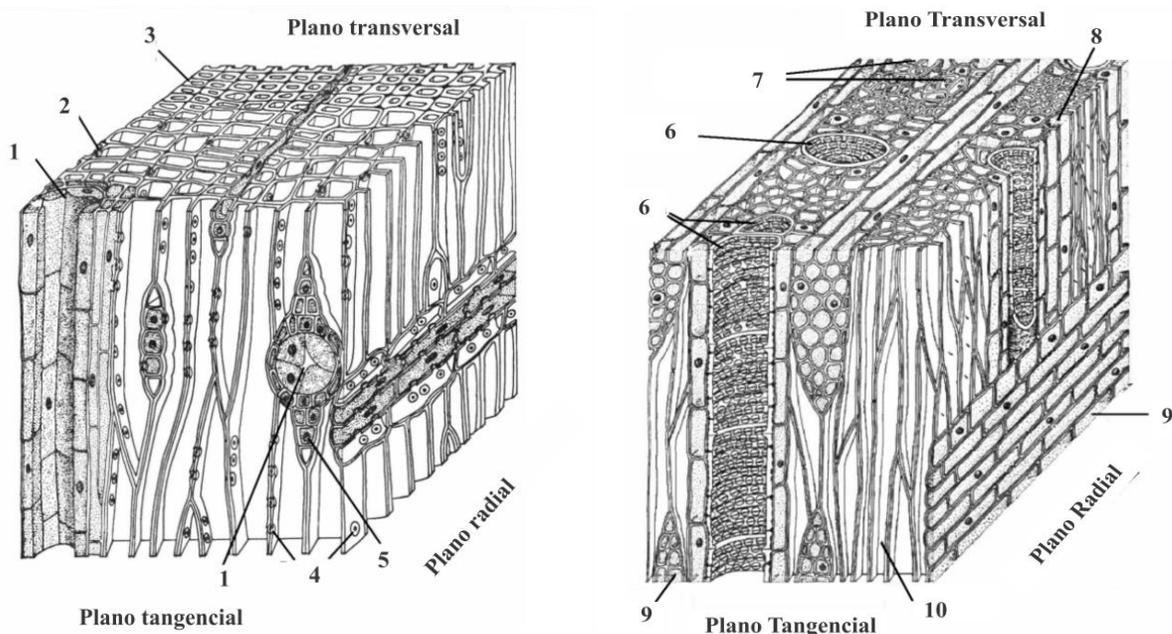


Figura 1.5 – Microestrutura da madeira de coníferas (1 = Canal resinífero; 2 = Traqueídeo de lenho inicial; 3 = Traqueídeo de lenho tardio; 4 = Pontuações; 5 = Raio; 6 = Vasos; 7 = Vasos em agregados; 8 = Parênquima axial; 9 = Raios e 10 = Fibras).

Fonte: Fengel e Wegener (2003).

Entre os traqueídeos podem existir, em pequenas porções, a presença de pequenas células retangulares de paredes finas, os parênquimas. Células transversais que compõem o raio e canais de resina também são encontrados (BURGER ; RICHTER, 1991; FENGEL ; WEGENER, 2003).

De acordo com Lessard et al. (2013), os traqueídeos chegam a apresentar até 2,5 mm de comprimento e em torno de 60  $\mu\text{m}$  de diâmetro, enquanto que as fibras de *Eucalyptus* sp. possuem comprimento menor em torno de 1,5 mm (KOJIMA et al., 2009).

Esses traqueídeos são denominados como fibras longas e são muito utilizados na confecção de papeis de alta resistência mecânica. Entre traqueídeos vizinhos, na direção vertical, formam-se estruturas semelhantes a válvulas que regulam a passagem de seiva bruta de uma célula a outra, tais estruturas são denominadas pontuações areoladas (BURGER ; RICHTER, 1991; SJÖSTRÖM, 1993).

A formação das pontuações está diretamente ligada com a permeabilidade da madeira das coníferas e a aspiração dessas pontuações pode dificultar o processo de secagem e do tratamento dessas madeiras (MAGALHÃES, 2003).

Para a madeira das folhosas as células apresentam funções específicas. Estruturalmente são mais complexas e apresentam maior diversidade de padrões e organização celular (BURGER ; RICHTER, 1991). Três tipos básicos de células são encontrados nesta categoria: aquelas que compõem os vasos, as fibras e as células do raio, que constituem o parênquima radial. As células dos vasos (0,2 - 0,5 mm de comprimento) e as fibras (1,0 - 2,0 mm de comprimento) são as encontradas em maior quantidade (ROWELL, 2005).

Metade da constituição celular da madeira das angiospermas pode ser constituída por vasos, em que esses elementos possuem funções de transporte de seiva bruta no alburno e de armazenamento de substâncias polimerizadas no cerne (FENGEL ; WEGENER, 2003). Os vasos comunicam-se entre si por meio de placas de perfuração, e estes elementos podem fazer conexões com outros elementos celulares por meio de pontuações.

As fibras são células longas com até 1,5mm de comprimento, seção transversal vazada e arredondada, paredes com espessura sistematicamente superior à dos vasos. Estas fibras são componentes fechados e não apresentam comunicação através das extremidades. Em algumas espécies chegam a totalizar 50% da madeira das angiospermas, sendo as principais responsáveis pela resistência mecânica da madeira (BURGER ; RICHTER, 1991).

Além destas características específicas das angiospermas a microestrutura dessa madeira ainda apresenta muito maior quantidade e tipos de parênquima do que as coníferas.

Nas folhosas o principal elemento celular responsável pelos processos de permeabilidade e tratabilidade da madeira é o vaso. Apesar da comunicação entre vasos ser obstruída por placas de perfuração, em muitos casos esses elementos e vazados grandes e ainda são finas e frágeis sendo facilmente rompidas (FENGEL ; WEGENER, 2003 ; ROWELL, 2005).

### 1.3.2 Compósitos polímero-madeira

#### 1.3.2.1 Conceitos e breve histórico

Compósito é qualquer combinação de dois ou mais materiais de qualquer forma para qualquer aplicação. O conceito básico para um compósito é de que, isoladamente tais materiais mantenham suas características, todavia ao serem unidos em um material suas características são totalmente modificadas ou parcialmente alteradas.

Tais materiais tiram vantagem das características benéficas de cada componente, e assim muitas vezes tendem a apresentar propriedades mais satisfatórias do que qualquer um dos materiais quando aplicados isoladamente (SATYANARAYANA et al., 2009; LI, 2011).

O progresso no campo da química de polímeros levou ao desenvolvimento de uma nova classe de produtos de madeira com propriedades biológicas, físicas e mecânicas substancialmente melhoradas (DING et al., 2008; FERABOLI, 2008; ANG et al., 2009; JARUSOMBUTI ; AYRILMIS, 2011; AYRILMIS et al., 2012; DEVI ; MAJI, 2012; FAN, 2012; HADI et al., 2013; KAYMAKCI et al., 2013; LI et al., 2013; MAMIŃSKI et al., 2013). A superioridade estética, o acabamento uniforme e a redução da manutenção de peças também fizeram com que o estudo destes materiais fossem aprofundados já há algum tempo.

Os compósitos polímero-madeira (WPC), conforme nomeados, podem ser qualquer combinação de polímero e madeira. Podem ser de matriz polimérica reforçada ou preenchida com partículas ou fibras de madeira (ASHORI ; NOURBAKHS, 2010; JARUSOMBUTI ; AYRILMIS, 2011; BINHUSSAIN ; EL-TONSY, 2013), ou podem ser peças sólidas de madeira preenchidas por um polímero sintetizado *in situ* a partir de monômeros

insaturadas impregnados nos poros da madeira (BAYSAL et al., 2007; ANG et al., 2009; DEVI ; MAJI, 2012; DING et al., 2013; ISLAM et al., 2013).

Os compósitos de matriz polimérica, ou seja, reforçados com partículas e fibras de madeira ou outro material lignocelulósico, são os mais desenvolvidos e são industrialmente produzidos por extrusão e moldagem (ASHORI ; NOURBAKHS, 2010; BUTYLINA et al., 2013), todavia a confecção destes materiais por prensagem a quente também é possível (JARUSOMBUTI ; AYRILMIS, 2011). A indústria destes compósitos vem experimentando rápido crescimento na América do Norte e Europa, e a importância comercial destes produtos ampliou esforços para a compreensão de suas propriedades estruturais (CHANG ; CHANG, 2006; SATYANARAYANA et al., 2009).

Entretanto, o foco do presente estudo foi direcionado à produção de compósitos polímero-madeira via polimerização *in situ* de monômeros impregnados em peças sólidas de madeira. Tal escolha foi realizada principalmente devido a carência de plantas industriais em que tal método é utilizado, o que mostra que as propriedades de tais materiais ainda precisam ser amplamente discutidas, bem como os processos de fabricação destes compósitos.

Para a produção de compósitos por polimerização *in situ*, o requisito essencial é que a matriz seja porosa, ou seja, apresente baixa massa específica e alta permeabilidade. Segundo Ding et al. (2008), uma estrutura de caráter altamente poroso facilita a impregnação dos monômeros e irá permanecer preenchida com uma substância sólida, plástica e bastante dura após a polimerização.

Esse processo utilizado para a confecção de compósitos polímero-madeira teve início por volta de 1940 em trabalhos de Stamm e Seborg (1936) e Stamm e Trakow (1947). Após esse período houve uma intensificação das pesquisas, o avanço foi grande e contribuições significativas foram expostas em 1958 por Kenega nos Estados Unidos e por Karpov na União Soviética (independentemente), todavia uma estagnação no desenvolvimento estendeu-se até 1970. Após esse período seguiu-se uma numerosa quantidade de trabalhos científicos nesse âmbito, até o presente momento (PHILLIPS et al., 1972; NOAH ; FOUJNET, 1988; IBRAHIM ; MOHD, 1990; COUTURIER et al., 1996; KOWALSKI et al., 2002; YILDIZ et al., 2005; DING et al., 2008; ISLAM et al., 2013; DING et al., 2013 e LI et al., 2013).

### 1.3.2.2 Processo de impregnação

A impregnação da madeira com monômeros pode ser realizada por imersão, vácuo ou vácuo-pressão. Kowalski et al. (2002) conduziram estudos a partir da impregnação por imersão de metil metacrilato na madeira de alburno de pinus, todavia observaram que o tempo para se obter cargas consideráveis de polímero era elevado. Mais recentemente Hazarika e Maji (2013) utilizaram imersão para a impregnação de uma conífera e 6h foram utilizadas em tal etapa.

Para madeiras altamente porosas, somente com a utilização de vácuo na impregnação podem ser obtidas boas cargas de polímero em tempos relativamente curtos (~4h), todavia ainda se dispense de demasiado tempo neste procedimento (YILDIZ et al. 2005; HADI et al. 2013).

Tradicionalmente, a impregnação do substrato é realizada por meio de sistemas que funcionam com vácuo e pressão, ilustrado na figura 1.6, (DING et al. 2008; ISLAM et al. 2012; LI et al. 2013), similarmente ao processo BETHELL de tratamento de madeira com sais, o qual de longe pode ser considerado o método mais rápido e eficiente (aproximadamente 1h de impregnação).

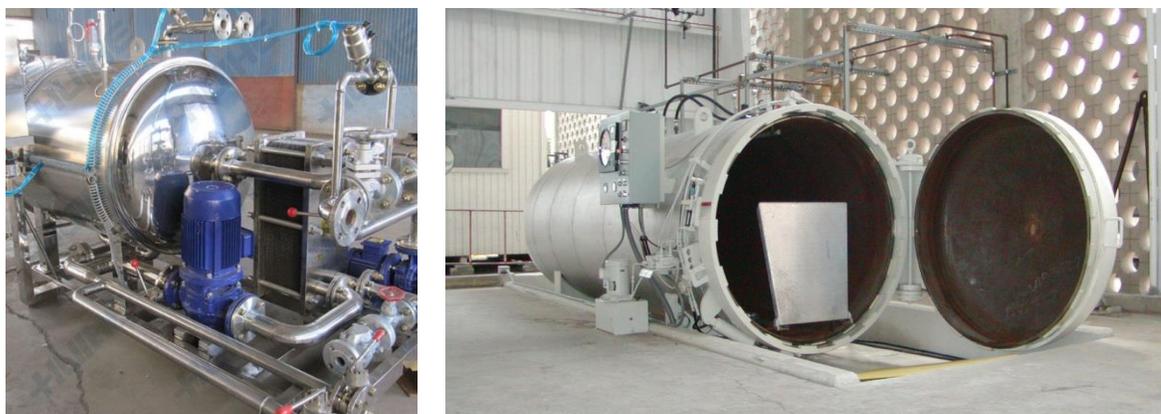


Figura 1.6 – Unidade industrial de tratamento de madeira pelo sistema vácuo-pressão (esquerda = unidade para pequenas peças, direita = para grandes peças).

*Fonte: website da AAC-Autoclave (China)*

Tal processo trata-se da inserção da madeira em um cilindro de tratamento e posterior aplicação de vácuo (podendo variar de 15 a 30 minutos) para a retirada do

excesso de ar do interior da madeira por meio da abertura dos poros. A seguir a solução impregnante é liberada para o interior do cilindro (por diferença de pressão) e ar ou algum gás inerte (N<sub>2</sub>) é injetado no sistema até que se obtenha entre 1,5 e 8 atm de pressão (MAGALHÃES ; SILVA, 2004; KOUBAA et al. 2012; DING et al. 2013). A variação nesses parâmetros de processo dependerão da porosidade da madeira, viscosidade do monômero ou carga de polímero requerida (MAGALHÃES ; SILVA, 2004 ; LI 2011).

O conteúdo de umidade presente nas amostras é outro fator inerente à impregnação. Devido à baixa, ou inexistente, solubilidade em água dos monômeros utilizados nestes tratamentos tornou-se como padrão a secagem das amostras antes da confecção dos compósitos (BAYSAL et al., 2007; DEVI ; MAJI, 2012; ISLAM et al., 2013; LI et al., 2013a).

### 1.3.2.3 Mecanismos de polimerização

No processo de confecção de polímeros existem dois grandes conceitos que são a polimerização por condensação e adição. Além destas, uma outra variação é a polimerização em emulsão, que segundo Chern (2006), é um processo heterogêneo na qual monômeros encontram-se dispersos numa fase contínua (normalmente água) e são polimerizados por radicais livres provenientes da decomposição de um iniciador solúvel ou parcialmente solúvel na fase contínua.

A polimerização por condensação envolve a formação de polímeros formados através de uma reação de condensação (Figura 1.7a), a partir de diferentes tipos de monômeros, bi ou tri funcionais, com eliminação de uma molécula pequena, geralmente a água, podendo ser também HCl.

Neste trabalho a reação de polimerização por adição (Figura 1.7b) é a mais importante e está será mais detalhada a seguir. Para Li (2011), o mecanismo de polimerização por adição é o ponto chave na produção de compósitos polímero-madeira, por meio de síntese *in situ* de monômeros nos poros da madeira.

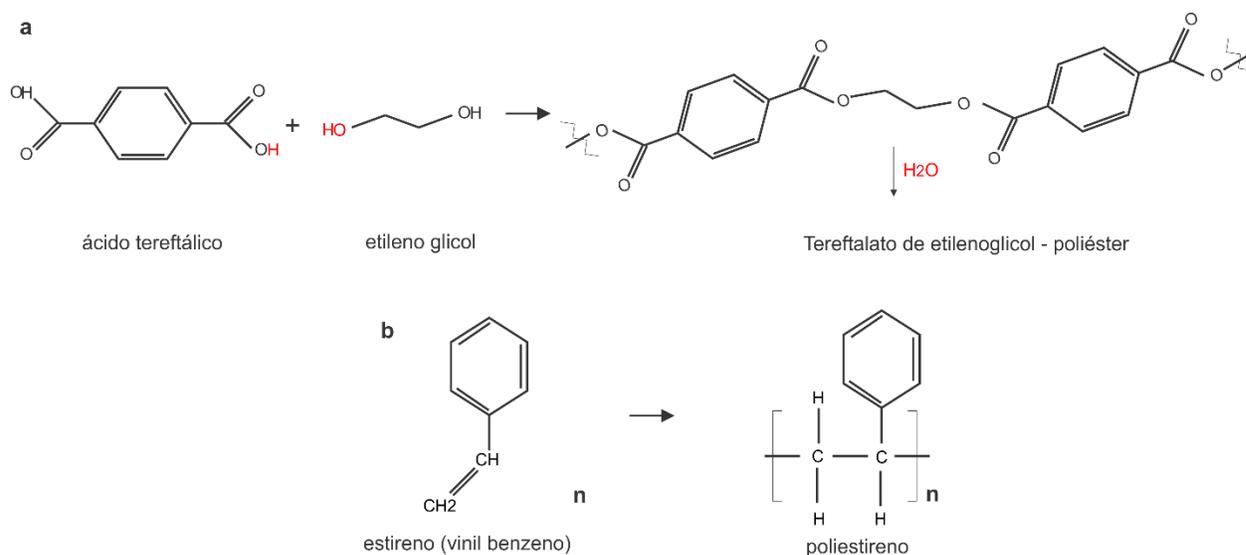


Figura 1.7 – Exemplificação da síntese de polímeros por condensação (a) e adição (b).

Fonte: Autor.

O processo de polimerização por adição, ou poliadição, é realizado com base no mecanismo de polimerização por radicais livres, através do qual um polímero é formado pela sucessiva adição de monômeros ligados por meio dos radicais livres da estrutura (MANINSKI, et al. 2013). Os radicais livres ( $R^*$ ) são normalmente gerados em duas situações: catalisadores termo sensíveis (DEVI ; MAJI, 2013; DING et al., 2013; ISLAM et al., 2013; LI et al., 2013b) ou por irradiação (HADI et al. 2013), no entanto, apesar de existir duas fontes diferentes, o mecanismos de polimerização é igual após a criação dos radicais livres, e podem ser divididos em três etapas (LI, 2011):



A primeira etapa envolvida na polimerização por adição é o rompimento das ligações duplas (originárias do radical vinil), abertura de anéis ou ligações iônicas. Após o início, ocorre a etapa de propagação da cadeia polimérica:



Uma vez que o processo de polimerização foi iniciado, a cadeia irá aumentar até que não haja mais monômero ou que os pontos reativos sejam eliminados. Durante essa síntese, o polímero passa a maior parte do tempo aumentando o tamanho da cadeia polimérica, em que o tamanho irá depender das condições adotadas durante a polimerização (% de iniciador, temperatura da catalise, tempo, etc.). No final do processo de polimerização via radicais livres o término da cadeia ocorre da seguinte forma:



Após essa etapa o resultado obtido é um polímero. A polimerização por radicais livres é um método de síntese fundamental para a obtenção de uma enorme variedade de diferentes materiais compósitos (LI 2011). Segundo Rudin e Choi (2013) a não especificidade de interações químicas de radicais livres tornou este procedimento o mais versátil meio de polimerização disponível e permite reações fáceis, sem a geração de produtos residuais durante a reação (água, HCl, etc.).

#### 1.3.2.4 Catálise

No processo de polimerização por adição, é necessário que haja uma força externa para que ocorra a liberação dos radicais livres necessários para a polimerização. Como discutido no item anterior, tal procedimento pode-se dar via duas fontes: radiação ou catalise térmica.

A radiação pode ser realizada por duas maneiras distintas: radiação gama ou por feixe de elétrons. A catalise térmica é mais utilizada e foi a escolhida para este estudo, sendo dessa forma a mais detalhada neste item.

De que se tem conhecimento, poucos estudos acerca da utilização de radiação gama para a confecção de compósitos polímero-madeira foram conduzidos (GUPTA et al., 2004; HADI et al., 2013). Nestes estudos os procedimentos avaliados foram principalmente as doses de radiação Co-60 e a intensidade de radiação (entre 10-30 kGy). Tal método baseia-se na geração de radicais livres provindos diretamente dos polímeros (holocelulose e lignina) da madeira, para que ocorra a polimerização (LI, 2011).

A utilização de feixe de elétrons de alta energia foi inicialmente utilizada com algum sucesso, todavia entrou em desuso e poucos trabalhos sobre compósitos polímero-madeira foram realizados neste sentido (TANG ; XU, 2004). Tal fato se deu principalmente porque era necessária presença de umidade na madeira para que ocorresse a polimerização, fato que vai de encontro quanto a escolha da maioria dos monômeros utilizados para este fim (insolúveis em água).

A utilização de catálise térmica é de longe a mais utilizada (MAGALHÃES ; DA SILVA, 2004; BAYSAL et al., 2007; DEVI ; MAJI, 2007; DING et al., 2008; ISLAM et al., 2011; DEVI ; MAJI, 2012; KOUBAA et al., 2012; LI et al., 2012; DEVI ; MAJI, 2013; DING et al., 2013; ISLAM et al., 2013), principalmente devido a questões de segurança, custo, legislação, e para a utilização de certos monômeros com ponto de ebulição baixo (St, MMA, NA, etc.). Neste procedimento os peróxidos e os catalisadores da série Vazo® destacam-se como as melhores opções para a geração de radicais, sendo equilibradamente utilizados.

Os catalisadores da família dos peróxidos serão os mais discutidos aqui visto o peróxido de benzoíla ter sido escolhido como iniciador nos compósitos polímero-madeira produzidos neste trabalho.

Segundo Li (2011) os peróxidos amplamente utilizados na polimerização de monômeros na madeira incluem o peróxido de dicumilo, hidroperóxido de t-butilo, metil-etil-cetona, peróxido de lauroíla, hidroperóxido de isopropilo, peróxido de ciclo-hexanona, peróxido de hidrogénio e peróxido de benzoíla (BPO). De acordo com o mesmo autor, cada um dos radicais gerados por estes peróxidos apresentam uma reatividade distinta, em que dentre eles o radical fenil é o mais reativo, em que tal fato levou o peróxido de benzoíla a ser o mais utilizado. O mecanismo de geração dos radicais livres por este composto é apresentado na figura 1.8.

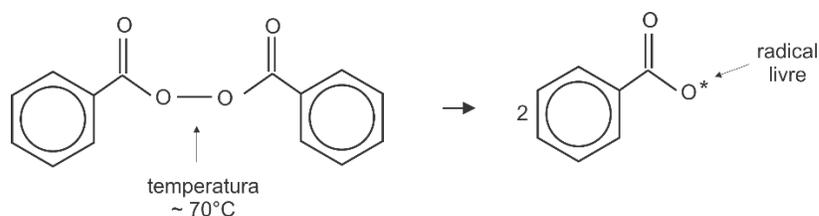


Figura 1.8 – Processo de decomposição térmica do PBO para o fornecimento de radicais livres.

Fonte: Autor.

### 1.3.2.5 Madeiras

Tecnicamente tanto madeira de folhosas como de coníferas pode ser utilizada para a confecção de compósitos polímero-madeira. A escolha da madeira é mais relacionada a disponibilidade local, e nesse âmbito os plantios comerciais de rápido crescimento se tornaram uma boa opção de matéria prima para a confecção de tais materiais compósitos.

O alburno tanto de folhosas como de coníferas recebe bem o tratamento, todavia o cerne de algumas madeiras não são tratáveis (LI, 2011). Tal impedimento dá-se principalmente em folhosas de baixa porosidade como os eucaliptos e nenhum estudo (não encontrado na literatura) foi conduzido com estas madeiras.

Em folhosas, os vasos fornecem maior fluxo longitudinal de fluidos, enquanto que coníferas apresentam pontuações aspiradas (MAGALHÃES, 2003) que dificultam a impregnação de resinosas (DING et al. 2008). Todavia Kowalski et al. (2002) já haviam mostrado que madeiras de coníferas apresentam boa tratabilidade em ambos planos anatômicos.

O maior empecilho na utilização de madeira de coníferas na produção de compósitos polímero-madeira está na quantidade de polímero necessário para que essas madeiras apresentem propriedades mínimas para poderem ser aplicadas.

Considerando esses fatores diversas espécies florestais do mundo vem servindo como fonte de madeira para a confecção destes compósitos. Entre elas destacam-se: jelutong (*Dyera costulata*), terbulan (*Endospermum diadenum*), batai (*Paraserianthes moluccana*), rubber (*Hevea brasiliensis*), pulai (*Alstonia pneumatophora*) poplar e seus híbridos (*Populus ussuriensis* Kom), jaboron (*Anthocephalus cadamba* Miq.), fig (*Ficus hispida*), caribbean pine (*Pinus caribaea hondurensis*), mahang (*Macaranga* spp.), Scots pine (*Pinus sylvestris* L.), sugar maple (*Acer saccharum* Marsh.), maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.), beech (*Fagus sylvatica* L) entre diversas outras (MAGALHÃES ; DA SILVA, 2004; STOLF ; LAHR, 2004; BAYSAL et al., 2007; ANG et al., 2009; DEVI ; MAJI, 2013; DING et al., 2013; ISLAM et al., 2013; MAMIŃSKI et al., 2013).

### 1.3.2.6 Monômeros

Indiscutivelmente a grande maioria dos monômeros utilizados na confecção de compósitos polímero-madeira são vinílicos. Os polímeros formados por estes monômeros apresentam propriedades desde a borracha até polímeros duros e quebradiços, dependendo do grupo (acrilato, benzeno, metacrilato, cianeto, etc.) ligado a cadeia principal de carbono (LI, 2011).

Os monômeros vinílicos são aqueles em que sua estrutura principal apresenta o esqueleto C=C. Uma grande diversidade destes compostos são conhecidos e novos vem sendo desenvolvidos (NAKABAYASHI ; MORI, 2013), no entanto relativamente poucos são utilizados para a confecção de compósitos de madeira. Dentre estes monômeros o estireno, metil metacrilato e acrilonitrila ganharam especial atenção e são amplamente aplicados em estudos de compósitos polímero-madeira (JOSHI et al., 2005; DEVI ; MAJI, 2013; DING et al., 2013; ISLAM et al., 2013; LI et al., 2013b). Além destes, o butil acrilato e butil metacrilato também vem ganhando campo no ramo de compósitos poliméricos de madeira (MAMIŃSKI et al., 2013).

A estrutura química dos monômeros supracitados são apresentadas na figura 1.9 para demonstração da presença do grupo vinílico, importante na polimerização por radicais livres.

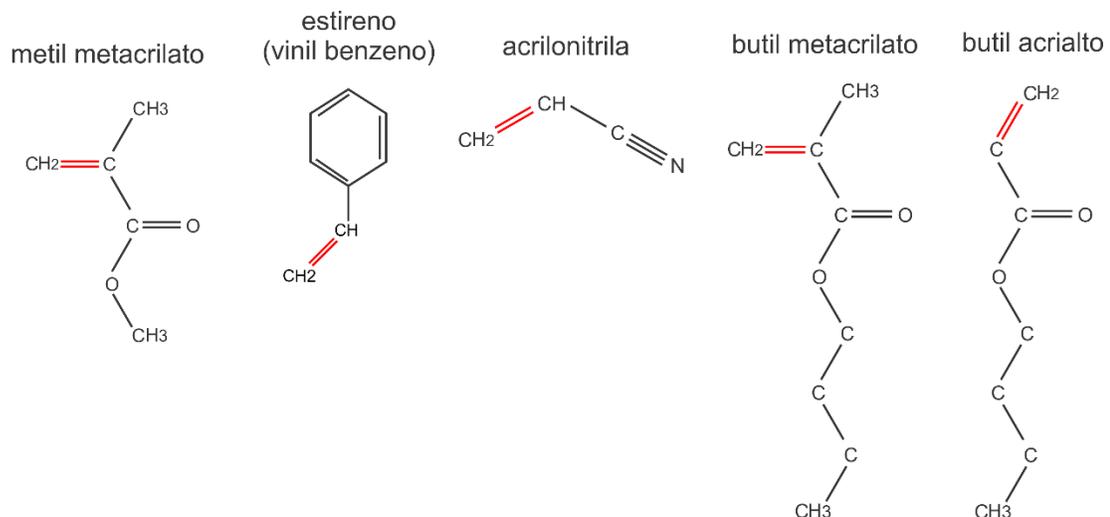


Figura 1.9 – Principais monômeros vinílicos utilizados em compósitos polímero-madeira confeccionados via polimerização *in situ*.

Fonte: Autor.

A estrutura não polar destes monômeros indica que o polímero formado após a síntese apresentará pouca ou nenhuma interação com as hidroxilas livres, altamente reativas, ligadas às moléculas de celulose. De maneira geral, de acordo com o evidenciado por diversos autores (BAYSAL et al., 2007; DING et al., 2008; DEVI ; MAJI, 2012; DING et al., 2013; LI et al., 2013b; MAMIŃSKI et al., 2013), a polimerização destes monômeros no interior da madeira, sem a utilização de agentes de ligação, acarreta num preenchimento dos capilares. Além disso estes monômeros contraem após a síntese, e assim espaços vazios entre o polímero e madeira são observados, devido à falta de afinidade entre estes materiais (LI et al. 2011; KOUBAA et al. 2012).

Mesmo com a falta de afinidade entre os polímeros vinílicos e a madeira, resultados significativos foram observados em compósitos poliméricos confeccionados com a utilização destes produtos. Os incrementos foram principalmente na dureza, flexão estática, propriedades físicas e biológicas (LI et al. 2012; DING et al. 2013).

Neste estudo utilizou-se o metil metacrilato como monômero vinílico base para a confecção dos compósitos polímero-madeira. Este é um dos monômeros mais baratos do mercado, devido principalmente à grande produção deste produto no mercado oriental (China, Singapura e Coreia do Sul), muito acessível e tem compatibilidade com outros diversos monômeros (STOLF ; LAHR, 2004; ZHANG et al., 2006a; ISLAM et al., 2013; LI et al., 2013a; LI et al., 2013b).

Segundo Li (2011), o MMA apresenta baixo ponto de ebulição (100°C), que pode resultar em volatilização de monômero durante a catálise térmica. O PMMA é resistente a hidrocarbonetos alifáticos, compostos ciclo alifáticos, gorduras e óleos, e também ácidos fracos e bases nas temperaturas até 60°C. Tem boa resistência ao intemperismo, é naturalmente incolor e translúcido com transmissão de luz acima de 90%. O índice de refração é de 1,49 e existem tipos que podem absorver completamente ou transmitir os raios UV, dependendo de aplicação de aditivos (WYPYCH, 2013).

Resumidamente, de acordo com Van Krevelen (2003) e Harper (2005), o PMMA apresenta dureza Rockwell M de 63-97, resistência a tração de 47-79 MPa, alongação até ruptura até 30%, módulo de elasticidade em tração de 2,2-3,8 GPa e em flexão de 3-3,5 GPa e resistência ao impacto (Izod) de aproximadamente 15 kJ.m<sup>-2</sup>. Tais propriedades irão variar de acordo com o procedimento adotado para a polimerização.

### 1.3.2.7 Aditivos

Além dos monômeros básicos utilizados na confecção de compósitos polímero-madeira, em muitos casos são utilizados aditivos. Segundo Rowell (2005) e Li (2011) os aditivos são elementos utilizados em pequenas quantidades para uma gama de fins, podendo ser agentes de reticulação e/ou ligação, promotores de difusão, biocidas, retardantes de fogo, pigmentos, entre outros.

Tais componentes são divididos em aditivos normais, os quais são utilizados para promover a polimerização ou incrementar de forma geral as propriedades do compósito e em aditivos específicos, que cumprem papéis funcionais no compósito.

Os agentes de reticulação são utilizados para criar um copolímero resultante em formato de redes 3D nos poros da madeira, o que tende a aumentar significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos. Na aplicação em compósitos polímero-madeira são incluídos o glicidil metacrilato (GMA), etileno glicol dimetacrilato (EGDMA), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA), 1,6-hexanediol diacrilato (HDDA), n-metilol acrilamida (NMA), divinil benzeno (DVB), hexametileno de diisocianato (HMDIC), ácido acrílico (AA), poliéster insaturado (UP), 1,3 dimetilol-4,5-dihidroxi-etilenourea (DMDHEU), entre outros (DEVI et al., 2004; ZHANG et al., 2006a; LI, 2011; LI et al., 2012; HAZARIKA ; MAJI, 2013; ISLAM et al., 2013; ZHANG et al., 2013).

Estes componentes podem apresentar grupos químicos (ex.: anel epóxi ou ácido carboxílico) que interagem ao mesmo tempo com as hidroxilas livres dos macro componentes da parede celular da madeira e ao polímero base (MMA, St, AN), tornando-se dessa maneira além de um agente reticulador um agente de ligação (promotor de difusão). Alguns exemplos da estrutura químicas destes agentes são apresentadas na figura 1.10.

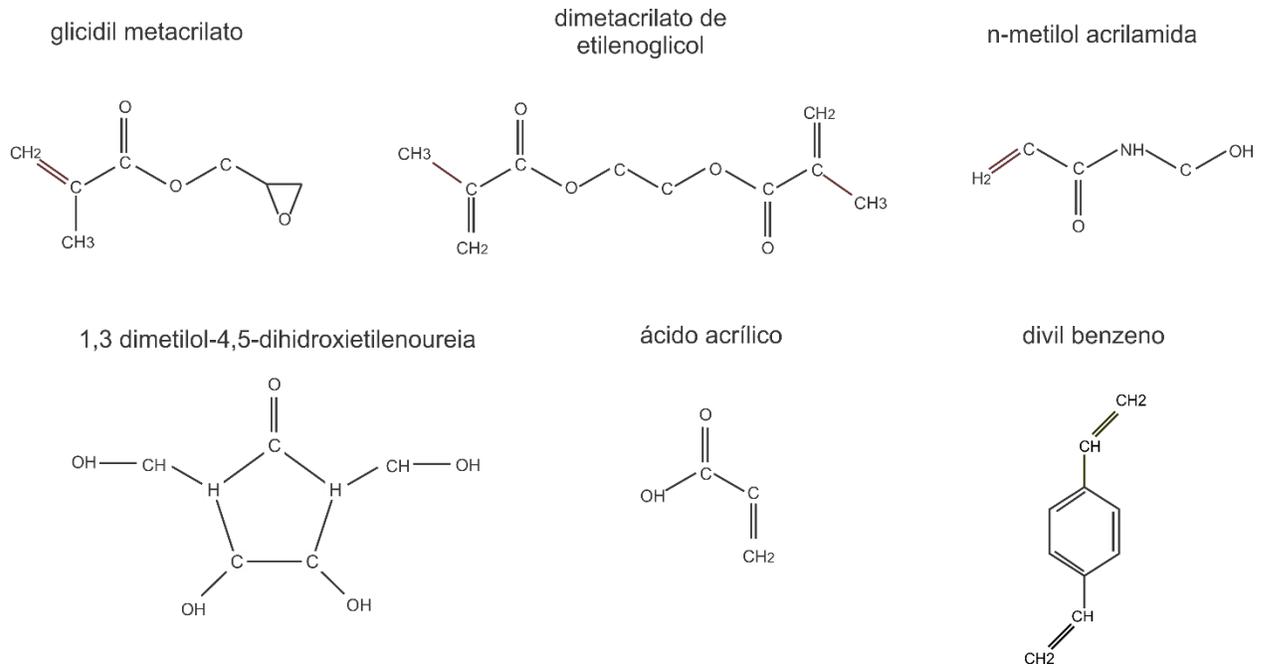


Figura 1.10 – Alguns compostos utilizados na função de reticuladores ou agentes de ligação em compósitos polímero-madeira.

Fonte: Autor.

Geralmente, 10% ou mais do agente de reticulação é necessário para se obter os melhores incrementos em propriedades mecânicas tais como dureza, resistência à abrasão, compressão e à flexão (LI, 2011). Além disso, melhorias nas propriedades físicas de absorção de água, estabilidade dimensional e molhabilidade superficial foram observadas após a inserção de agentes bifuncionais (reticulação e ligação) na formulação dos compósitos polímero-madeira (ISLAM et al., 2011; LI et al., 2011; LI et al., 2012; DEVI ; MAJI, 2013)

É muito comum ocorrer confusão ao diferenciar os agentes de reticulação dos promotores de difusão (ou agentes de ligação). Tal fato ocorre principalmente porque alguns monômeros, como o GMA, cumprem os dois papéis, ou seja, ele atua ao mesmo tempo criando a reticulação da cadeia polimérica e a graftização do copolímero na parede celular da madeira, devido a interação química do anel epóxi presente em sua estrutura com as hidroxilas livres da madeira. Devido a esse fato, o GMA é um dos monômeros mais utilizados como aditivo em compósitos polímero-madeira (LI et al., 2011; LI et al., 2012; DEVI ; MAJI, 2013).

Já os promotores de difusão, ou agentes de ligação, são utilizados especificadamente para servir de ponte entre um monômero pouco polar e a parede celular da madeira. Geralmente esta ligação ocorre por um ou mais dos seguintes mecanismos: ligações covalentes, emaranhamento da cadeia polimérica ou ligações secundárias, como as ligações de hidrogênio (LI, 2011).

Tais componentes são divididos em orgânicos, inorgânicos e orgânico-inorgânico. Os orgânicos incluem os isocianatos, anidridos, acrilatos, epóxidos, ácidos orgânicos, tais como o glicidil metacrilato (GMA), alil glicidil éter (AGE), hidroxietil metacrilato (HEMA), anidrido maleico (MA), e outros (DEVI et al., 2004; ZHANG et al., 2006b; LI, 2011; LI et al., 2011). Os agentes inorgânicos, tratam-se de sistemas sol-gel com compostos de silício, e atuam alterando a polaridade da superfície da madeira, todavia pouco se sabe sobre estes componentes (MAI ; MILITZ, 2004).

Com o tempo uma combinação destes dois grupos foi realizada e surgiram os compostos organo-silicatos, que apresentam um radical orgânico e compostos de silício altamente reativos, como o viniltrimetóxi silano (BENGTSSON et al., 2007) e o viniltricloro silano (DEVI ; MAJI, 2013) utilizados em pequenas quantidades na confecção de compósitos polímero-madeira.

Por outro lado, dentre os aditivos específicos, os compostos de boro foram utilizados Baysal et al. (2007) para aumentar a resistência ao apodrecimento de compósitos polímero-madeira. Tais autores puderam diminuir a lixiviação destes componentes (causada pelo intemperismo) a partir da impregnação e polimerização *in situ* de St + MMA, conferindo assim um controle prolongado na liberação de tal biocida.

Outra utilização de aditivos em compósitos polímero-madeira foi realizada por Trey et al. (2012). Tais autores utilizaram-se de polianilina para confeccionar compósitos de madeira semi-condutores, e concluíram que apesar dos resultados terem sido parciais o método mostrou-se promissor.

Além destes, a nanoargila foi utilizada por Devi e Maji (2013) em compósitos confeccionados por polimerização *in situ*. Em tal estudo, observou-se incremento na estabilidade térmica e na resistência ao fogo dos compósitos em que a nanoargila foi adicionada, todavia segundo os autores novos estudos serão conduzidos para avaliar outras propriedades.

De maneira geral a possibilidade de inserir novas propriedades em compósitos polímero-madeira por meio da aplicação de aditivos é imensa, todavia essa é uma área pouco explorada e estima-se que nos próximos anos as pesquisas em compósitos de madeira sejam direcionados para esse ramo.

### 1.3.2.8 Aplicações

A potencialidade das aplicações dos compósitos polímero-madeira é imensa, tais materiais podem ser utilizados na engenharia de construção, bélica, objetos artísticos, utensílios domésticos e como material para design (Figura 1.11).

Uma quantidade de outros processos de modificação da madeira saíram dos laboratórios e transformaram-se em produtos comerciais, principalmente em países nórdicos (Finlândia, Suécia e Noruega), norte-americanos (Canadá e EUA), em outros países como França e Alemanha, além da Nova Zelândia. Os exemplos incluem a acetilação (TitanWood Ltd com a marca Accoya®), furfurilação (Kebony ASA, marca Kebony®), termorreificação (Thermowood®) e endurecimento da madeira por polimerização *in situ* (Indurite PLC, marca Indurite™, EverTech LLC, marca Alowood, Kurawood PLC, marca VecoWood® e Fibre7 Ltd, marca Lignia™).



Figura 1.11 – Possíveis aplicações para os compósitos polímero-madeira confeccionados por polimerização *in situ*.

Fonte: Autor.

Os compósitos polímero-madeira vêm sendo mais reconhecidos como material versátil e a tendência é que novas marcas em outros países comecem a aparecer. Além disso, Rowell (2005), afirmou que pisos de madeira, lâminas externas, rodapés e outros materiais para aplicação no solo, seriram o grande consumidor de compósitos polímero-madeira. Entretanto, entre 2005-2013 muito evoluiu-se, mas ainda assim não são encontrados pisos comerciais com esta tecnologia, evidenciando que as pesquisas na área ainda estão em pleno desenvolvimento.

## 2 TRATABILIDADE DAS MADEIRAS DE *Schizolobium parahyba* E *Pinus taeda* POR POLIMERIZAÇÃO *IN SITU* DE MONÔMEROS METACRILATOS

### 2.1 Introdução

A madeira por ser um material natural, renovável e de fácil acesso tem sido utilizada para a construção, ferramentas, móveis e meio artístico por milhares de anos devido a sua estrutura porosa única, características estéticas e a seu alto índice de mérito, ou seja, sua elevada razão resistência/massa específica. No entanto, devido as rigorosas legislações ambientais e a escassez de recursos florestais nativos para fornecimento de madeira de alta qualidade, as florestas de rápido crescimento tornaram-se uma fonte alternativa de madeira, principalmente em países de clima quente e úmido.

Nesse sentido, as espécies florestais do gênero *Pinus* vem sendo plantadas no Brasil há mais de um século. A partir de meados de 1960, por meio de incentivos fiscais do governo, intensificou-se as plantações de árvores de *Pinus elliotti* e *Pinus taeda* e extensas áreas florestadas surgiram principalmente na Região Sul e Sudeste do país, todavia tem-se o conhecimento de plantios de *P. caribea*, *P. oocarpa*, *P. maximinoi*, *P. patula*, *P. palustres*, entre outros trazidos por imigrantes europeus antes dos anos 60 (SHIMIZU, 2008). De acordo com o anuário estatístico de 2012 da Associação Brasileira dos Produtores de Florestas Plantadas (ABRAF) a quantidade de metros cúbicos produzidos anualmente de madeira de pinus é 1.628.961 (produtividade média 35,9 m<sup>3</sup>/ha.ano), correspondendo a 25.2% do total de madeira produzida no país. Essa grande fatia da produção florestal brasileira é destinada principalmente a produção de polpa celulósica, carvão vegetal, compensados e madeira serrada de baixo valor agregado (SHIMIZU, 2008; ABRAF, 2012).

Já o guapuruvu (*Schizolobium parahybum* Blake) é uma espécie florestal tropical nativa do Brasil, apresenta ocorrência natural da Bahia ao Rio Grande do Sul e quando em condições ambientais e de cultivo adequados é uma das espécies de mais rápido crescimento nas regiões Sul e Sudeste do Brasil, apresentando, também, forma retilínea. O potencial da espécie é evidenciado pela alta produtividade volumétrica de 45 m<sup>3</sup>/ha.ano aos 10 anos, todavia ainda assim plantios comerciais de guapuruvu são escassos. A

madeira de guapuruvu é atualmente utilizada em movelaria, miolo para painéis compensados, caixotaria leve, forros, palitos, devido principalmente à sua fácil trabalhabilidade (BORTOLETTO ; LEANDRO, 2003; CARVALHO, 2005).

Em termos de qualidade da madeira essas espécies (guapuruvu e pinus), e tratando-se de sua forma estrutural, deixa a desejar quando o assunto é resistência mecânica, estabilidade dimensional e resistência a fungos, o que acaba por direcionar esse material a aplicações de menor valor. Entretanto, algumas das características consideradas como desvantagens para aplicações estruturais, tais como baixa massa específica e alta permeabilidade, podem facilmente ser utilizadas a favor da industrialização destas espécies, tornando fácil, por exemplo, os processos de secagem e tratamento por meio da impregnação com produtos químicos (DING et al., 2008; LI, 2011).

Devido a estrutura de caráter altamente poroso dessas madeiras, tem-se a impregnação de monômeros seguido de polimerização *in situ* como meio de tratamento facilmente aplicável. Esse tipo de tratamento iniciou por volta de 1940 em trabalhos de Stamm e Seborg (1936) e Stamm e Trakow (1947), passando por um período de estagnação entre 1950-1970, seguido de um numeroso aumento da produção científica nesse âmbito, intensivamente discutida até o presente momento (PHILLIPS et al., 1972; NOAH ; FOUJNET, 1988; IBRAHIM ; ABDUL RAZAK, 1991; COUTURIER et al., 1996; KOWALSKI et al., 2002; YILDIZ et al., 2005; DING et al., 2008; DING et al., 2013; ISLAM et al., 2013; LI et al., 2013b).

Afora à estrutura da madeira, são muitos os fatores inerentes à tratabilidade de peças por este método. O tamanho ou peso molecular, a viscosidade da solução impregnante, a escolha da temperatura para a polimerização e a polaridade das moléculas impregnadas são importantes fatores para o tratamento da madeira por esta técnica (MAGALHÃES ; DA SILVA, 2004). Além disso, o máximo incremento nas propriedades da madeira pode ser obtido ao variar-se os parâmetros de processo, tais como a utilização de vácuo e/ou pressão para a impregnação, tempo de tratamento, concentração do monômero e quantidade de agente de ligação utilizado (DEVI ; MAJI, 2012). Somando-se a estes parâmetros, a quantidade e o tipo de catalisador utilizado

para a polimerização apresenta influência significativa nos resultados obtidos no tratamento da madeira (MAMIŃSKI et al., 2013).

Dessa forma, com base no conhecimento previamente introduzido, o presente capítulo tem por objetivo avaliar a tratabilidade da madeira de *Pinus taeda* e Guapuruvu para a confecção de compósitos via impregnação seguido de polimerização *in situ* de metil metacrilato (MMA) com a utilização de glicidil metacrilato (GMA) e ácido metacrílico (MAA) como agentes de ligação.

## 2.2 Material e Métodos

### 2.2.1 Materiais

Para avaliar a aplicabilidade do tratamento em madeiras de diferentes estruturas anatômicas utilizou-se madeiras de *Pinus taeda* L., denominada no presente trabalho somente como Pinus, e *Schizolobium parahyba* Vell. S.F. Blake, conhecida na Região Sul como Guapuruvu.

A madeira de Pinus foi concedida pela empresa Madarco S.A., da cidade de Pelotas – RS (Brasil), em forma de blocos centrais com medula inclusa e dimensões de 25 x 25 x 270 cm<sup>3</sup> (largura, espessura e comprimento).

Já a madeira de guapuruvu foi cedida pelo Laboratório de Produtos Florestais da Universidade Federal de Santa Maria (LPF-UFSM), da cidade de Santa Maria – RS (Brasil). O material foi selecionado de plantios experimentais da universidade de acordo com os procedimentos da *American Society for Testing and Materials* (ASTM D – 5536, 1995) e foi entregue em forma de pranchas centrais de 8 x 50 x 200 cm<sup>3</sup> (espessura, largura e comprimento), com a medula inclusa ao centro e bem orientada no sentido longitudinal.

Os monômeros utilizados no presente estudo foram o metil metacrilato (MMA), glicidil metacrilato (GMA) e o ácido metacrílico (MAA). Os monômeros foram fornecidos pela Sigma Aldrich e utilizados no tratamento como recebidos pela empresa.

Para a catálise térmica da polimerização utilizou-se o peróxido de benzoíla (PBO) fornecido pela Vetec Química Fina LTDA. O catalisador foi escolhido com base em

estudos anteriores (NOAH ; FOUJNET, 1988; STOLF ; LAHR, 2004; YILDIZ et al., 2005; BAYSAL et al., 2007; ANG et al., 2009; ZHANG et al., 2013) onde foi indicado como um iniciador satisfatório para polimerizações por meios térmicos, se decompondo na faixa de 70°C.

As características físico-químicas dos monômeros e catalisador utilizados para este trabalho são apresentadas na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Especificações técnicas dos produtos químicos utilizados.

Especificação	MMA	GMA	MAA	PBO
Pureza	>98,5%	97%	99%	97%
Formula	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
Peso molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	100,12	142,15	86,09	242,21
Aparência	Líquido incolor	Líquido incolor	Líquido claro	Granulado
Ponto de fusão (°C)	-48	-41,5	12 - 16	103 – 105
Ponto de ebulição (°C)	100	189	163	*
Massa específica relativa (g.cm <sup>-3</sup> a 25 °C)	0,936	1,042	1,015	1,334
Solubilidade em água (g.l <sup>-1</sup> )	15	**	**	**

\* indisponível no formulário técnico do produto

\*\* insolúvel

Fonte: website Sigma Aldrich

### 2.2.2 Confeção dos corpos de prova

Os blocos centrais de Pinus e os pranchas de Guapuruvu foram dispostos em local coberto e arejado por um período de 2 meses aproximadamente para a diminuição do elevado teor de umidade inicial da madeira. Após esse procedimento o material foi enviado a uma marcenaria particular para a confecção dos corpos de prova, conforme a figura 2.1.

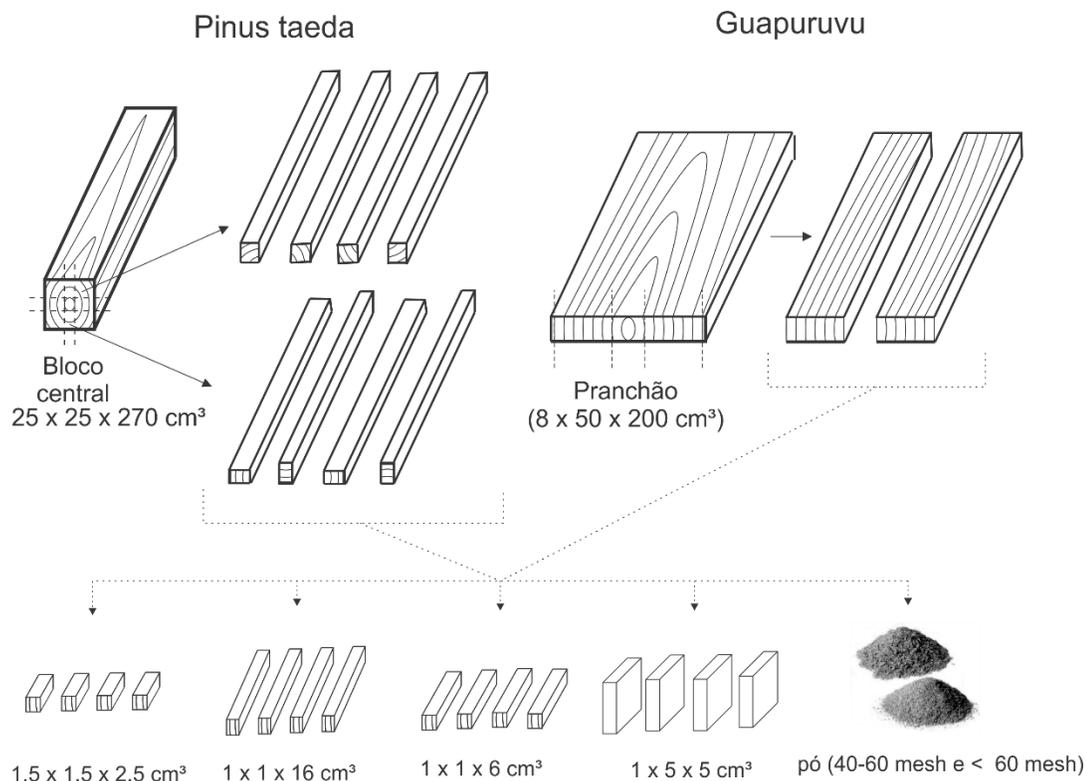


Figura 2.1 – Confeção dos corpos de prova para os tratamentos de polimerização *in situ*.

Os corpos de prova de 1,5 x 1,5 x 2,5 cm<sup>3</sup> foram utilizados para os testes de tratabilidade (Retenções e taxa de conversão, carga de polímero, lixiviação em água, variação da permanente do volume e massa específica, microscopia eletrônica de varredura) e de cunho físico (teor de equilíbrio higroscópico, absorção e taxa de absorção de água, ASE, WRE e ângulo de contato). Os corpos de prova de 1 x 1 x 16 cm<sup>3</sup> foram confeccionados para o teste de flexão estática e foram utilizados para o cálculo da fragilidade na fratura, enquanto que os corpos de prova de 1 x 1 x 6 cm<sup>3</sup> foram utilizados para o ensaio de dureza Shore D.

Os corpos de prova de 1 x 5 x 5 cm<sup>3</sup> foram utilizados para avaliar a colorimetria (CIELab, UV-Vis e brilho especular). Por último, após os ensaios mecânicos, os corpos de prova dos compósitos e seus respectivos controles foram moídos em moinho de facas tipo Willey e peneirados para a realização dos ensaios de quantificação química (dos controles), ATR-IR, TGA e DSC.

Independente do ensaio, todos corpos de prova apresentaram isenção de defeitos e suas dimensões foram determinadas conforme normativas ou procedimentos adotados

em artigos científicos atuais, os quais serão informados nos itens detalhados para cada ensaio. Para os ensaios físicos e mecânicos tomou-se o cuidado de manter a orientação dos planos anatômicos nos corpos de prova.

### 2.2.3 Caracterização química das madeiras

As madeiras utilizadas como matéria prima na confecção dos compósitos polímero-madeira foram caracterizadas quanto a sua constituição química. Para isso a madeira foi previamente seca ao ar, moída em moinho de facas (tipo Willey) e peneirada para granulometria de 40 mesh, conforme os procedimentos de preparo de amostra da Tappi (T 257 cm-12). O teor de umidade das madeiras foi calculado previamente às análises químicas (TAPPI T264 cm-97).

Para a caracterização química foi realizado a quantificação, em triplicata, dos extrativos solúveis em etanol:tolueno (adaptada da TAPPI T204 cm-97), lignina Klason (TAPPI T222 om-98), holocelulose (WISE et al., 1946),  $\alpha$ -celulose e hemicelulose (ROWELL, 1983), solubilidade em água quente (TAPPI T207 cm-99) e em  $\text{NaOH}_{1\%}$  (TAPPI T212 om-02), bem como o teor de cinzas (TAPPI T211 om-93).

### 2.2.4 Confecção dos compósitos

Para os tratamentos, os corpos de prova foram secos em estufa elétrica a  $90\pm 2^\circ\text{C}$  até massa constante (aproximadamente dois dias). Após a secagem, os corpos de prova foram inseridos em um dessecador com sílica gel para manter a madeira seca enquanto esfriam.

Durante o resfriamento dos corpos de prova a solução de monômeros foi preparada de acordo com as formulações propostas na tabela 2.2. Neste procedimento o catalisador foi adicionado na proporção de 1,5% em massa e foi homogeneizado na solução de monômeros por meio de um agitador magnético.

Tabela 2.2 – Delineamento experimental dos tratamentos para cada espécie.

Tratamento	Especificação do compósito
1	Madeira (controle)
2	Madeira + MMA + 1,5% PBO
3	Madeira + MMA:GMA (2:1) + 1,5% PBO
4	Madeira + MMA:GMA (3:1) + 1,5% PBO
5	Madeira + MMA:MAA (2:1) + 1,5% PBO
6	Madeira + MMA:MAA (3:1) + 1,5% PBO

MMA = metil metacrilato; GMA = glicidil metacrilato; MAA = ácido metacrílico; PBO = Peroxido de benzoíla

Para a impregnação, os corpos de prova foram inseridos em uma autoclave laboratorial (Figura 2.2), confeccionada para este trabalho, e aplicou-se vácuo inicial de 600 mmHg durante 30 minutos para a abertura dos poros da madeira e retirada de ar do interior dos corpos de prova. Em seguida, ainda sob vácuo, a solução impregnante foi liberada para o interior da autoclave por diferença de pressão e a autoclave foi pressurizada, por meio de injeção de ar, a uma pressão de 6 atm pelo período de 1h.

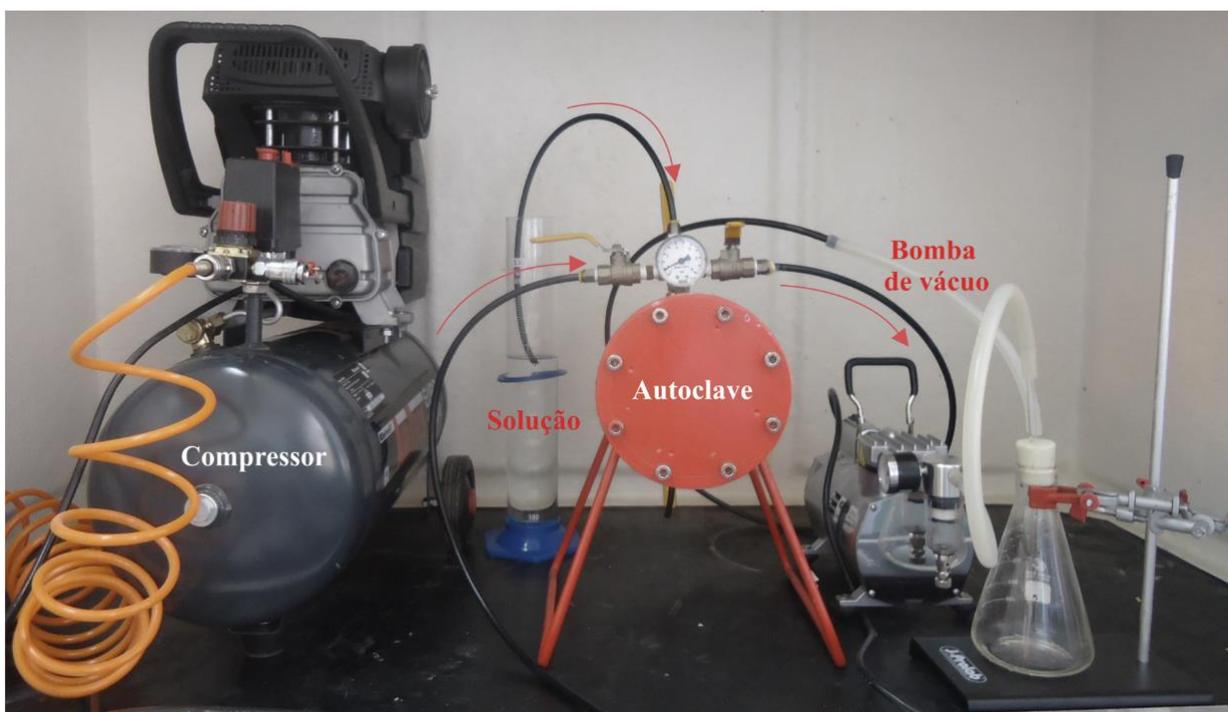


Figura 2.2 – Autoclave utilizada no processo de impregnação.

Para o procedimento de polimerização os corpos de prova foram envoltos em papel alumínio e inseridos em uma estufa elétrica a  $90\pm 2^\circ\text{C}$  onde permaneceram por 10h nessa mesma temperatura.

Após a polimerização, os corpos de prova foram retirados do alumínio e permaneceram mais 24h na mesma temperatura para a eliminação de material não reativo. Em seguida a massa dos corpos de prova foi mensurada e o material foi enviado para estabilização do teor de umidade em câmara climática sob condições ambientais controladas ( $20^\circ\text{C}$  de temperatura e 65% de umidade relativa do ar), onde permaneceram até o início das avaliações.

### 2.2.5 Retenções e taxa de conversão

Para Magalhães e Silva (2004) a tratabilidade de madeiras pelo método de polimerização *in situ*, pode ser avaliada por meio dos parâmetros de retenção de solução de monômeros ( $R_M$ ) e retenção de sólidos polimerizados ( $R_S$ ), que são calculados por meio das equações 2.1 e 2.2.

$$R_M = \frac{m_i - m_0}{V} \quad (2.1)$$

$$R_S = \frac{m_p - m_0}{V} \quad (2.2)$$

Além dos parâmetros supracitados, Li et al. (2011) utilizaram-se de uma equação matemática para calcular a taxa de conversão de monômeros em polímeros para tratamentos de madeira pela mesma técnica do presente estudo. Assim, no presente estudo utilizou-se tal equação, anteriormente reportada na literatura, como parâmetro de tratabilidade da madeira (Equação 2.3)

$$\%C = \frac{m_p - m_0}{m_i - m_0} * 100 \quad (2.3)$$

em que:  $m_p$  = massa da madeira após a polimerização (g);  $m_i$  = massa de madeira após a impregnação (g);  $m_0$  = massa de madeira antes da impregnação (g);  $V$  = volume do corpo de prova antes de impregnação ( $\text{cm}^3$ ).

#### 2.2.6 Carga de polímero (%CP)

A carga de polímero nada mais é que a fração mássica de polímero em relação a massa inicial de madeira. Este parâmetro está associado à alterações em praticamente todas propriedades dos compósitos confeccionados. O %CP foi calculado pela equação 2.4.

$$\%CP = \frac{m_p - m_0}{m_0} * 100 \quad (2.4)$$

em que:  $m_p$  = massa do corpo de prova depois do tratamento;  $m_0$  = massa do corpo de prova antes do tratamento.

#### 2.2.7 Lixiviação em água

Para avaliar a qualidade do tratamento por polimerização *in situ* tornou-se necessário quantificar a lixiviação de polímeros e materiais solúveis em água do compósito para o meio, quando submetido à condições drásticas de umidade. Para tanto utilizou-se quatro ciclos de imersão em água destilada, em que cada ciclo contou com: secagem inicial ( $103 \pm 2^\circ\text{C}$  até massa constante), quatro dias de imersão e secagem ao final do período.

Corpos de prova de madeira sem tratamento foram utilizados para avaliar isoladamente o teor de materiais solúveis em água (nas condições proposta para o ensaio) e assim estimar com maior precisão a lixiviação apenas dos polímeros. Para essas quantificações utilizou-se a equação 2.6, descrita a seguir.

$$\%L = \frac{m_p - m_l}{m_l} * 100 \quad (2.6)$$

em que:  $m_l$  = massa do compósito após a lixiviação.

### 2.2.8 Variação da permanente do volume (%V<sub>PV</sub>) e da massa específica (%V<sub>ME</sub>)

A variação permanente no volume dos corpos de prova causada pelo tratamento de polimerização *in situ* foi calculada pela diferença percentual entre o volume antes e após os tratamentos (Equação 2.7). Para essa avaliação utilizou-se o método estereométrico para obter o volume dos corpos de prova nos dois momentos.

$$\%V_{PV} = \frac{V_{nt}-V_t}{V_{nt}} * 100 \quad (2.7)$$

em que: V= volume; t= madeira tratada (compósito); nt= madeira não tratada.

Devido a carga de polímero (%CP) e a variação permanente do volume (%V<sub>PV</sub>) a massa específica dos compósitos foi alterada. Para quantificar essa alteração utilizou-se um percentual de variação de massa específica (%V<sub>ME</sub>), expresso pela equação 2.8, obtido por meio do cálculo da massa específica aparente a 0% antes e após os tratamentos.

$$\%V_D = \frac{D_{nt}-D_t}{D_{nt}} * 100 \quad \text{Em que: } D = \frac{m_{0\%}}{V_{0\%}} \quad (2.8)$$

em que:  $m_{0\%}$  = massa a 0% de umidade;  $V_{0\%}$  = volume a 0% de umidade

Para a obtenção da massa seca, os corpos de prova foram colocados em estufa a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  até massa constante e sua massa foi mensurada com uma balança analítica digital (0,0000 g de precisão). Já o volume foi obtido por estereometria com a utilização de um paquímetro digital (0,00 mm de precisão).

### 2.2.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A interação entre os polímeros e a microestrutura da madeira foi avaliada por meio de imagens microscópicas obtidas no plano anatômico transversal. Para isso, a superfície das amostras foram preparadas com um micrótomo de deslizamento Leica modelo SM2010R regulado para uma espessura de 20  $\mu\text{m}$  e logo em seguida foram secas em estufa a  $103\pm 2^\circ\text{C}$  até massa constante. A superfície da amostra a ser analisada foi recoberta com pó de ouro com a utilização de um Metalizador Quick Coater. Por fim foram obtidas imagens com aumento entre 100 e 15000 vezes por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura modelo SSX 550 Superscan da Shimadzu.

## 2.3 Resultados e Discussão

### 2.3.1 Caracterização química das madeiras

A caracterização química das madeiras utilizadas como matéria prima para a confecção dos compósitos está apresentada na tabela 2.3. O conteúdo de extrativos é três vezes maior na madeira de pinus quando comparado à madeira de guapuruvu, essa característica pode influenciar na penetração de monômeros nesta madeira.

Tabela 2.3 – Caracterização química quantitativa da madeira de pinus e guapuruvu.

Caracterização	Pinus	Guapuruvu
Extrativos	$6,05 \pm 0,07$	$2,03 \pm 0,03$
Lignina Klason	$31,49 \pm 0,34$	$30,34 \pm 0,24$
Holocelulose	$51,49 \pm 0,53$	$64,96 \pm 0,76$
$\alpha$ -Celulose	$41,03 \pm 0,15$	$48,70 \pm 0,42$
Hemicelulose	$10,47 \pm 0,59$	$16,26 \pm 0,40$
Solubilidade em água quente	$4,31 \pm 0,52$	$3,74 \pm 0,05$
Solubilidade em $\text{NaOH}_{1\%}$	$10,48 \pm 0,23$	$13,08 \pm 0,25$
Cinzas	$0,45 \pm 0,03$	$0,55 \pm 0,03$

\*Média  $\pm$  desvio padrão (médias realizadas em triplicata)

A razão para celulose:lignina:hemicelulose encontrada para a madeira de guapuruvu foi de 65:30:16 e para a madeira de pinus foi de 51:41:10, as quais foram ligeiramente diferentes ao indicado por Fengel e Wegener (2003). Os mesmos autores indicam uma razão de aproximadamente 50:25:25 para esses componentes. Todavia esta é uma regra muito superficial e pode ocorrer variações de acordo com as espécies estudadas, assim como alterações genéticas da espécie para um determinado fim específico (ex. polpação).

A solubilidade em NaOH<sub>1%</sub> encontra-se dentro dos valores estipulados pela norma Tappi (entre 10-17%) para as duas madeiras e oferece uma informação indireta sobre o número de cadeias ramificadas nos polissacarídeos da madeira. Por outro lado, a baixa solubilidade em água quente indica a presença de poucos materiais polares, taninos e óleos essenciais nestas madeiras.

Valores típicos para materiais inorgânicos estão entre 0 e 1%, o que está de acordo com o observado nas duas madeiras (0,45% para pinus e 0,55% para guapuruvu). Estes materiais estão usualmente presentes no solo e são depositados na madeira durante o crescimento da árvore, todavia podem também ser oriundos de incrustações durante o processamento industrial da madeira.

### 2.3.2 Reações esperadas

Somente com a polimerização *in situ* de metil metacrilato como tratamento para madeiras, alguns autores provaram que não é possível ocorrer ligações químicas entre o monômero e a parede celular da madeira, devido a incompatibilidade química entre estes dois materiais (NOAH ; FOUJNET, 1988; COUTURIER et al., 1996; STOLF ; LAHR, 2004). Dessa forma quando ocorre a polimerização apenas promove-se um preenchimento dos lumens e poros da madeira.

Já em outra situação, diversos autores utilizaram-se de agentes de ligação (substâncias de polaridade elevada) para aumentar a afinidade do polímero com a parede celular, dentre esses monômeros os mais utilizados são o álcool furfurílico, glicidil metacrilato, ácido acrílico e diversos outros compostos silanos (LI et al., 2011; DEVI ; MAJI, 2013; ZHANG et al., 2013). Para os compósitos de pinus e guapuruvu utilizou-se como agente de ligação (*crosslinker*) para o metil metacrilato, o monômero de glicidil metacrilato

e testou-se o ácido metacrílico, visto que não foi encontrado nenhum estudo relacionado a compósitos polímero-madeira com a utilização desse monômero como agente de ligação.

As reações propostas para a polimerização destes compostos no interior da madeira estão apresentadas na figura 2.3. Segundo Li et al. (2011) o anel epóxi presente na estrutura do GMA reage com a hidroxila livre presente nos polissacarídeos da madeira formando um novo grupo éter e moléculas de água são perdidas nessa reação.

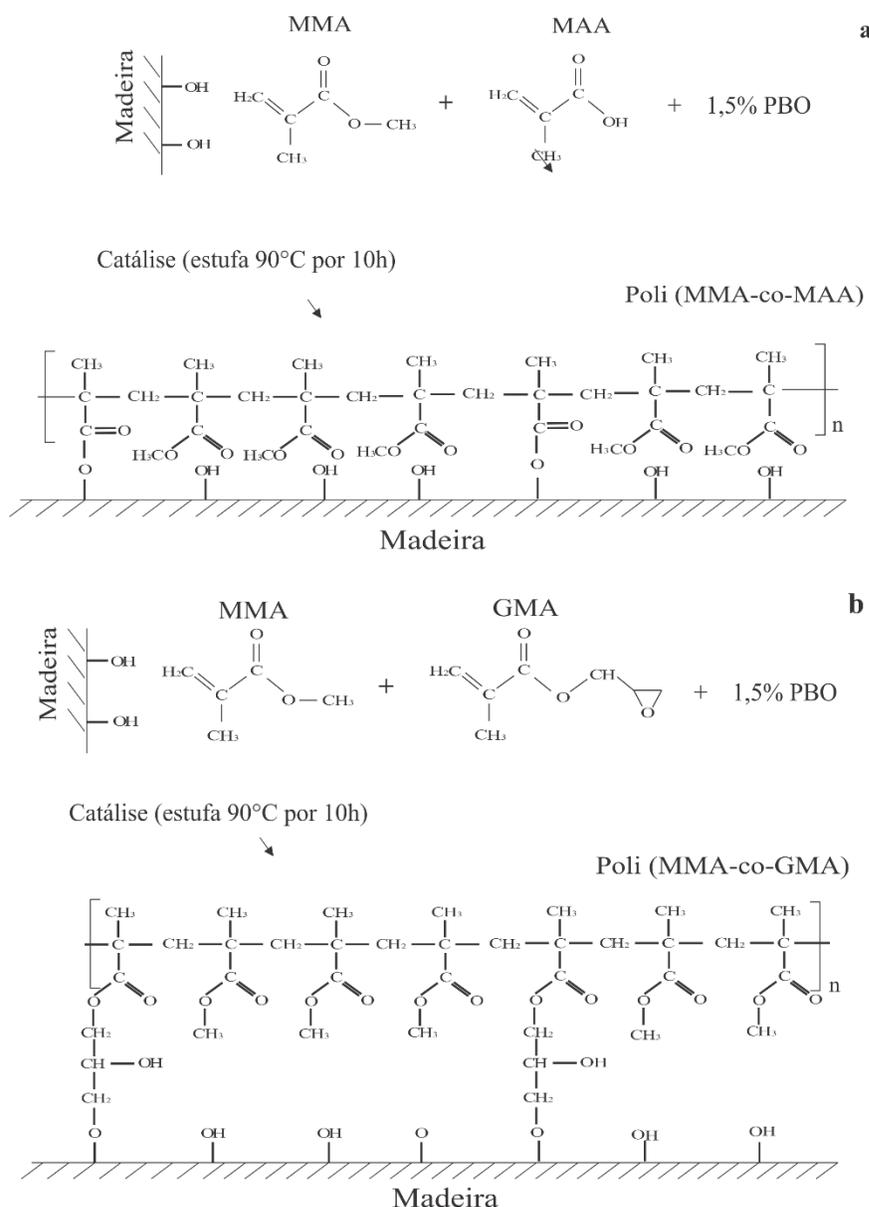


Figura 2.3 – Ligações propostas entre os copolímeros e a madeira; a = poli(MMA-co-MAA) e b = poli(MMA-co-GMA).

No entanto, sabe-se que dificilmente ocorrerá a substituição completa dos grupos hidroxila presentes na madeira. Outro estudo conduzido com polimerização de monômeros metacrilatos alcançou apenas 22,6% de grupos OH substituídos, e com esta baixa conversão as propriedades físicas e biológicas do compósito obtido apresentaram incrementos significativos. Para o ácido metacrílico a reação proposta foi fundamentada na reação entre o ácido acrílico com celulose, já utilizada por Zhang et al. (2013), assim a única alteração na reação foi a troca do radical acrílico pelo metacrílico.

### 2.3.3 Morfologia dos compósitos

A figura 2.4 mostra a estrutura anatômica das madeiras, observada no plano transversal, utilizadas como matéria prima para o tratamento por meio de polimerização *in situ*.

A madeira de guapuruvu apresenta como componente principal as fibras, e como elementos anatômicos de menor quantidade observam-se vasos, raios e parênquimas. Os vasos ou poros são elementos de maior diâmetro que os lumens das fibras (em torno de 10 vezes maior) e podem ser solitários, geminados ou múltiplos, conforme observado na figura 2.4a. Estes elementos facilitam o fluxo de líquidos no interior da madeira e aumentam a porosidade específica desse material (SIAU, 1984). Já as fibras apresentam comprimento em torno de três vezes o comprimento dos vasos. Para essa madeira, o diâmetro dos vasos, comprimento das fibras e vasos e largura da fibra aumentam conforme proximidade da casca, enquanto que o diâmetro do lúmen, e a frequência de poros e raios diminuem no mesmo sentido (NISGOSKI et al., 2012).

Essa alteração dos elementos celulares de acordo com a posição no tronco tende a interferir na impregnação e polimerização *in situ* de monômeros, e heterogeneidades poderão ser encontradas no tratamento desta madeira.

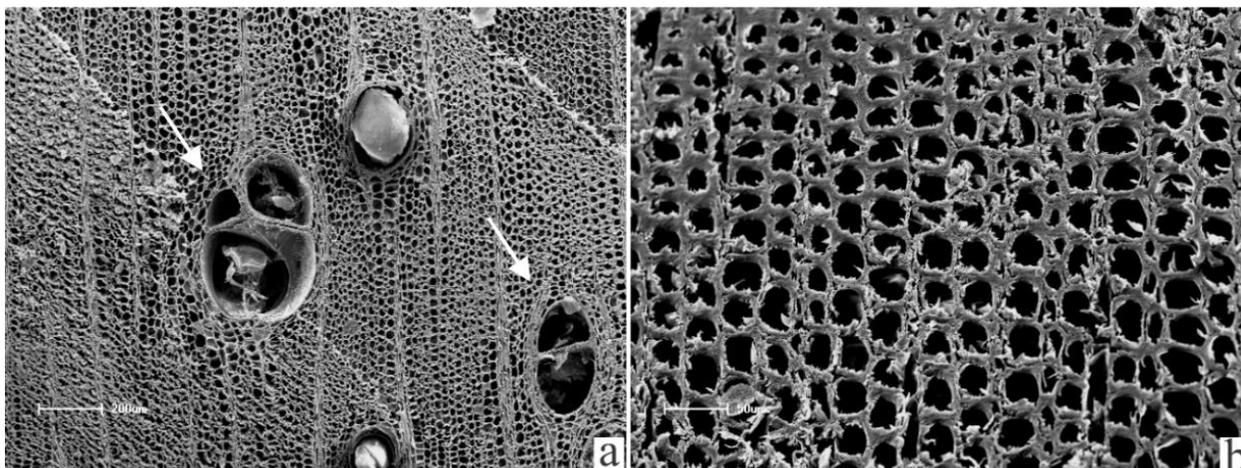


Figura 2.4 – Anatomia da madeira de guapuruvu (a = 50 vezes) e pinus (b = 200 vezes) sem tratamento.

Já a madeira de pinus apresenta constituição anatômica mais primitiva e é formada principalmente por traqueoides (Figura 2.4b), os quais são células achatadas e compridas com paredes celular fina para o lenho inicial e de maior espessura para o lenho tardio. A largura média e a espessura da parede celular desses elementos é cerca de 1,5 e 2 vezes, respectivamente, maior no lenho inicial do que no tardio. Os raios do parênquima radial apresentam frequência de 5-6 raios por mm e altura média de 170  $\mu\text{m}$ , e no cruzamento destes dois elementos (parênquima e traqueoide) chegam a aparecer 5 pontuações tipo pinoides, que servem como conexões entre os elementos e ajudam o fluxo de líquidos no interior da madeira (ZEGARRA, 2011).

A figura 2.5 evidencia a morfologia e detalhes específicos do tratamento das madeiras com MMA sem a utilização de agentes de ligação. Observa-se que devido às características físico-químicas deste monômero não existe interação entre a parede celular da madeira e o polímero formado.

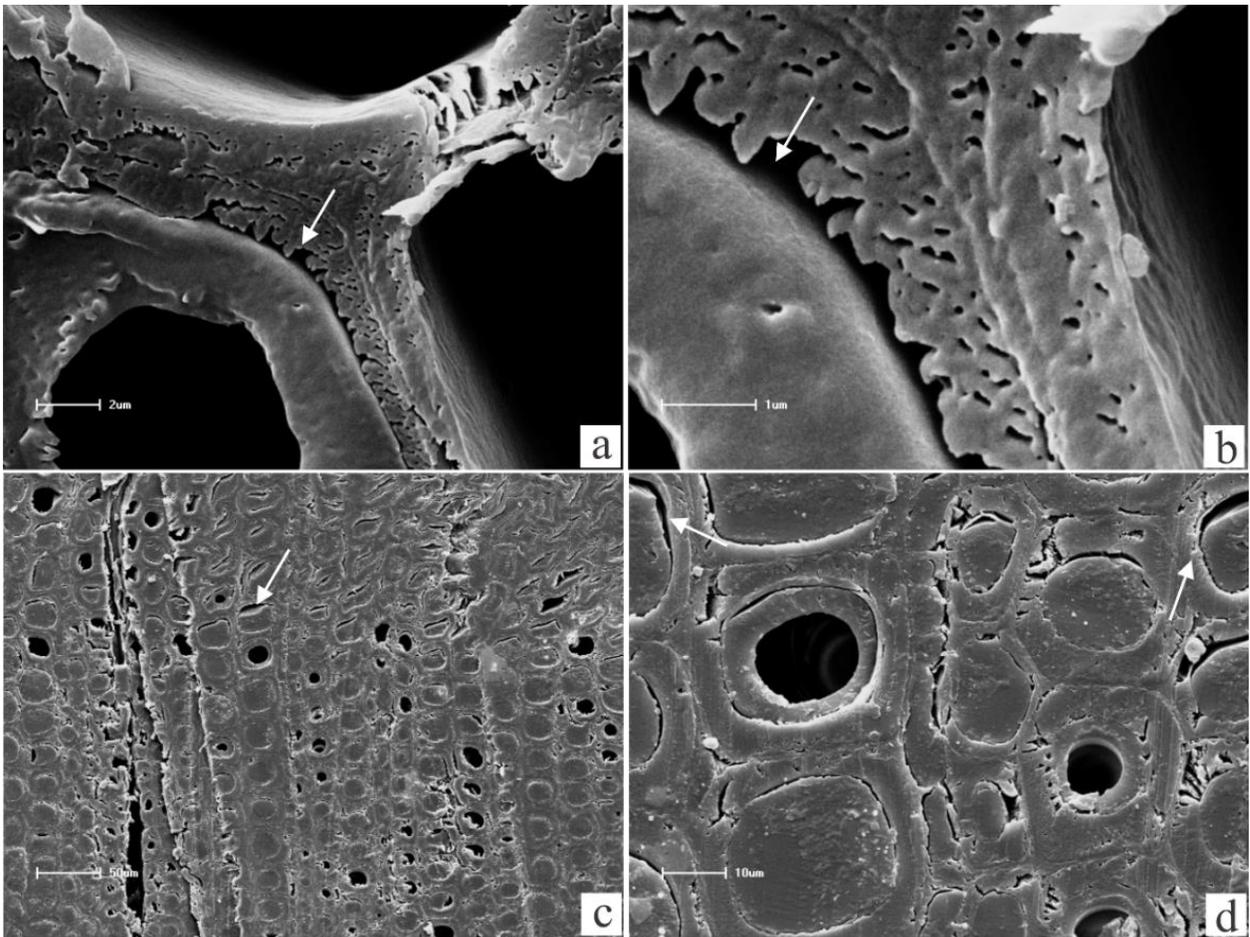


Figura 2.5 – Caracterização do tratamento com MMA para a madeira de guapuruvu (a=5000 e b= 15000 vezes) e pinus (c =200 e d=1000 vezes).

Devido a contração do polímero durante a reação de polimerização, observam-se espaços vazios entre o reforço polimérico e a estrutura da madeira, tal como observado anteriormente por Islam et al. (2012) e Koubaa et al. (2012) que utilizaram-se de monômeros pouco polares, sem a utilização de agentes de ligação para o tratamento de madeiras tropicais da Malásia e poplar canadense. Por outro lado observa-se que a distribuição do polímero é homogênea e, mesmo sem interação, preenche de forma significativa a madeira, restando poucos elementos anatômicos não preenchidos.

Os tratamentos de MMA com a utilização de glicidil metacrilato (GMA) e ácido metacrílico (MAA) como agentes de ligação são apresentado na figura 2.6. Pode-se observar que o copolímero formado no interior das amostras de madeira apresenta afinidade com a parede celular, devido à alta polaridade dos agentes de ligação.

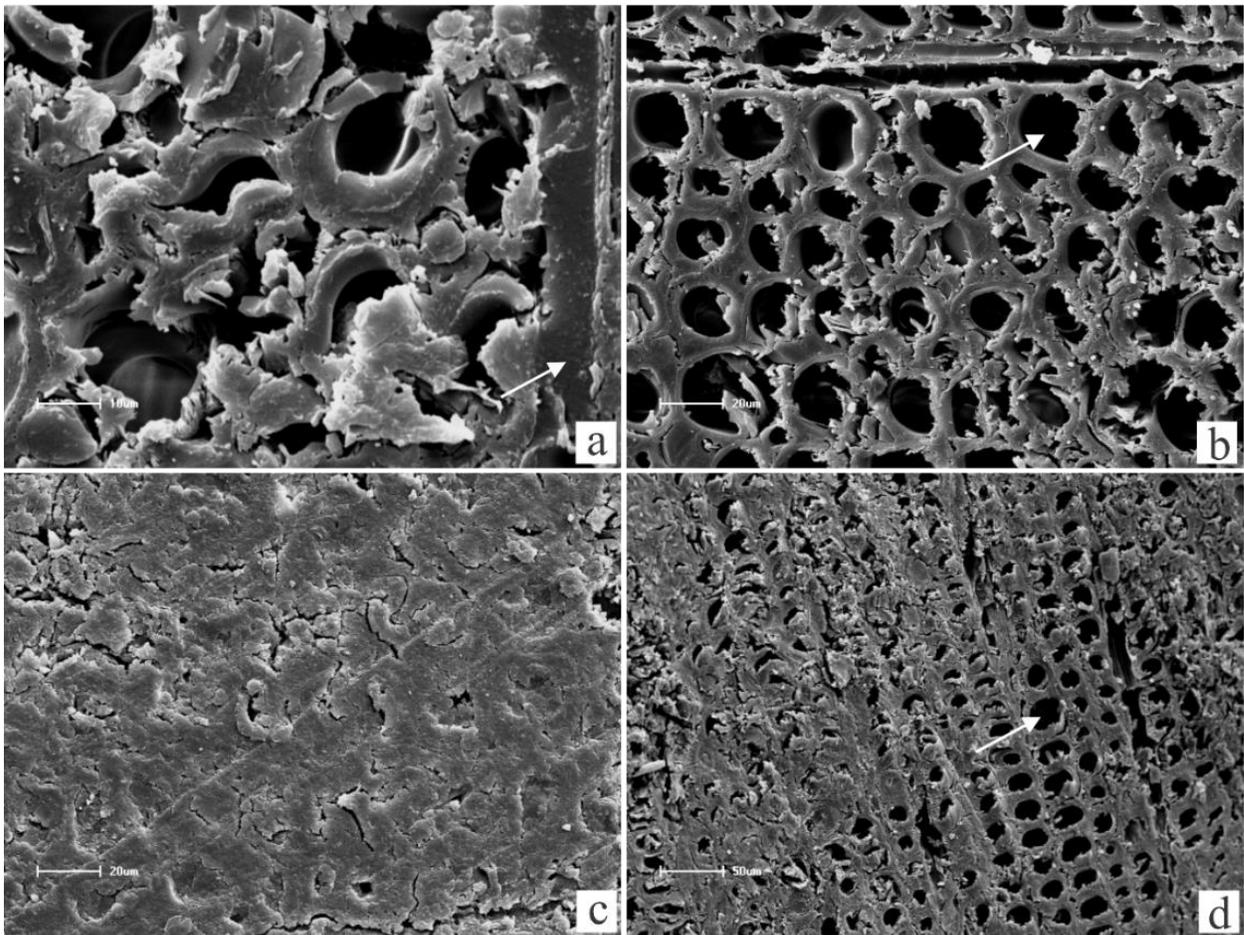


Figura 2.6 – Caracterização dos tratamentos com a inserção dos agentes de ligação para a madeira de guapuruvu (a = MMA:GMA 3:1, aumento de 1000 vezes e b = MMA:MAA 3:1, aumento de 500 vezes) e pinus (c = MMA:GMA 3:1, aumento de 500 vezes e d = MMA:MAA 3:1, aumento de 200 vezes).

Devido a copolimerização ser uma reação mais complexa, notou-se uma maior quantidade de espaços vazios nas peças de madeira, tanto com a utilização de GMA como de MAA. Todavia, observou-se que a copolimerização depositou uma camada de material polimérico na superfície interna dos lumens celulares, o que ocorreu devido à alta afinidade entre a solução impregnante e a parede celular. Esta deposição, sem intervalos entre o copolímero e a parede celular, acarretou num bloqueio dos grupos reativos da madeira via dupla ligação entre o grupo carboxílico (MAA) ou glicidil (GMA) com a hidroxila livre presente nos constituintes da madeira.

Ainda observou-se um filme polimérico criado na superfície das amostras tratadas com MMA:GMA (3:1), conforme figura 2.6a, o que mostra que na impregnação das

amostras já houve ligação química o que evitou a volatilização de monômeros presentes nas camadas mais externas da peça, durante a polimerização em estufa.

Por fim, a copolimerização de monômeros acrescidos de substâncias de elevada polaridade, para a melhor interação com a madeira, mostrou-se como um tratamento qualitativamente mais satisfatório que o tratamento apenas com substâncias de preenchimento, tais como anteriormente observado por Zhang et al. (2006a), Devi e Maji (2007), Li et al. (2011) e Li et al. (2013a), entre outros autores.

### 2.3.5 Parâmetros de tratabilidade

A porosidade da madeira de pinus e guapuruvu foi calculada de acordo com a equação proposta por Siau (1984) e apresentaram valores de 63 e 80%, respectivamente. Já a massa específica da madeira de pinus foi de  $0,52 \text{ g.cm}^{-3}$  e para guapuruvu encontrou-se  $0,27 \text{ g.cm}^{-3}$ . Esses fatores relacionados ao substrato são importantes quando necessita-se impregnar um material poroso para determinados tratamentos.

Por outro lado os parâmetros relacionados à solução impregnante, tais como o peso molecular, a viscosidade e polaridade (WASHINGTON ; SILVA, 2004) interferem no produto final, assim como os parâmetros relacionados ao processo utilizado para a impregnação do substrato (LI, 2011).

De acordo com Ang et al. (2009) é possível alcançar um carregamento consistente de polímero com MMA (254-265%), com ou sem a utilização de agentes de ligação. Tais autores atribuem que altas cargas de monômero são mais atribuída a porosidade e massa específica da madeira do que às características do impregnante.

Por meio da tabela 2.4 pode-se observar que a baixa polaridade do monômero MMA interferiu na impregnação das madeiras e resultou em menor  $R_M$  em relação aos tratamentos realizados com a inserção de agentes de ligação na solução impregnante (GMA e MAA), apresentando diferença estatisticamente significativa para ambas madeiras.

Tabela 2.4 – Retenções e taxa de conversão para os tratamentos.

	Compósito	R <sub>M</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	R <sub>S</sub> (g.cm <sup>-3</sup> )	%C
Pinus	MMA	0,45 ± 0,06 <b>a</b>	0,21 ± 0,07 <b>a</b>	38,29 ± 8,35 <b>a</b>
	MMA:GMA 2:1	0,76 ± 0,06 <b>bc</b>	0,30 ± 0,04 <b>bc</b>	56,34 ± 5,87 <b>b</b>
	MMA:GMA 3:1	0,85 ± 0,05 <b>d</b>	0,35 ± 0,05 <b>c</b>	65,76 ± 12,51 <b>b</b>
	MMA:MAA 2:1	0,68 ± 0,10 <b>b</b>	0,18 ± 0,05 <b>a</b>	45,72 ± 11,24 <b>a</b>
	MMA:MAA 3:1	0,76 ± 0,10 <b>c</b>	0,29 ± 0,05 <b>b</b>	62,04 ± 14,27 <b>b</b>
	<i>Razão F</i>	34,48	22,14	11,06
<i>Valor p</i>	<0,01	<0,01	<0,01	
Guapuruvu	MMA	0,37 ± 0,04 <b>a</b>	0,38 ± 0,05 <b>ab</b>	52,52 ± 6,93 <b>a</b>
	MMA:GMA 2:1	0,50 ± 0,09 <b>b</b>	0,42 ± 0,07 <b>bc</b>	64,11 ± 13,89 <b>b</b>
	MMA:GMA 3:1	0,45 ± 0,11 <b>a</b>	0,43 ± 0,05 <b>bc</b>	65,11 ± 14,02 <b>b</b>
	MMA:MAA 2:1	0,53 ± 0,09 <b>b</b>	0,35 ± 0,06 <b>a</b>	60,83 ± 5,62 <b>ab</b>
	MMA:MAA 3:1	0,46 ± 0,11 <b>b</b>	0,45 ± 0,05 <b>c</b>	66,77 ± 4,49 <b>b</b>
	<i>Razão F</i>	4,17	5,11	3,27
<i>Valor p</i>	<0,01	<0,01	0,02	

Entre espécies, médias na coluna seguidas por letras iguais não apresentam diferença estatisticamente significativa, de acordo com o teste LSD de Fisher.

Ambas madeiras tratadas com MMA:MAA (2:1), ou seja, utilizando uma fração de 2:1 do agente de ligação ácido metacrílico, apresentaram baixos valores para a retenção de sólidos (R<sub>S</sub>), mesmo apresentando resultados de R<sub>M</sub> similares aos demais tratamentos.

O resultado apresentou igualdade estatística em relação ao tratamento sem agentes de ligação, ou seja, apenas com MMA. Esse fato indica que a solução de MMA:MAA (2:1) mostrou-se de baixa polaridade ou então pouco estável, em que durante a síntese do copolímero no interior da madeira demasiada quantidade de monômero volatiliza enquanto devia estar sendo polimerizada.

Esse fato é melhor observado por meio da taxa de conversão (%C), que apresentou os menores resultados para os tratamentos com MMA (38,29% para pinus e

52,52 para guapuruvu) seguidos pelo tratamento com MMA:MAA (2:1) com 45,72 e 60,82% para pinus e guapuruvu, respectivamente.

Por outro lado os tratamentos com a utilização do agente de ligação GMA, para ambas madeiras, apresentaram %C estatisticamente superiores aos demais tratamentos. Estes resultados mostram a elevada afinidade da madeira com o monômero glicidil metacrilato, devido sua estrutura molecular adequada que possibilita ligações de hidrogênio entre os grupos OH da parede celular da madeira e o radical glicidil do monômero durante a polimerização.

Nesse sentido, Li et al. (2011) verificaram taxa de conversão de 54% no tratamento da madeira de poplar (*Populus Balsamifera*) por polimerização *in situ* de MMA, todavia com a inserção do agente de ligação GMA a taxa de conversão aumentou para 86%, o que confirma a tendência dos resultados observados para este estudo. Ainda em termos de eficiência de polimerização, Ang et al. (2009) verificaram que com a inserção de apenas 1% em massa do agente de ligação trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA) ao monômero de MMA foi possível alcançar uma taxa de conversão de 87% enquanto que sem a utilização do agente de ligação a taxa de conversão foi de 74%, quando polimerizada a 65°C.

Li et al. (2013a) encontraram valores para a taxa de conversão em torno de 45% para tratamentos com monômeros metacrilatos e afirmaram que a partir desse resultado pode-se afirmar que os monômeros foram polimerizados com sucesso no interior da madeira.

No mesmo contexto, Magalhães e Silva (2004), ao tratarem a madeira de caribbean pine (*Pinus caribaea hondurensis*) com os monômeros de estireno e álcool furfurílico, mostraram que a falta de interação do monômero estireno com a madeira, devido sua estrutura aromática não polar, resultou em carga de retenção de sólidos menor quando comparada ao monômero de álcool furfurílico, cuja estrutura apresenta alta polaridade. Esse resultado é similar ao encontrado no presente estudo quando trata-se da inserção de GMA e MAA nos tratamentos para melhorar a afinidade entre a solução impregnante e a parede celular da madeira.

O surgimento de uma molécula de água como subproduto da reação de polimerização do GMA e MAA é outro fator que resulta em baixa retenção de sólidos ( $R_s$ )

e baixa taxa de conversão (%C) nesse tipo de tratamento para madeira. Além disso a proximidade entre temperatura de volatilização e a temperatura de polimerização desses três monômeros (MMA, GMA e MAA) faz com que a %C dificilmente alcance 100%.

Por meio da tabela 2.5 observa-se que a baixa massa específica e alta porosidade da madeira de guapuruvu em relação a madeira de pinus acarretou em cargas de polímero, de maneira geral, substancialmente mais elevadas para essa madeira.

Para a madeira de pinus, observou-se a menor carga de polímero (39,40%) para o tratamento com MMA e a maior para o tratamento com MMA:GMA 3:1 (64,75%), apresentando diferença estatisticamente significativa entre os resultados. O mesmo comportamento foi observado para a madeira de guapuruvu, todavia os resultados para essa espécie são numericamente mais elevados que os da madeira de pinus, com 116,15 e 164,11% para o tratamento com MMA e MMA:GMA (3:1), respectivamente.

Diferença significativa na carga de polímero entre madeiras de diferentes espécies foi anteriormente verificada por Yildiz et al. (2005) para a madeira de poplar e pinus. Os autores atribuíram essa diferença no resultado principalmente devido a menor massa específica da madeira de poplar, cujos valores de %CP foram significativamente mais elevados.

Tabela 2.5 – Carga de polímero e parâmetros permanentes das madeiras tratadas.

	Compósitos	%CP	%V <sub>PV</sub>	%V <sub>ME</sub>
Pinus	MMA	39,40 ± 10,06 <b>a</b>	6.51 ± 2,07 <b>c</b>	83.79 ± 23,27 <b>b</b>
	MMA:GMA 2:1	58,89 ± 8,88 <b>cd</b>	5.19 ± 1,66 <b>bc</b>	104.57 ± 21,14 <b>a</b>
	MMA:GMA 3:1	64,75 ± 9,01 <b>d</b>	6.54 ± 1,31 <b>c</b>	83.02 ± 15,52 <b>b</b>
	MMA:MAA 2:1	50,63 ± 9,10 <b>bc</b>	2.74 ± 1,27 <b>a</b>	75.12 ± 18,55 <b>ab</b>
	MMA:MAA 3:1	49,21 ± 9,26 <b>b</b>	4.34 ± 1,09 <b>b</b>	63.65 ± 15,83 <b>a</b>
	<i>Razão F</i>	10,95	10,03	6,33
	<i>Valor p</i>	<0,01	<0,01	<0,01
Guapuruvu	MMA	116,15 ± 22,05 <b>a</b>	2.43 ± 0,71 <b>a</b>	231.54 ± 39,64 <b>bc</b>
	MMA:GMA 2:1	158,79 ± 22,91 <b>c</b>	3.24 ± 0,81 <b>ab</b>	260.24 ± 39,70 <b>c</b>
	MMA:GMA 3:1	164,11 ± 39,52 <b>c</b>	4.06 ± 1,09 <b>b</b>	249.52 ± 50,66 <b>c</b>
	MMA:MAA 2:1	129,49 ± 28,99 <b>ab</b>	5.21 ± 1,05 <b>c</b>	200.67 ± 39,66 <b>b</b>
	MMA:MAA 3:1	151,94 ± 30,78 <b>bc</b>	3.73 ± 0,90 <b>b</b>	156.51 ± 22,53 <b>a</b>
	<i>Razão F</i>	4,79	12,34	11,27
	<i>Valor p</i>	<0,01	<0,01	<0,01

Entre espécies, médias na coluna seguidas por letras iguais não apresentam diferença estatisticamente significativa, de acordo com o teste LSD de Fisher.

Observa-se, de maneira geral, uma considerável variação de volume após a polimerização para todos tratamentos em ambas madeiras. Entretanto para os resultados da variação permanente do volume (V<sub>PV</sub>) não foi observado tendência ou padrão de comportamento específico para os tratamentos na madeira de pinus. Este fato pode ter ocorrido devido a formação de filmes poliméricos heterogêneos na superfície de algumas amostras (Figura 2.6a), o que pode ter distorcido os valores de V<sub>PV</sub>. Por outro lado, para a madeira de guapuruvu verificou-se que a partir da inserção de ambos os agentes de ligação os resultados de V<sub>PV</sub> foram estatisticamente superiores.

Segundo Devi e Maji (2012), a modificação do volume das amostras, assim como as altas cargas de polímeros, são observadas devido a deposição de polímeros nos espaços vazios e capilares da madeira. Devido a elevada afinidade entre GMA e a parede celular da madeira, os mesmos autores afirmaram que tal deposição aumentou com a

inserção deste monômero como agente de ligação, e conseqüentemente houve incremento tanto no  $V_{PV}$  como no %C. Além disso, em outro estudo (DEVI ; MAJI, 2006), os mesmos autores encontraram variação de volume negligenciável com a impregnação de estireno em madeira de pinus, todavia com a inserção de GMA na solução o valor para essa propriedade alcançou 10%, valor este consideravelmente mais elevado do que os observados no presente estudo.

Observou-se que a variação da massa específica ( $V_{ME}$ ) apresentou resultados entre 63.65 e 104.57% para a madeira de pinus e 156.51 e 260.24% para guapuruvu. Tal resultado é decorrente ao observado para a carga de polímero e variação permanente do volume, os quais mostraram incremento na massa muito mais relevante que nas dimensões das amostras.

Os resultados da massa específica da madeira tratada de pinus alcançaram níveis duas vezes maiores que o controle, partindo de  $0,52 \text{ g.cm}^{-3}$  para permanecer entre  $0,85 - 1,06 \text{ g.cm}^{-3}$ . Já para a madeira de guapuruvu a massa específica deslocou-se de  $0,27 \text{ g.cm}^{-3}$  para  $0,70 - 0,99 \text{ g.cm}^{-3}$  após os tratamentos, chegando a ser três vezes maior. Baysal et al. (2007) observaram o mesmo tipo de comportamento, ao estudar a impregnação da madeira de scots pine (*Pinus sylvestris* L.), com uma fração de 1:1 de St:MMA.

Para híbridos de poplar, Ding et al. (2013) observaram que o tratamento de polimerização *in situ* de MMA para o endurecimento da madeira fez com que a massa específica final do material atingisse níveis entre 2.2 a 2.6 vezes maiores que o valor inicial da massa específica. Resultado similar foi observado por Zhang et al. (2006a) para a madeira de sugar maple (*Acer saccharium* Marsh), no qual a massa específica da madeira aumentou de  $0,7 \text{ g.cm}^{-3}$  para  $1,0 - 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$  após a polimerização dos monômeros MMA, 2-hidroxil etil metacrilato (HEMA) e etileno glicol dimetacrilato (EGDMA), estes últimos utilizados como agentes de ligação.

Nesse contexto observa-se que após os tratamentos a madeira de pinus e guapuruvu apresentaram massa específica igual ou superior a diversas madeiras utilizadas no mercado europeu, tais como a silver maple ( $0,67 \text{ g.cm}^{-3}$ ), red oak ( $0,65 \text{ g.cm}^{-3}$ ), e white ash ( $0,72 \text{ g.cm}^{-3}$ ), de acordo com Ding et al. (2013).

Por fim, a figura 2.7 mostra o percentual de perda de massa causada pela lixiviação de materiais solúveis, polímeros e/ou copolímeros para os compósitos e seus respectivos controles, após quatro ciclos de imersão em água. Por meio do teste ANOVA (Razão  $f = 42,21$  para pinus e Razão  $f = 27,73$  para guapuruvu, ambas com  $p < 0,01$ ) observou-se que o total lixiviado após quatro dias de imersão em água apresentou diferença estatisticamente significativa entre os tratamentos.

Os melhores resultados para lixiviação foram observados para os compósitos com GMA realizando a função de agente de ligação em ambas proporções, seguidos pelos tratamentos de MMA:MAA. Por outro lado a polimerização *in situ* de metil metacrilato mostrou os níveis mais elevados de lixiviação, apresentando 8,04% para pinus e 10,72% para guapuruvu. Tal fato associa-se a falta de afinidade entre o PMMA formado no interior dos lumens e vasos com a parede celular da madeira, como verificado anteriormente por microscopia eletrônica de varredura (Figura 2.5). Devido à falta de ligações químicas entre os dois materiais, o polímero tornou-se mais facilmente lixiviado quando o compósito foi submerso em água.

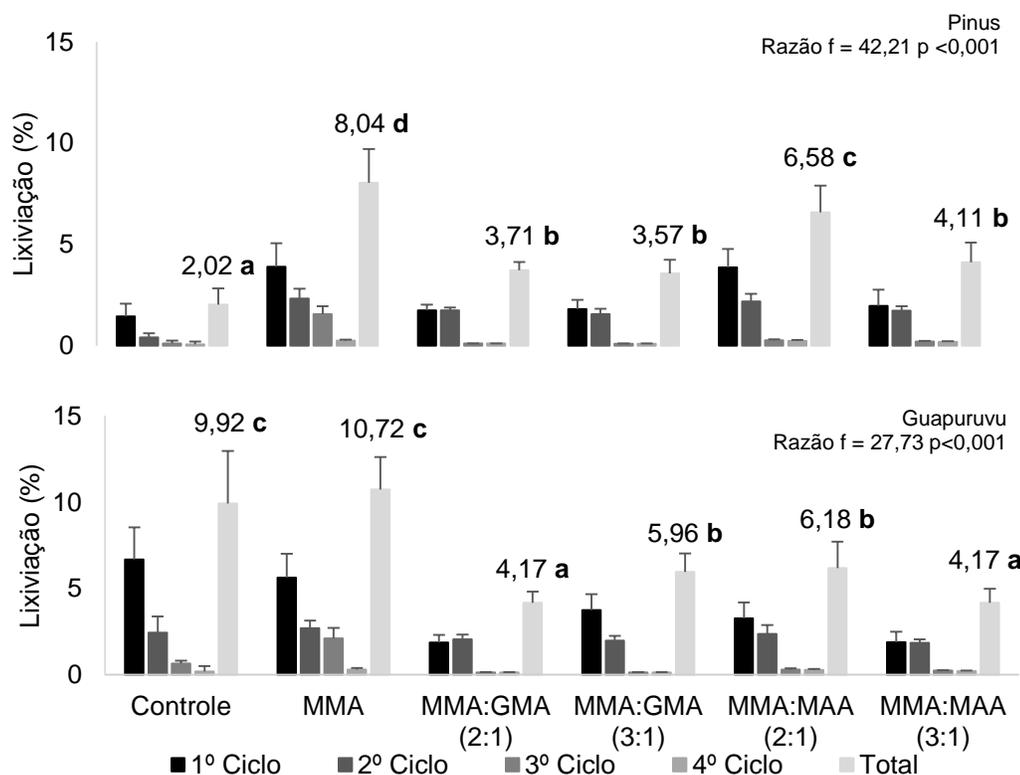


Figura 2.7 – Lixiviação por ciclo e total lixiviado após os 4 ciclos de imersão em água para as madeiras tratadas por polimerização *in situ*.

De acordo com Magalhães e Silva (2004), a lixiviação em compósitos também pode ocorrer devido a conversão incompleta de monômeros em polímeros durante a polimerização *in situ*, os quais conseqüentemente tendem a sair da madeira logo no primeiro momento em que são expostos a condições drásticas de umidade. O maior percentual de lixiviação no primeiro ciclo de imersão em água pode ter-se dado devido a presença de materiais não polimerizados.

Por outro lado, a madeira de guapuruvu apresentou alto percentual de materiais solúveis em água, todavia os tratamentos com MMA:GMA e MMA:MAA retiveram material depositado na parede celular (Figura 2.6), e foram eficazes em diminuir a perda desses componentes da madeira.

## 2.4 Conclusões

A tratabilidade das madeiras de pinus e guapuruvu foram avaliadas com sucesso, por meio de retenções de produtos, taxa de conversão, carga de polímero, variação permanente de volume e massa específica, microscopia eletrônica de varredura e lixiviação de produtos.

Concluiu-se que a porosidade mais elevada da madeira de guapuruvu foi um fator importante e significativo nas variáveis de retenções de monômeros e sólidos, carga de polímero e variação permanente da massa específica.

A inserção dos agentes de ligação acarretou em melhores resultados para a taxa de conversão e lixiviação de produtos. Todavia a variação permanente de volume foi desprezível para todos tratamentos.

Entre os agentes de ligação, concluiu-se que o GMA apresentou melhores resultados em todas avaliações, principalmente para a lixiviação de produtos em água. Por microscopia eletrônica de varredura pode-se concluir que a inserção destes monômeros, GMA e MAA, resultou em maior interação entre os polímeros e a parede celular da madeira.

### 3 PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMOQUÍMICAS DOS COMPÓSITOS

#### 3.1 Introdução

A higroscopicidade é umas das características inerentes da madeira que mais restringe a sua aplicação. A capacidade da madeira de trocar umidade com o ambiente ao qual está exposta é um comportamento que origina uma série de problemas tecnologicamente interligados, os quais são limitantes. Problemas relacionados ao aumento da umidade da madeira incluem a alteração nas suas dimensões e massa específica e ao aumento da susceptibilidade à biodegradação, uma vez que fungos apodrecedores necessitam de umidade para se reproduzirem. A ação em conjunto destes problemas, conseqüentemente, pode acarretar em danos irreversíveis em estruturas feitas a base de madeira.

Tais características desvantajosas são fundamentalmente atribuídas à presença de grupos hidroxila (altamente reativos) nas macromoléculas de celulose e hemicelulose da parede celular da madeira, bem como à presença de diversas micro cavidades de células que servem como vias para a circulação de umidade no interior da madeira (YILDIZ et al., 2005). Segundo Li (2011), bloquear estes sítios reativos da parede celular ou ligar as microcavidades é uma boa estratégia para tornar a madeira mais resistente a umidade e melhorar sua estabilidade dimensional.

Conseqüentemente, diversas técnicas são utilizadas com o objetivo de modificar a estrutura química da madeira, por meio principalmente da substituição ou eliminação de hidroxilas reativas na parede celular. Estas técnicas podem ser de caráter térmico, como a termorreificação (CALONEGO et al., 2010; CADEMARTORI et al., 2013a) e o tratamento hidrotérmico (DAGBRO et al., 2010; GRININS et al., 2013), termoquímico como o tratamento com óleo quente (PALANTI ; SUSCO, 2004; PALANTI et al., 2011), bem como a modificação térmica via compressão a quente (CANDAN et al., 2013) que envolve compressão mecânica além de temperatura. Além destas, a técnica de deposição por plasma frio (POATY et al., 2013) e a confecção de compósitos por meio de tratamentos via polimerização *in situ* (ISLAM et al., 2013; LI et al., 2013b) são utilizadas para incrementar principalmente a hidrofobicidade e estabilidade dimensional da madeira.

A fabricação de compósitos polímero-madeira (WPC) por meio do tratamento via polimerização *in situ* de monômeros insaturados nos poros da madeira (vasos, traqueoides e capilares), vem ganhando considerável atenção nas últimas décadas principalmente por ser um tratamento em potencial aplicabilidade na indústria que não degrada os componentes químicos estruturais da madeira. Com o objetivo de desenvolver este processo, estudos vem sendo conduzidos em diversos países, tais como Canadá (ZHANG et al., 2006a; DING et al., 2013), Polônia (MAMIŃSKI et al., 2013), Índia (DEVI ; MAJI, 2013), China (LI et al., 2013a), Malásia (ISLAM et al., 2013), Suécia (TREY et al., 2012), Turquia (BAYSAL et al., 2007), Brasil (MAGALHÃES ; SILVA, 2004), entre outros. Nestes estudos é senso comum a utilização de madeiras de baixa qualidade, oriundas de reflorestamentos, tais como pinus, poplar, beech e rubber.

A partir destes estudos observou-se que os compósitos confeccionados pelo tratamento de polimerização *in situ* de monômeros (ex., metil metacrilato, glicidil metacrilato, estireno, acrilonitrila, álcool furfurílico, etc.) apresentam índices de repelência a água muito satisfatórios, assim como ocorre incremento significativo na estabilidade dimensional. Para avaliar as propriedades físicas de compósitos a base de madeira, a cinética do ângulo de contato (KAYMAKCI et al., 2013; LI et al., 2013a; MAMIŃSKI et al., 2013), bem como os parâmetros de eficiência a repelência à água (WRE) e anti-inchamento (ASE) (DEVI et al., 2004; MAGALHÃES ; DA SILVA, 2004; BAYSAL et al., 2007; ISLAM et al., 2011; LI et al., 2012) são comumente utilizados e mostram bons resultados sobre o tratamento.

Além disso, a técnica de espectroscopia no infravermelho, utilizada para determinar tipos de ligações e modificações químicas em materiais, tornou-se amplamente aplicada na avaliação deste tipo de compósito (ISLAM et al., 2012; KOUBAA et al., 2012; LI et al., 2012). Em soma, as técnicas térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e termogravimetria (TGA) são aplicadas na avaliação da interação (física ou química) ocorrida entre polímeros/copolímeros e a madeira, sendo consideradas de grande valia na caracterização destes materiais (DEVI et al., 2004; JOSHI et al., 2005; LI et al., 2013b).

Dessa forma, com base no conhecimento previamente introduzido sobre a importância da caracterização adequada em materiais compósitos de madeira, o

presente capítulo tem por objetivo avaliar as propriedades físicas e termoquímicas dos compósitos das madeiras de *Pinus taeda* e guapuruvu confeccionados via impregnação seguido de polimerização *in situ* de metil metacrilato (MMA) com a utilização de glicidil metacrilato (GMA) e ácido metacrílico (MAA) como agentes de ligação.

## 3.2 Material e Métodos

As informações referentes a seleção de materiais, confecção dos corpos de prova e ao tratamento de polimerização *in situ* seguiram os procedimentos descritos nos itens 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.4, respectivamente.

### 3.2.1 Espectroscopia no infravermelho (ATR-IR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho foi utilizada com o objetivo de avaliar qualitativamente a confecção de compósitos via tratamento de polimerização *in situ* nas madeiras de pinus e guapuruvu, por meio da identificação das bandas características dos polímeros e copolímeros e das possíveis alterações em bandas características da madeira.

Para isso, os ensaios foram realizados em um espectrômetro Nicolet Nexus 570 equipado com dispositivo de refletância total atenuada (ATR), pertencente Laboratório de Materiais (*Laboratorio de Materiales*) da *Universidad del País Vasco* (EHU/UPV – Espanha). O equipamento foi configurado para a realização de 32 varreduras em transmitância, resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e leituras entre  $4000$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Antes dos ensaios a lâmpada foi alinhada e o equipamento foi calibrado com a obtenção de um *background*. Além disso, os espectros resultantes para cada tratamento foram apresentados a partir da média de três espectros obtidos em amostragem diferente, com o objetivo de aumentar a representatividade da análise.

### 3.2.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Para auxiliar a caracterização química, utilizou-se a análise termogravimétrica (TGA) com o objetivo de avaliar a interação (física ou química) entre os polímeros e/ou copolímeros com a madeira, além de avaliar a estabilidade térmica dos compósitos.

Para a obtenção da curva termogravimétrica (TGA) e da derivada (DTG) utilizou-se um equipamento DTG-60 da Shimadzu, pertencente a Central Analítica do Curso de Química da UFPel. Para isso, empregou-se atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de gás de  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , intervalo de temperatura entre 25 e  $600^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . A massa das amostras variou entre 5-8 mg e um recipiente de platina foi utilizado para a alocação das amostras no equipamento.

### 3.2.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi utilizada, juntamente com a análise termogravimétrica, com o objetivo de avaliar a interação entre os polímeros e/ou copolímeros e a madeira, visualizada a partir de alterações nos eventos térmicos. Adotou-se a convenção termodinâmica de que eventos endotérmicos têm variação positiva de entalpia ( $\Delta H > 0$ ) enquanto eventos exotérmicos têm variação de entalpia negativa ( $\Delta H < 0$ ).

Para os ensaios foi utilizado o equipamento Shimadzu DSC-60, do Laboratório de Tecnologia da Madeira da Embrapa Florestas (Colombo-PR), em atmosfera inerte de nitrogênio (fluxo de gás de  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , usando entre 3-4 mg de amostra em um recipiente de alumínio. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até  $100^\circ\text{C}$  onde foram mantidas em condições isotérmicas por 10 min, após isso foram aquecidas até  $600^\circ\text{C}$ .

### 3.2.4 Teor de equilíbrio higroscópico

O teor de equilíbrio higroscópico foi calculado por meio da norma ASTM D143-94 (2000), para todos compósitos, com o objetivo de avaliar a alteração da higroscopicidade das madeiras de pinus e guapuruvu após o tratamento de polimerização *in situ*. Para isso,

10 amostras de cada compósito (e controles) foram inseridas numa câmara climática com condições de ambiente fixadas em 65% de umidade relativa do ar e 20°C de temperatura. A massa das amostras foram sendo mensuradas, em balança analítica digital (precisão de 0,01 g), periodicamente até atingirem constância nos resultados. Após esse procedimento o teor de umidade de equilíbrio foi calculado por meio da equação 3.1.

$$TU_{eq} = \frac{m_u - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (3.1)$$

em que:  $m_u$  = massa úmida e  $m_s$  = massa seca.

### 3.2.5 Molhabilidade

A molhabilidade superficial dos compósitos e de controle foi avaliada por meio da técnica de ângulo de contato. Para isso, utilizou-se um goniômetro Dataphysics modelo OCA, disponível no Laboratório de Materiais (*Laboratorio de Materiales*) da *Universidad del País Vasco* (EHU/UPV – Espanha) configurado para a aplicação do método da gota sésil.

Para cada um dos compósitos, incluindo as madeiras controles, foram selecionados aleatoriamente cinco corpos de prova (1,5 x 1,5 x 2,5 cm) em equilíbrio higroscópico, totalizando trinta corpos de prova por espécie.

Por meio de uma agulha para deposição de água deionizada acoplada ao equipamento foram depositadas gotículas de 5 µl, em três pontos distintos, para cada plano anatômico longitudinal dos corpos de prova (radial e tangencial), totalizando 15 mensurações por plano em cada tratamento.

Para avaliar a cinética do ângulo de contato, tais mensurações foram realizadas após 5, 20, 35, 50, 65, 80 e 95 segundos de contato entre gotícula e a superfície do corpo de prova. Além disso, para verificar o comportamento de absorção e/ou espalhamento da gotícula na superfície dos corpos de prova, utilizaram-se as câmeras frontal e superior do equipamento para calcular o volume da gotícula ao longo dos 95 s de ensaio.

### 3.2.6 Absorção de água e estabilidade dimensional

A hidrofobicidade dos compósitos foi avaliada por meio do percentual de massa de água absorvida (%AA), taxa de absorção de água (TA) e eficiência a repelência à água (WRE). Já para a estabilidade dimensional utilizou-se a eficiência anti-inchamento (ASE) como parâmetro de avaliação.

As curvas de %AA e TA foram estabelecidas por meio da mensuração da massa dos corpos de prova após 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72 e 96 h de imersão em água destilada. De posse dos dados os parâmetros foram calculados por meio das equações 3.2 e 3.3.

$$\%AA = \frac{(m_f - m_i)}{m_i} * 100 \quad (3.2)$$

$$TA = \frac{(m_f - m_i)}{t_f - t_i} \quad (3.3)$$

em que:  $m_f$  = massa do corpo de prova no instante analisado;  $m_i$  = massa inicial (após a polimerização);  $t_f$  = tempo no momento da mensuração da  $m_f$ ;  $t_i$  = tempo no momento da mensuração  $m_i$ .

O grau de eficiência anti-inchamento (ASE) e de repelência à água (WRE) dos compósitos em relação as madeiras controle, foi calculado ao longo de quatro ciclos de imersão e secagem, conforme metodologia proposta por Magalhães e Silva (2004). Em cada ciclo, a massa e o volume dos corpos de prova foram mensurados após 96h de imersão, bem como a mensuração dos corpos de prova secos (em estufa a  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  até massa constante) realizada antes de cada ciclo de imersão. Após a obtenção dos dados, o WRE e o ASE foram calculados de acordo com as equações 3.4 e 3.5.

$$WRE = \frac{(\% \Delta M_{nt} - \% \Delta M_t)}{\% \Delta M_{nt}} * 100 \quad \text{Em que: } \% \Delta M = \frac{(M_{sat} - M_{seca})}{M_{seca}} \quad 3.4$$

$$ASE = \frac{(\% \Delta V_{nt} - \% \Delta V_t)}{\% \Delta V_{nt}} * 100 \quad \text{Em que: } \% \Delta V = \frac{(V_{sat} - V_{seca})}{V_{seca}} \quad 3.5$$

em que:  $\% \Delta V$  = percentual de variação de volume;  $V_{sat}$  = volume de madeira saturada,  $V_{seca}$  = volume de madeira seca; t = tratada (compósito); nt = não tratada;  $\% \Delta M$  = percentual de variação de massa;  $M_{sat}$  = massa de madeira saturada,  $M_{seca}$  = massa de madeira seca.

### 3.3 Resultados e Discussão

#### 3.3.1 Avaliação química por ATR-IR

A figura 3.1 apresenta os espectros de infravermelho, obtidos por meio de refletância total atenuada, para os polímeros formados a partir dos monômeros de MMA, GMA e MAA.

Nos espectros de ATR-IR de todos os polímeros foram observados picos de baixa intensidade a 2912 e 2849  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento assimétrico (C-H) e simétrico ( $\text{CH}_3$ ) do grupo metil presente na estrutura destes materiais após a síntese (Figura 2.3). Por outro lado, um pico acentuado de grande intensidade foi observado a 1730  $\text{cm}^{-1}$  e foi atribuído à presença das vibrações de estiramento do grupo éster carbonilo (C=O), assim como um pico largo e intenso a 1145  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O do grupo éster também presente nos polímeros. Também foi observado um pico a 1460  $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação C-H (CÁRDENAS et al., 2000; EDMONDSON ; HUCK, 2004; KOUBAA et al., 2012).

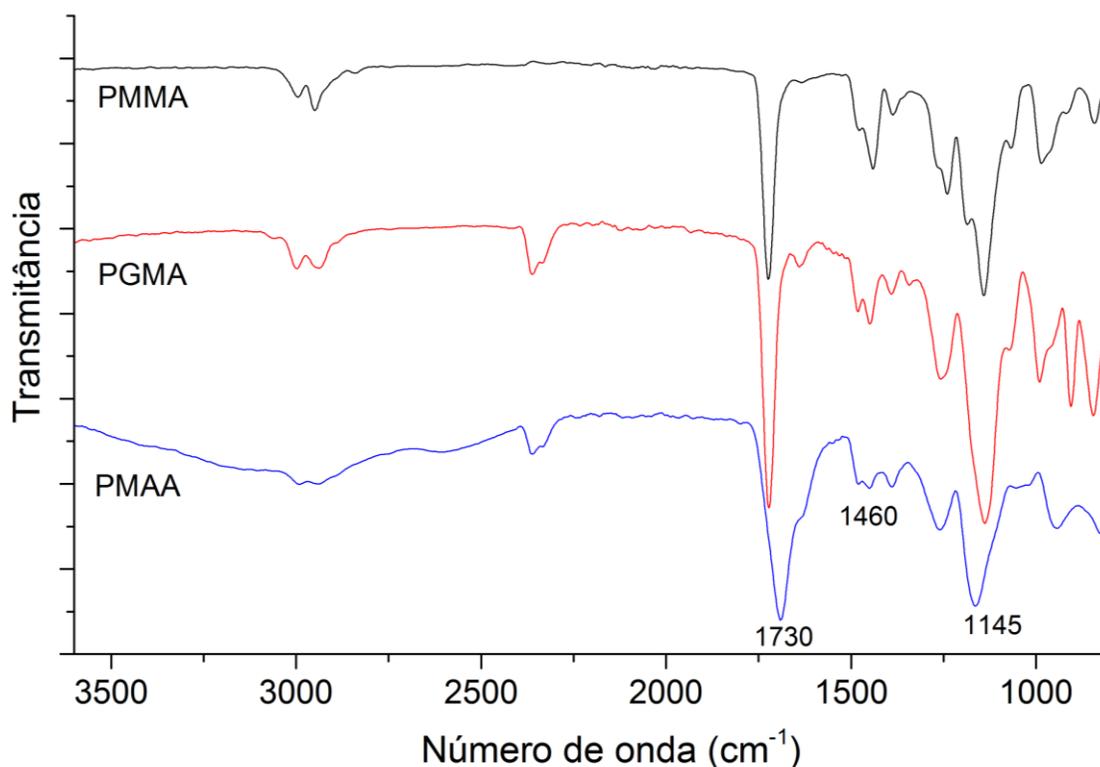


Figura 3.1 – Espectros de infravermelho para os polímeros formados pelos monômeros de MMA, GMA e MAA.

A partir da caracterização de tais picos foi possível avaliar de forma qualitativa o comportamento dos polímeros sintetizados *in situ* no interior das madeiras de pinus e guapuruvu, por meio da identificação de modificações ocorridas nas principais bandas (1730, 1460 e 1145 cm<sup>-1</sup>) caracterizadas nos espectros da figura 3.1.

Já a figura 3.2 apresenta os espectros de infravermelho para os compósitos confeccionados pelo tratamento por polimerização *in situ*, enquanto que a tabela 3.1 foi utilizada para detalhar as atribuições referentes aos picos caracterizados nos espectros dos polímeros e compósitos.

De maneira geral, observou-se que ambas madeiras apresentaram comportamento semelhante quanto às modificações nas bandas de infravermelho após os tratamentos de polimerização *in situ*. A partir da comparação dos espectros dos compósitos com seus respectivos controles tornou-se evidente o aumento na intensidade dos picos referentes aos polímeros.

Tabela 3.1 - Bandas dos espectros ATR-IR para as madeiras e polímeros.

Bandas	Atribuições
3340	Estiramento OH
2912 e 2849	Estiramento C-H e CH <sub>3</sub> dos polímeros
1749	Estiramento C=O do grupo carbonilo dos polímeros e ligações
1731	Estiramento simétrico C=O nas xilanas; Estiramento simétrico C=O do acetila ou ácido carboxílico.
1592	Estiramento simétrico (anel benzênico) na lignina
1504	Estiramento simétrico dos anéis aromáticos C=C na lignina
1460	Deformação C-H dos polímeros
1367	Deformação simétrica CH <sub>2</sub> na celulose e hemiceluloses
1321	Vibrações de balanço (CH <sub>2</sub> ) na celulose
1230	Estiramento simétrico C-O nas xilanas
1157	Estiramento assimétrico C-O-C na celulose e hemiceluloses
1145	Vibrações de estiramento C-O do grupo éster
896	Frequência do grupo C1 na celulose

Para a madeira, a região espectral entre 1700 e 1750 cm<sup>-1</sup>, refere-se as ligações duplas entre carbono e oxigênio (C=O) típicos de cetonas não conjugadas e ácidos carboxílicos conjugados presentes nas hemiceluloses e lignina, respectivamente (COLOM ; CARRILLO, 2005). Além disso, os grupos carboxílicos estão presentes nos extrativos da madeira, principalmente nos ácidos graxos (SILVERSTEIN et al., 2005). Todavia, nos espectros de ATR-IR dos compósitos observou-se incremento significativo na intensidade da banda a 1749 cm<sup>-1</sup> devido a presença de novos grupos C=O presentes na cadeia dos polímeros e copolímeros.

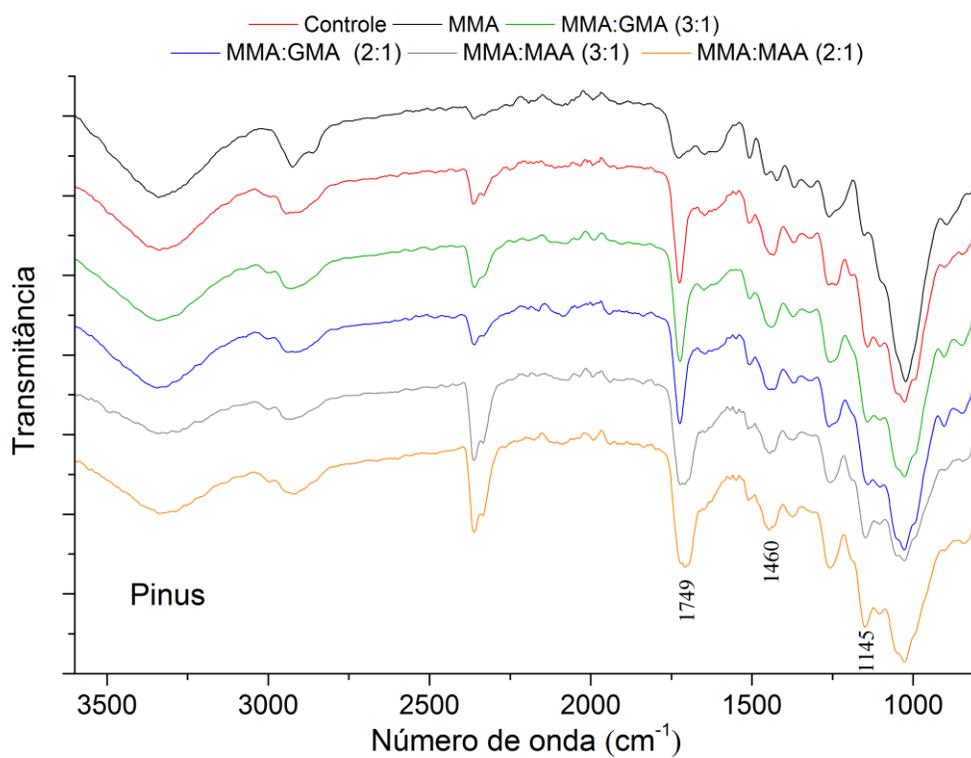
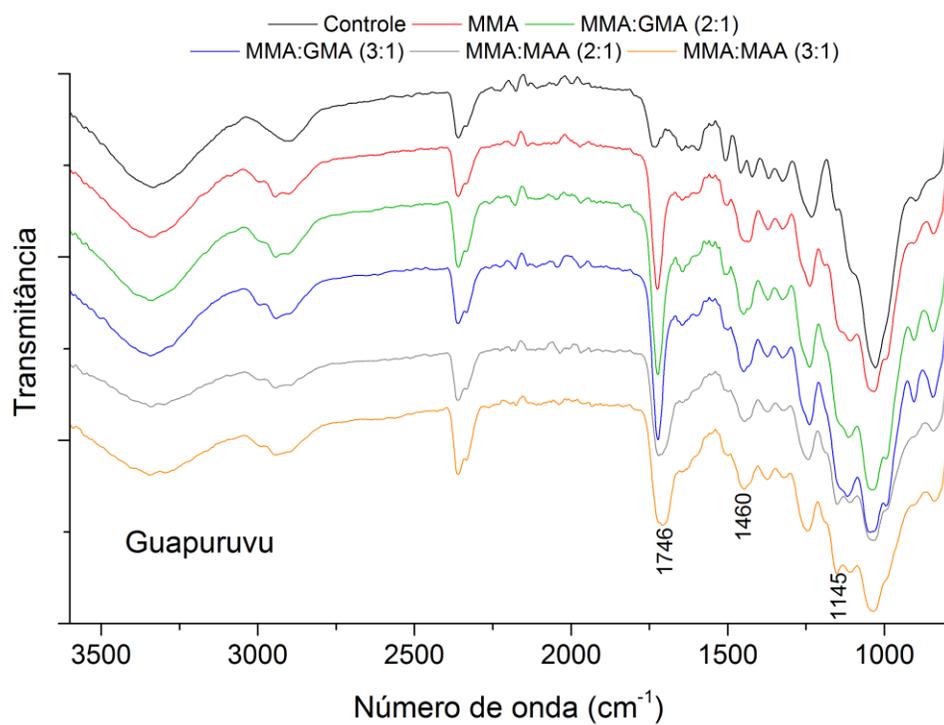


Figura 3.2 – Espectros de infravermelho para os compósitos confeccionados por polimerização *in situ*.

Observou-se incremento da intensidade nos picos a 1460 e 1145  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a deformação da estrutura C-H e ao estiramento C-O do grupo éster, respectivamente. Um aumento na banda a 750  $\text{cm}^{-1}$  pode também ser atribuída, conforme Koubaa et al. (2012), a deformação C-H reportada para o polímero PMMA.

Verificou-se maior intensidade da banda a 1145  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros dos tratamentos realizados com a inserção de GMA e MAA em comparação ao tratamento somente com MMA, tal observação indicou que ocorreu grafitação dos copolímeros durante a polimerização *in situ*, ou seja, a presença de agentes de ligação ocasionou em interação química entre estes dois materiais (madeira e copolímero).

A interação entre polímeros e/ou copolímeros com a parede celular da madeira foi anteriormente avaliada por Devi e Maji (2006) e confirmada por Islam et al. (2012), Li et al. (2013a) e Hazarika e Maji (2013), por meio do comportamento destes mesmos picos, tornando evidente a utilidade desta técnica para tais avaliações. Tais autores puderam verificar se o polímero resultante do tratamento apresenta interação física de preenchimento (Ex.: St e/ou MMA), ou se o material polimerizado apresenta interações químicas com a madeira (GMA e furfuro).l).

A banda a 3340  $\text{cm}^{-1}$  referente ao estiramento OH característico de materiais lignocelulósicos, não apresentou modificação para o tratamento com MMA, entretanto para os tratamentos com agentes de ligação observou-se um ligeiro deslocamento desta banda para 3328  $\text{cm}^{-1}$ . Essa pequena modificação dá-se devido a conversão parcial dos grupos hidroxila em novos grupos éter e o aparecimento de novas estruturas OH oriundas dos copolímeros (Li et al., 2011; Li et al., 2012).

Por outro lado, as demais bandas características da madeira não foram alteradas significativamente, à exceção da banda a 1733  $\text{cm}^{-1}$  que foi sobreposta pela banda a 1749  $\text{cm}^{-1}$  oriunda dos polímeros. Observou-se que as bandas a 1321, 1230, 1157, 896  $\text{cm}^{-1}$  referente aos polissacarídeos da madeira, e as bandas a 1592 e 1504  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a lignina, não apresentaram nenhuma modificação significativa. Tal comportamento evidenciou que o tratamento de polimerização *in situ* não degradada a estrutura química da madeira, o que é comum em outros tratamentos de cunho térmico (CALONEGO et al., 2010; CADEMARTORI et al., 2013a) utilizados para melhorar as propriedades físicas e biológicas da madeira.

### 3.3.2 Avaliação termoquímica

A figura 3.3 apresenta as curvas termogravimétricas (a) e as derivadas (b) da perda de massa em função da temperatura para os polímeros PMMA, PGMA e PMAA, realizadas com o objetivo de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos para os termogramas dos compósitos de pinus (Figuras 3.4a e 3.4b) e guapuruvu (Figuras 3.5a e 3.5b), confeccionados por polimerização *in situ*.

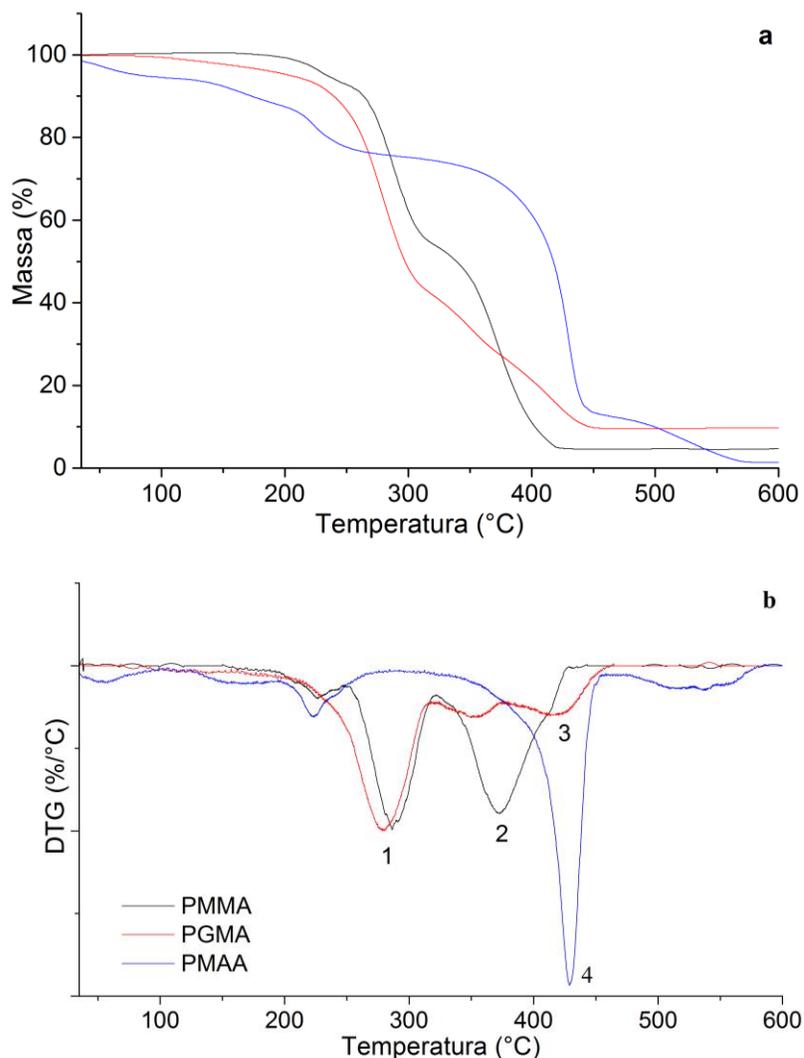


Figura 3.3 – Curvas termogravimétricas (a) e derivadas (b) para os polímeros (1 - 4 = picos de decomposição térmica dos polímeros).

Por meio da figura 3.3a e 3.3b observou-se que entre os três polímeros, o PMMA apresentou a maior estabilidade térmica e o PMAA a menor, com temperatura de início do termograma a 215 e 53°C, respectivamente.

A temperatura de início de degradação ( $T_i$ ), assim como as temperaturas dos picos correspondentes aos dois principais estágios de degradação do PMMA (pico DTG 1 e 2) corroboram com o anteriormente verificado por Ferriol et al. (2003). Tais autores avaliaram o comportamento térmico do PMMA e observaram que acima dos 150-160°C inicia-se o processo de degradação via eliminação de impurezas e transferência do radical para o final da cadeia insaturada, ao passo que aos 270°C ocorre uma clivagem da cadeia devido a fragilidade térmica das ligações *head-to-head*, e por último, entre 350-400°C, os grupos laterais metoxicarbonil são degradados e, a partir daí, ocorre uma cisão desordenada da cadeia principal.

A baixa estabilidade térmica do PMAA pode dar-se por diversos fatores, entre eles a presença em grande quantidade de materiais voláteis e ao tamanho da cadeia polimérica. Segundo Lampe et al. (2001) a degradação do PMAA tem início entre 20 e 160°C. Afora o início precoce da degradação térmica, observou-se que a temperatura de máxima degradação do PMAA (pico DTG 4) foi mais elevada que o observado para o PMMA e PGMA, ocorrendo aos 429°C.

Para a degradação térmica do PGMA observou-se similaridade com o comportamento térmico do PMMA, entretanto a principal perda de massa ocorreu aos 279°C estendendo-se até 421°C, não sendo visualizado um pico intenso próximo aos 400°C tal como observado para o PMMA.

Por outro lado, segundo Vinu e Madras (2008) o copolímero poli(MMA-co-MAA) apresenta apenas um estágio principal de degradação térmica a ~400°C. Durante a pirólise de polímeros a principal reação é de despolimerização com normalmente álcoois e estruturas anídricas sendo geradas, todavia o poli(MMA-co-MAA), particularmente, apresenta o mecanismo de ciclização intramolecular entre o éster adjacente de MMA e um grupo ácido carboxílico de MAA que resulta na formação de um anel anidrido. Esta estrutura necessita de maior energia em forma de calor para ser degradada durante o aquecimento, sendo assim mais resistente termicamente. Já o poli(MMA-co-GMA) apresenta características intermediárias entre o PMMA e o PGMA, com dois picos de

degradação típicos para cada polímero, onde quanto menor a fração de GMA no copolímero maior sua estabilidade térmica (ZULFIQAR et al., 1990)

A temperatura de decomposição inicial ( $T_i$ ) e a temperatura dos picos de DTG anteriormente citadas, bem como a massa residual após elevação da temperatura a 600°C, para os polímeros, compósitos e seus respectivos controles são expostas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Temperatura de início dos termogramas ( $T_i$ ), picos de DTG e resíduo a 600°C para os polímeros e compósitos confeccionados por polimerização *in situ*.

	Amostra	$T_i$	Picos de DTG (°C)					Resíduo 600°C
			1	2	3	4	5	
Polímero	P(MMA)	215	288	373	-	-	-	4,7
	P(GMA)	142	279	-	421	-	-	9,7
	P(MAA)	53	-	-	-	429	-	2,2
Pinus	Controle	270	-	-	-	-	352	37,5
	MMA	232	290	399	-	-	374	18,7
	MMA:GMA 3:1	184	292	-	422	-	361	10,6
	MMA:GMA 2:1	249	292	-	422	-	362	20,1
	MMA:MAA 3:1	199	290	-	-	434	366	11,2
	MMA:MAA 2:1	206	290	-	-	427	366	7,3
Guapuruvu	Controle	275	-	-	-	-	360	20,4
	MMA	270	294	397	-	-	365	19,4
	MMA:GMA 3:1	260	291	-	411	-	355	9,1
	MMA:GMA 2:1	267	290	-	411	-	345	10,2
	MMA:MAA 3:1	222	290	-	-	423	361	6,2
	MMA:MAA 2:1	264	290	-	-	425	357	7,3

Apesar de ser verificado semelhança entre as curvas termogravimétricas das madeiras controles, a madeira de guapuruvu apresentou  $T_i$  inferior, o que indica uma estabilidade térmica ligeiramente superior. Tal comportamento dá-se principalmente devido ao menor teor de extrativos dessa madeira quando comparada à madeira de pinus

(Tabela 2.3), considerando que extrativos apresentam baixo peso molecular, alguns são voláteis e apresentam baixa estabilidade térmica (POLETTO et al., 2012).

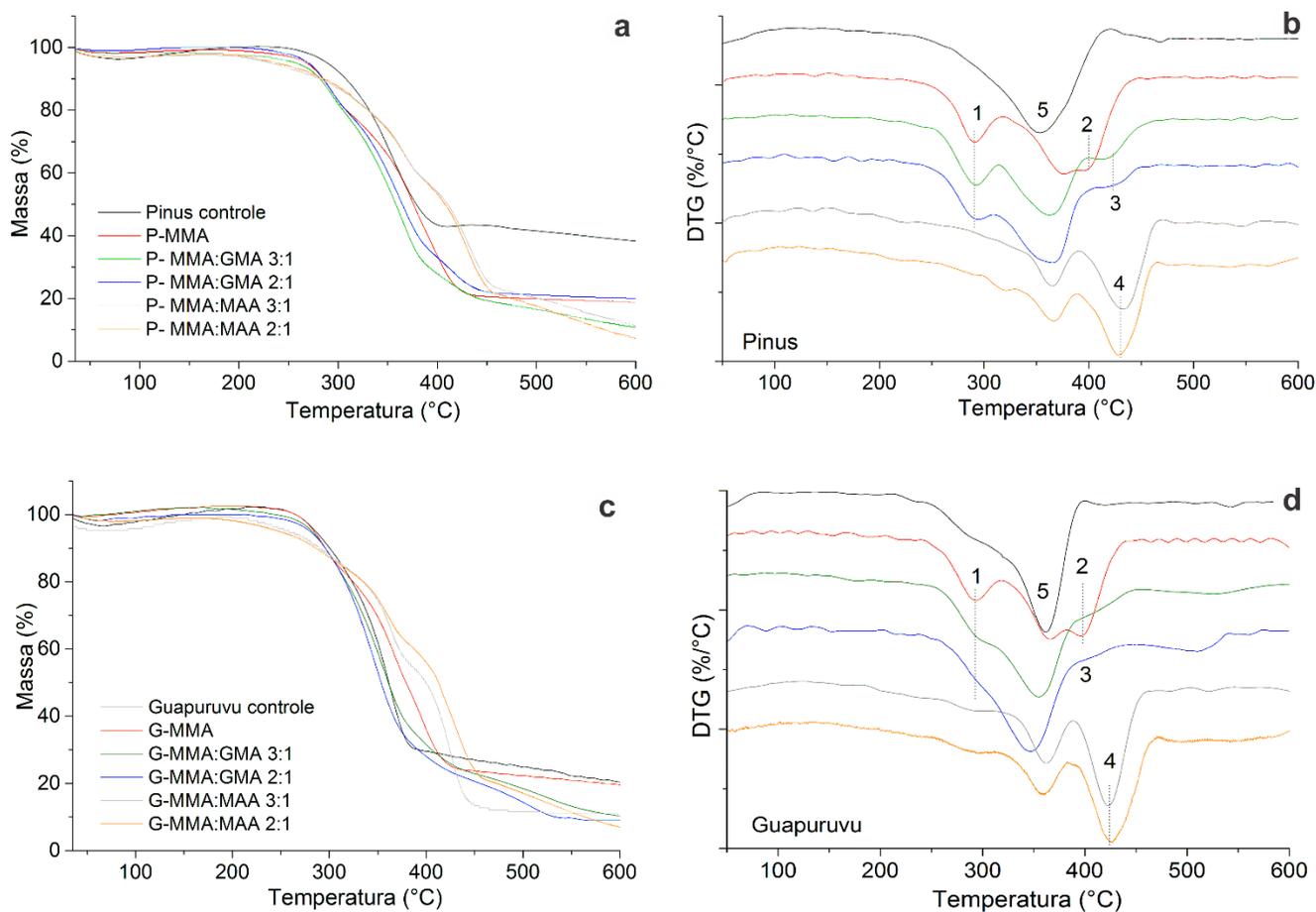


Figura 3.4 – Curvas termogravimétricas e respectivas derivadas para os compósitos de pinus (a – b) e guapuruvu (c – d)

Para a madeira de guapuruvu observou-se a presença de um ombro no pico de degradação principal (360°C), a aproximadamente 300°C, e refere-se a degradação térmica das hemiceluloses. Por outro lado, para a madeira de pinus este comportamento não foi observado, principalmente devido a pequena proporção de hemiceluloses desta madeira (~10%, Tabela 2.3).

Para ambas madeiras, observou-se que o estágio de degradação térmica iniciou-se aos 270-275°C e teve seu pico máximo entre 352-360°C. Essa ampla faixa ocorre devido a degradação da celulose amorfa juntamente com as hemiceluloses em

temperaturas mais amenas, enquanto que a celulose cristalina por ser mais estável termicamente degrada-se a temperaturas mais elevadas, como anteriormente estudado por Poletto et al. (2012).

Para a lignina não observou-se nenhum pico característico. De acordo com Yang et al. (2007) a lignina se degrada entre 100 e 700°C com uma taxa de perda de massa muito lenta em torno de  $<0,15\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ , em que apenas 40% em massa de lignina é perdida até esta temperatura, sendo o restante transformado em carbono residual (carvão).

Já nos termogramas dos compósitos são observados características do comportamento térmico dos polímeros e da madeira sem tratamento. Verificou-se que os compósitos apresentaram  $T_i$  inferior às madeiras controles, conforme anteriormente verificado por Li et al. (2013b), o que pode ser explicado devido à baixa estabilidade térmica dos polímeros utilizados no tratamento. Ainda nesse sentido, pode-se afirmar que a presença dos agentes de ligação em maior carga (3:1) acarretou nos menores resultados para  $T_i$  em ambas madeiras.

Tal fato vai de encontro com o observado por Devi et al. (2004) e Devi e Maji (2007), quando utilizaram o GMA como agente de ligação para o tratamento da madeira com estireno. Os autores observaram um ligeiro aumento na  $T_i$ , alterando de 277 °C da madeira não tratada para 280, 283 e 288°C para os tratamentos com estireno, estireno-GMA (2:1) e estireno-GMA (1:1), respectivamente. Alguns fatores, como a alta estabilidade térmica do polímero de estireno, devido sua estrutura aromática, e a baixa carga de polímeros nos compósitos (~25%) podem ter influenciado esse resultado.

De maneira geral a inserção do MAA diminui em maior escala a estabilidade térmica das madeiras tratadas, todavia este resultado era esperado, uma vez que o PMAA apresentou  $T_i$  muito baixa.

A derivada das curvas termogravimétricas de ambos compósitos de MMA (Figura 3.4b e 3.4d), mostram a presença de três picos característicos, referentes aos dois estágios de degradação térmica do PMMA e à decomposição térmica das fibras de madeira. O comportamento isolado na degradação destes elementos evidencia que não houve interação química entre o polímero de MMA e as madeiras, todavia a sobreposição parcial dos picos DTG 2 e 5 dificulta a interpretação deste resultado.

Por outro lado, para os compósitos com MMA:GMA e MMA:MAA em ambas frações (2:1 e 3:1), observou-se uma diminuição da intensidade do pico DTG 1, referente ao primeiro estágio de degradação do PMMA, para a madeira de pinus e um desaparecimento deste pico para a madeira de guapuruvu. Tal comportamento pode dar-se, de acordo com Li et al. (2013b) devido ao fenômeno de grafitação do copolímero nos polissacarídeos da madeira.

A alteração da temperatura do pico DTG 5, conforme a tabela 3.2, para os compósito de MMA:GMA e MMA:MAA, indicou que ocorreu ligações químicas entre os copolímeros e as fibras de celulose, em que os tratamentos com MAA apresentaram maior temperatura no DTG 5 do que os tratamentos com GMA. Isso explica-se devido a temperatura de degradação principal do PMAA ocorrer aos 429°C, enquanto que a principal decomposição térmica do PGMA ocorreu aos 279°C. Além disso, nos tratamentos com MMA:MAA (2:1 e 3:1) observou-se uma diminuição do pico DTG 5, o que indica que parte das fibras se degradou juntamente como polímero em temperaturas mais elevadas, conforme pode-se observar pela intensidade do pico DTG 4.

A massa residual a 600°C dos compósitos foi menor do que o observado para as madeiras controles e maior que dos polímeros, apresentando um comportamento intermediário, tal como observado por Devi et al. (2004), Devi e Maji (2007) e Li et al. (2013b). A menor massa residual para os tratamentos com agentes de ligação é outro fator que pode indicar a interação química entre os copolímeros e a madeira, uma vez que ao ocorrer a degradação térmica do copolímero as fibras unidas quimicamente são também degradadas.

Por outro lado, foi utilizada a calorimetria diferencial de varredura, sob a forma da derivada do fluxo de calor pelo tempo, para interpretar qualitativamente outros fenômenos térmicos não observados nas curvas termogravimétricas. Na figura 3.5 podem ser observados os termogramas de DSC do PMMA, PGMA e PMAA sintetizados fora da madeira, bem como os termogramas dos compósitos confeccionados por meio de polimerização *in situ* dos monômeros nas madeiras de pinus e guapuruvu.

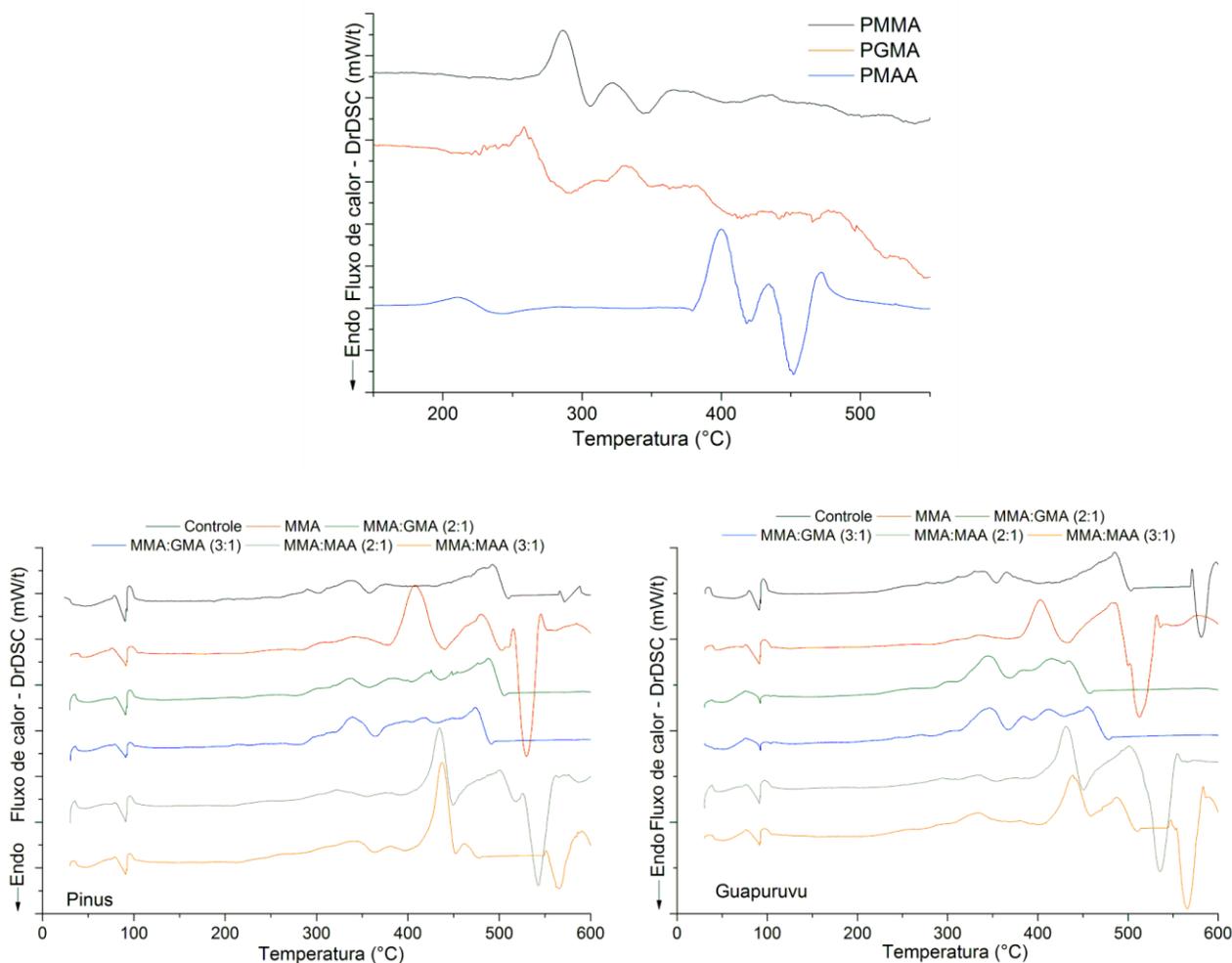


Figura 3.5 – Termogramas de DSC para os polímeros e compósitos de pinus e guapuruvu confeccionados por polimerização *in situ*.

A figura 3.5 evidencia que o processo de dessorção, referente ao pico endotérmico a 100°C, é maior para as amostras de madeira sem tratamento, o que evidencia a hidrofobicidade dos compósitos.

As amostras controle, tanto de pinus como guapuruvu, mostraram um pico exotérmico a aproximadamente 350°C, em que este pico refere-se a decomposição térmica das fibras de madeira, de acordo com o observado anteriormente por Devi e Maji (2007). Já os compósitos confeccionados a partir da polimerização *in situ* de MMA nos poros da madeira mostraram dois picos exotérmicos, em que um deles refere-se a decomposição das fibras da madeira e o outro refere-se a decomposição do PMMA sintetizado *in situ*. Observou-se um fenômeno de retardamento na temperatura de

decomposição endotérmica para o PMMA sintetizado no interior da madeira ( $\sim 420^{\circ}\text{C}$ ) quando comparado ao polimerizado fora da peça ( $\sim 300^{\circ}\text{C}$ ).

Para os compósitos confeccionados a partir da inserção de GMA como agente de ligação, foi observado apenas um pico endotérmico intenso a aproximadamente  $350^{\circ}$ . Este pico refere-se, como mencionado anteriormente, à decomposição das fibras de madeira e tal comportamento indica que o copolímero polimerizado *in situ* e as fibras vegetais decompueram-se como um único material, o que confirma a ligação química entre o copolímero e a parede celular da madeira.

Devi e Maji (2007), observaram o mesmo comportamento ao inserir o monômero de GMA ao estireno para a confecção de compósitos de pinus por polimerização *in situ*, todavia verificaram que a temperatura do pico deslocou-se ligeiramente para temperaturas mais elevadas.

Por outro lado, nos compósitos de ambas madeiras com a inserção de MAA como agente de ligação verificou-se a presença de dois picos exotérmicos referentes a decomposição das fibras, a  $\sim 350^{\circ}\text{C}$ , e do copolímero de poli(MMA-co-MAA) a aproximadamente  $430^{\circ}\text{C}$ . Novamente observou-se um retardo na temperatura de decomposição do copolímero sintetizado *in situ*, todavia isto pode ter-se dado devido a polimerização realizada fora da madeira ter sido apenas do PMAA e não do copolímero.

O surgimento de outro pico endotérmico a temperaturas mais elevadas para os compósitos de MMA, bem como os compósitos com a presença de MAA como agente de ligação, indica que a decomposição do polímero e copolímero formado ocorreu em duas etapas, sendo a primeira envolvendo o fenômeno de fusão seguido de decomposição e a segunda apenas de decomposição química da cadeia polimérica, levando em consideração que a decomposição de materiais estudada em curvas DSC pode aparecer tanto como um pico endotérmico como exotérmico (BERNAL et al., 2002).

### 3.3.3 Avaliação da higroscopicidade

Por meio da figura 3.6 observou-se que os compósitos apresentaram teor de equilíbrio higroscópico significativamente mais baixo que as madeiras sem tratamento. Verificou-se para ambas madeiras que o compósito confeccionado com a utilização de

MAA como agente de ligação apresentou  $TU_{eq}$  significativamente mais elevado que os demais tratamentos, o que confirma o baixo caráter hidrofóbico do polímero formado por este monômero, anteriormente relatado por Krieg et al. (2010).

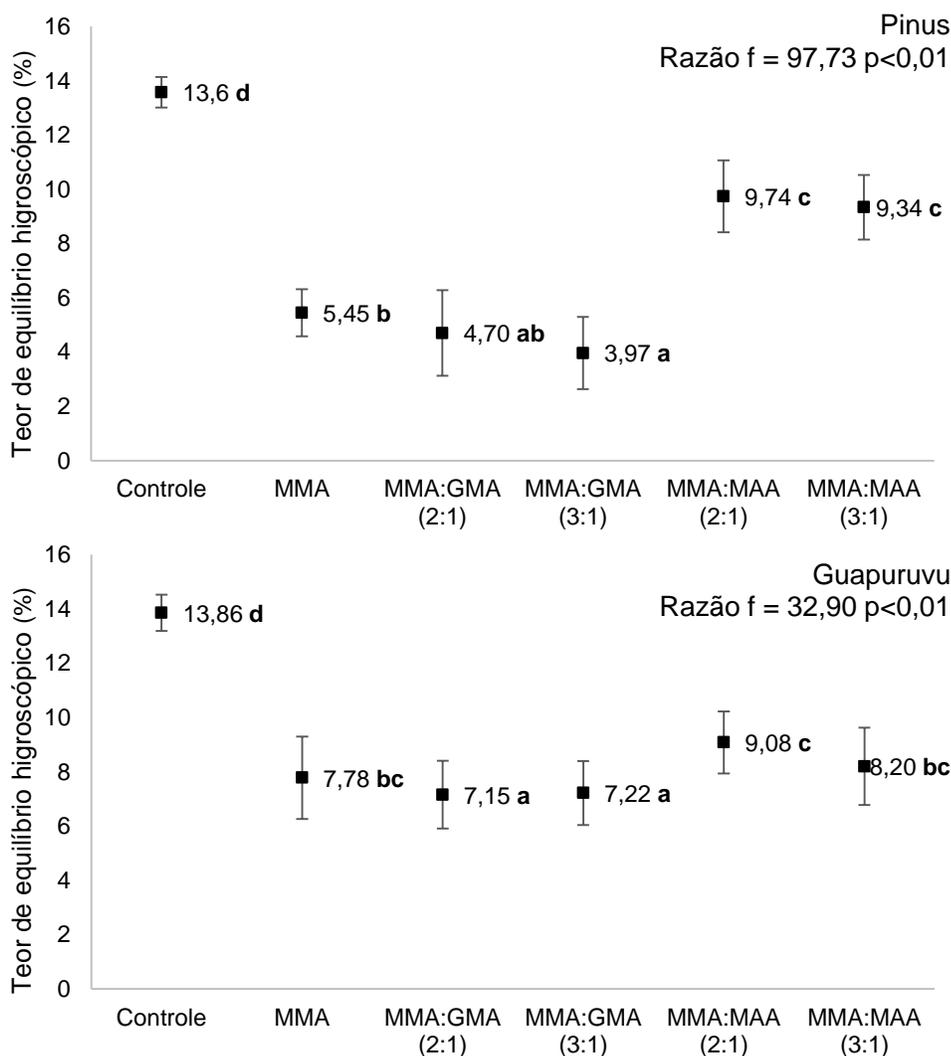


Figura 3.6 – Teor de equilíbrio higroscópico para os compósitos de pinus e guapuruvu.

Os resultados para redução no teor de equilíbrio higroscópico corroboram com o observado por Hadi et al. (2013) no tratamento da madeira de Jabon (*Anthocephalus cadamba* Miq.) por polimerização *in situ* de MMA. Tais autores verificaram uma redução de ~7% no  $TU_{eq}$ , tal como o observado para os compósitos confeccionados pelo tratamento com MMA, deste estudo. Comprovou-se que somente com um preenchimento

físico de lumens e vasos da madeira já é possível obter diminuição significativa na higroscopicidade da madeira.

O desempenho higroscópico superficial das madeiras tratadas foi avaliado por meio da cinética do ângulo de contato e está apresentado nas figuras 3.7 e 3.8 para a madeira de pinus e guapuruvu, respectivamente. De maneira geral observou-se que a diferença anatômica entre os planos tangencial e radial não interferiram no comportamento do ângulo de contato, sendo tal fator sobreposto pelo efeito dos polímeros e copolímeros na superfície das madeiras.

Para todas as curvas de ângulo de contato em função do tempo, os valores são máximos no início do ensaio (5s) e decaem ao longo do tempo (até 95s), igualmente ao observado em estudos anteriores com a utilização desta técnica para a avaliação de higroscópica de materiais lignocelulósicos (JARUSOMBUTI ; AYRILMIS, 2011; AYRILMIS et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013a; KAYMAKCI et al., 2013).

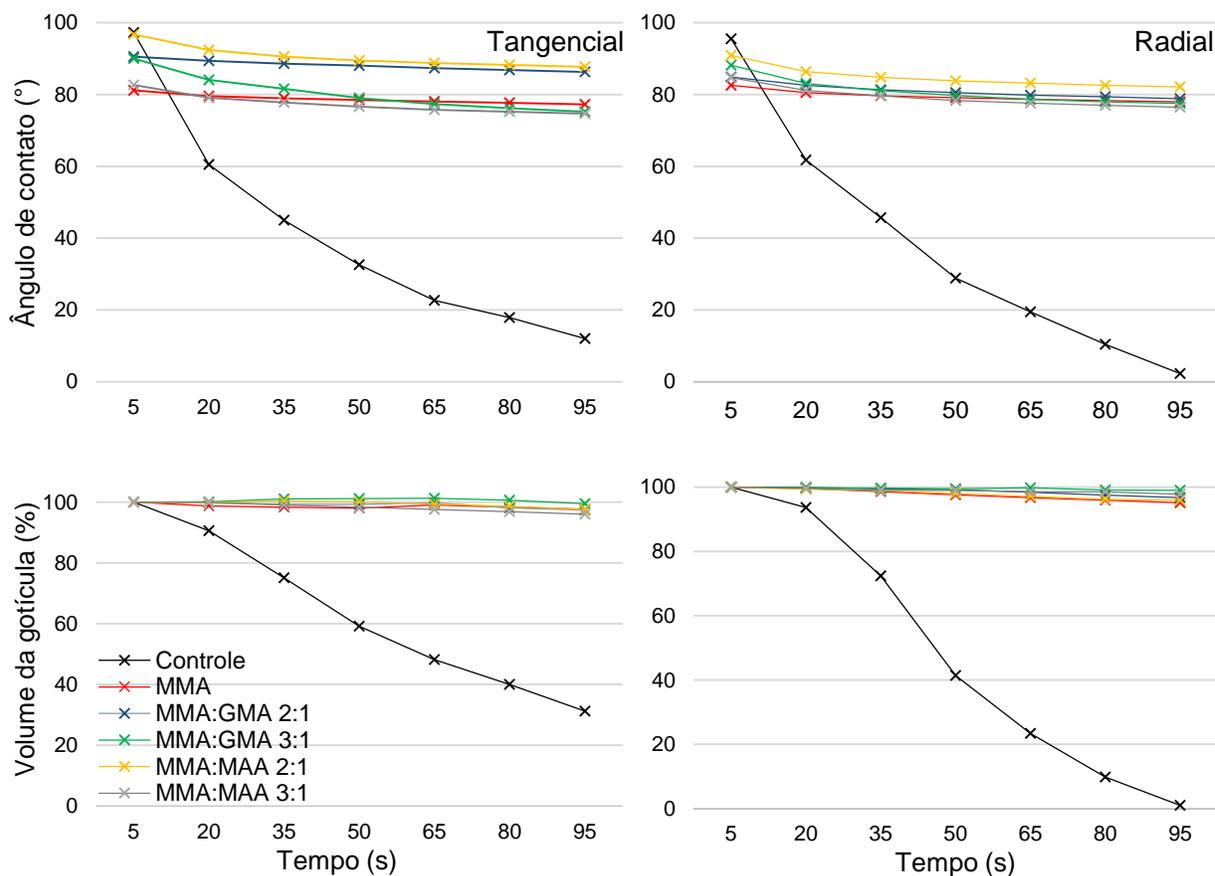


Figura 3.7 – Cinética do ângulo de contato para os compósitos e controle de pinus.

Observou-se que no início do ensaio, aos 5s de contato entre a gotícula e a superfície, a madeira controle de guapuruvu apresentou ângulo de contato entre 40-45° e ao final do ensaio o ângulo permaneceu entre 0-10°. Todavia após a polimerização *in situ* de MMA para a confecção dos compósitos o ângulo de contato aumentou para 85-90° e ao final do ensaio apresentou valores entre 80-85°.

Para a madeira de pinus verificou-se o mesmo comportamento do compósito com MMA em relação ao controle. Constatou-se que inicialmente esta madeira em sua forma original apresentou ângulo de contato alto, entretanto ao término do ensaio o ângulo reduziu para aproximadamente 10°, enquanto que o compósito de MMA manteve o resultado para o ângulo de contato próximo a 80° durante todo tempo de cinética (95 s), mostrando-se extremamente estável.

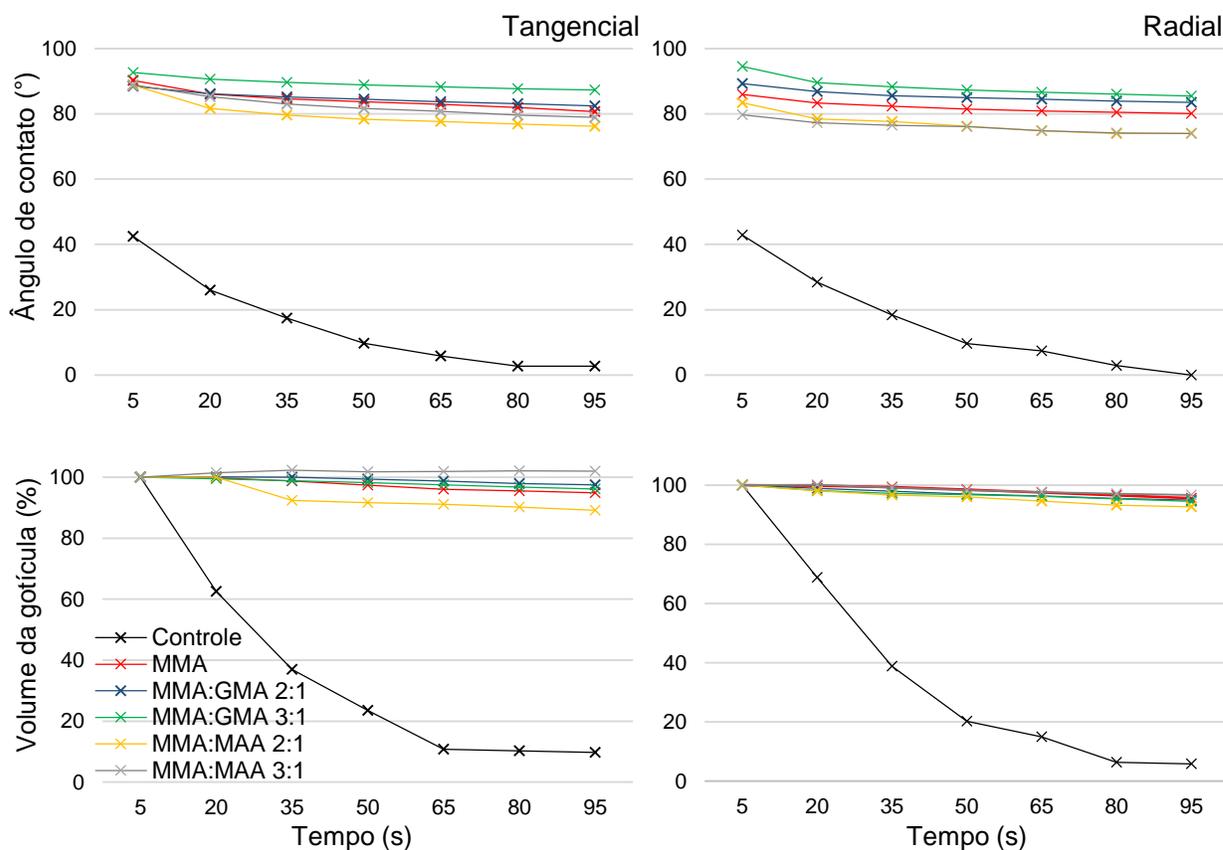


Figura 3.8 – Cinética do ângulo de contato para os compósitos e controle de guapuruvu.

Resultados semelhantes a estes foram observados por Mamiński et al. (2013) em compósitos confeccionados pelo tratamento da madeira de Beech (*Fagus sylvatica* L.)

com butil metacrilato e butil acrilato, e também por Li et al. (2013b) para compósitos poliméricos de Poplar (*Populus ussuriensis* Korn) confeccionados via polimerização *in situ* de poli(MMA-co-St).

A partir da inserção do monômero de GMA para a copolimerização *in situ* de poli(MMA-co-GMA), em ambas frações, observou-se que o ângulo de contato aumentou ligeiramente para ambas madeiras. Verificou-se que ao início do teste o ângulo foi de 95-100° e aos 95s de deposição caiu para 85-90°. No entanto, para as duas madeiras, a copolimerização *in situ* de poli(MMA-co-MAA), com 2:1 e 3:1 de agentes de ligação, apresentaram resultados menos satisfatórios para o ângulo de contato quando comparados aos demais compósitos.

Outro fator muito importante, porém pouco discutido, é o comportamento do volume da gotícula ao longo do período de deposição. Observou-se para as madeiras controles que o volume da gotícula apresenta-se entre 30 e 0% ao final da cinética do ângulo de contato, o que evidencia um forte fenômeno de absorção da gotícula pela madeira. A maior absorção superficial da gotícula foi observada para a madeira de pinus na secção radial, seguida de ambos planos analisados da madeira de guapuruvu.

Em contrapartida, a permanência do volume da gotícula perto de 100% durante toda cinética para as amostras dos compósitos evidenciou que a ligeira diminuição no ângulo de contato para os compósitos deu-se por espalhamento superficial da gotícula, sendo ausente o fenômeno de absorção. Dito de outro modo, pode-se afirmar que os níveis de repelência à água na superfície dos compósitos são extensivamente superiores aos controles.

Já para o comportamento de absorção de água em condições drásticas de umidade, ou seja, a partir da imersão das amostras, utilizou-se curvas para cinética de absorção a curto prazo (até 96h) para os compósitos de pinus e guapuruvu e seus respectivos controle, conforme visualizado na Figura 3.9.

Por meio da figura 3.9, observou-se que naturalmente a madeira de guapuruvu é mais higroscópica que a madeira de pinus, o que deve-se a sua baixa massa específica (0,27 g.cm<sup>-3</sup>) e alta porosidade (80%). Verificou-se que nas primeiras 2h de ensaio a madeira de guapuruvu apresentou %AA acima de 100% enquanto que a madeira de pinus apresentou resultado próximo aos 50%. O comportamento altamente higroscópico da

madeira de guapuruvu fez com que essa madeira atingisse níveis acima de 250% para %AA ao final das 96h de imersão, enquanto que para pinus observou-se %AA de aproximadamente 100%.

Na cinética de absorção de água dos compósitos observou-se resultados para %AA claramente inferiores aos encontrados para os controles. Verificou-se valores entre 18 e 30% para a madeira tratadas de pinus e 23 e 43 % para guapuruvu, sendo aproximadamente 3-5 e 5-10 vezes inferiores que os resultados encontrados para seus respectivos controles.

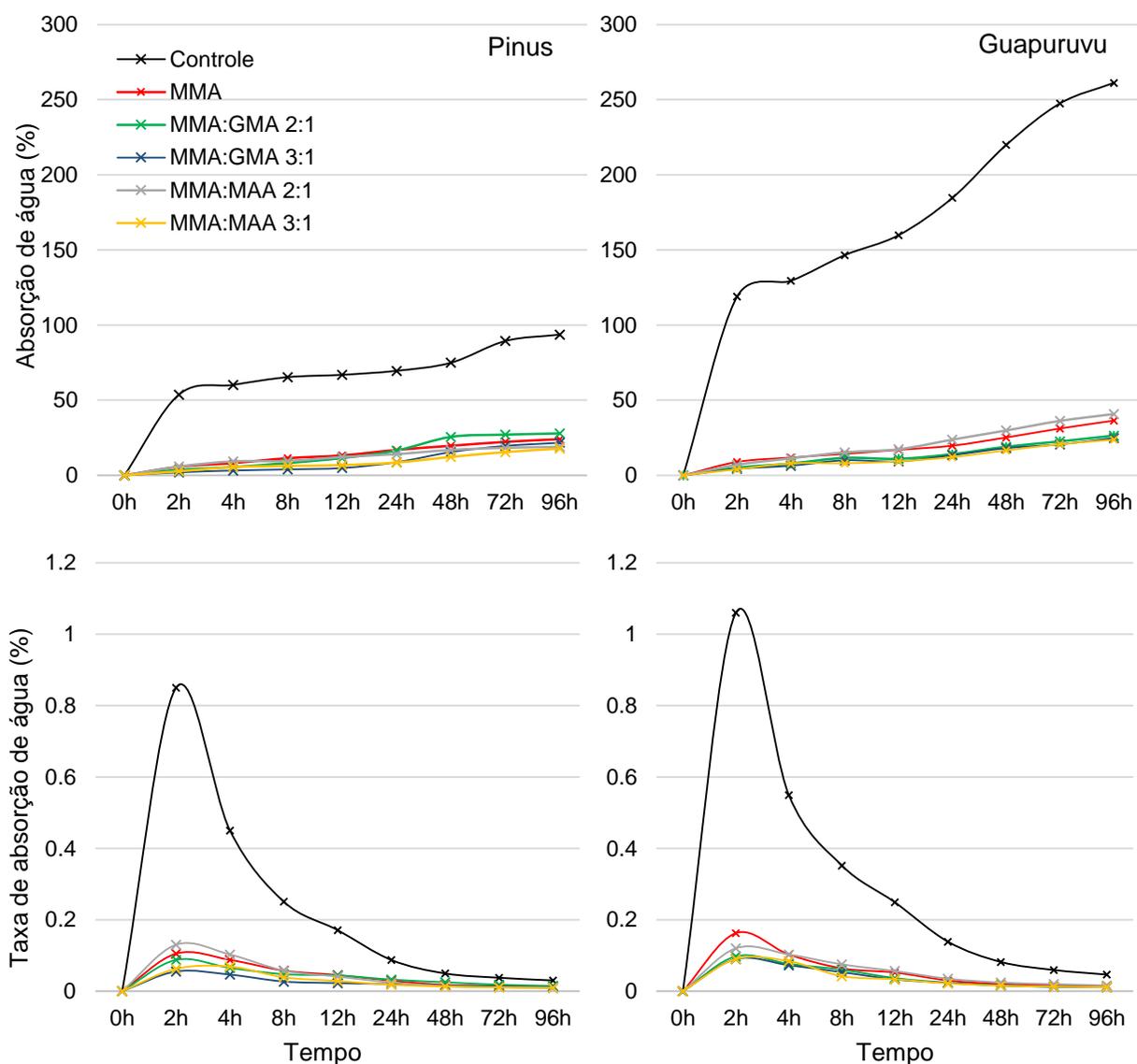


Figura 3.9 – Absorção e taxa de absorção de água compósitos confeccionados por polimerização *in situ* e seus respectivos controles.

Baysal et al. (2007) observaram 250,4% de massa de água absorvida para a madeira de Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) sem tratamento, colocada em água até a submersão espontânea, todavia durante o mesmo período os compósitos da mesma madeira com St, MMA e MMA+St (1:1) apresentaram valores entre 31 e 35%. Além disso, resultados semelhantes foram observados por Islam et al. (2013) no tratamento por polimerização *in situ* de acrilonitrila nas madeiras tropicais de jelotong (*Dyera costulata*), terbulan (*Endospermum diadenum*), batai (*Paraserianthes moluccana*), rubber (*Hevea brasiliensis*) e pulai (*Alstonia pneumatophora*), bem como por Devi e Maji (2006) para compósitos de pinus e GMA+St e Li et al. (2013) para compósitos de poplar e MMA+GMA.

Por meio da curva para a taxa de absorção de água ( $T_{AA}$ ) presente na figura 3.8 pode ser observado que os maiores níveis de absorção ocorreram nas primeiras duas horas de imersão. A absorção de água foi nitidamente maior para as madeiras sem tratamento, já quando compara-se a máxima  $T_{AA}$  entre tratamentos observou-se que os tratamentos com MMA e MMA:MAA (2:1), em ambas madeiras, apresentaram resultados estatisticamente superiores que os demais (Tabela 3.3).

A tabela 3.3 apresenta a análise de variância simples (ANOVA *one-way*) utilizada para avaliar o comportamento entre os compósitos para a absorção de água verificada aos 4 dias de imersão ( $\%AA_{m\acute{a}x}$ ), a máxima taxa de absorção ( $TA_{m\acute{a}x}$ ), bem como para os parâmetros de eficiência de repelência a água (WRE) e eficiência anti-inchamento (ASE) após o quarto ciclo de imersão em água.

Para os resultados de  $\%AA_{m\acute{a}x}$  foi observado superioridade estatística dos tratamentos de MMA e MMA:GMA (3:1) para a madeira de pinus e MMA e MMA:MAA (2:1) para guapuruvu. O comportamento mais hidrofílico dos tratamentos com ácido metacrílico como agente de ligação, anteriormente observado para a cinética do ângulo de contato e teor de umidade de equilíbrio, não foi observado para o  $AA_{m\acute{a}x}$ . Tal fato pode ter-se dado devido a maior lixiviação de polímeros destas amostras durante os períodos de imersão e secagem, o que significaria que a menor massa destas amostras após os ciclos de imersão não ocorreu devido a menor absorção e sim pela maior perda de massa de polímeros por lixiviação, conforme mostrado na figura 2.7 (Capítulo 2).

Além disso, os resultados da ANOVA simples evidenciaram que os compósitos com os agentes de ligação GMA e MAA na copolimerização *in situ* apresentaram

resultados estatisticamente maiores para o WRE e o ASE, quando comparado ao tratamento com MMA sem agentes de ligação. Para estes parâmetros houve exceção do tratamento com o agente de ligação MAA na fração 2:1 que apresentou resultados iguais estatisticamente ao tratamento com MMA, em ambas madeiras, o que confirma a baixa hidrofobicidade de tal compósito.

Tabela 3.3 – Parâmetros de absorção de água e estabilidade dimensional dos compósitos confeccionados por polimerização *in situ*.

	Compósito	%AA <sub>máx</sub>	T <sub>AAmáx</sub>	WRE	ASE
Pinus	MMA	27,3 ± 4,6 <sup>b</sup>	0,11 ± 0,02 <sup>b</sup>	57,3 ± 7,0 <sup>a</sup>	52,9 ± 7,2 <sup>a</sup>
	MMA:GMA 2:1	28,9 ± 5,1 <sup>b</sup>	0,09 ± 0,01 <sup>b</sup>	71,3 ± 3,2 <sup>b</sup>	75,9 ± 7,0 <sup>c</sup>
	MMA:GMA 3:1	21,8 ± 5,2 <sup>a</sup>	0,05 ± 0,01 <sup>a</sup>	78,3 ± 3,5 <sup>c</sup>	74,6 ± 8,1 <sup>c</sup>
	MMA:MAA 2:1	18,7 ± 2,5 <sup>a</sup>	0,13 ± 0,03 <sup>c</sup>	55,8 ± 6,1 <sup>a</sup>	58,7 ± 9,2 <sup>ab</sup>
	MMA:MAA 3:1	19,9 ± 4,5 <sup>a</sup>	0,06 ± 0,01 <sup>a</sup>	74,5 ± 8,8 <sup>bc</sup>	65,9 ± 12,2 <sup>b</sup>
	<i>Razão F</i>	9,23	25,39	26,64	11,54
	<i>Valor p</i>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Guapuruvu	MMA	38,1 ± 13,4 <sup>b</sup>	0,15 ± 0,06 <sup>c</sup>	79,2 ± 6,3 <sup>a</sup>	62,8 ± 7,9 <sup>a</sup>
	MMA:GMA 2:1	27,2 ± 5,5 <sup>a</sup>	0,11 ± 0,04 <sup>ab</sup>	89,8 ± 2,3 <sup>b</sup>	79,3 ± 16,5 <sup>b</sup>
	MMA:GMA 3:1	26,5 ± 6,2 <sup>a</sup>	0,09 ± 0,03 <sup>ab</sup>	89,0 ± 2,5 <sup>b</sup>	80,7 ± 9,4 <sup>b</sup>
	MMA:MAA 2:1	42,5 ± 11,3 <sup>b</sup>	0,12 ± 0,02 <sup>bc</sup>	81,3 ± 6,7 <sup>a</sup>	66,7 ± 9,8 <sup>a</sup>
	MMA:MAA 3:1	23,8 ± 4,7 <sup>a</sup>	0,09 ± 0,01 <sup>a</sup>	90,0 ± 1,6 <sup>b</sup>	72,5 ± 11,5 <sup>ab</sup>
	<i>Razão F</i>	8,3	4,39	13,51	4,60
	<i>Valor p</i>	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Entre espécies, médias na coluna seguidas por letras iguais não apresentam diferença estatisticamente significativa, de acordo com o teste LSD de Fisher.

Os resultados para os parâmetros de WRE e ASE ao longo dos 4 ciclos de imersão são expostos nas figuras 3.10 e 3.11, respectivamente. A magnitude dos valores observados para tais avaliações, entre 95-55% para WRE e 105 e 50% para ASE, está de acordo com o observado anteriormente por outros autores em compósitos de madeira confeccionados via polimerização *in situ* (DEVI et al., 2004; MAGALHÃES ; DA SILVA, 2004; BAYSAL et al., 2007; ISLAM et al., 2011; LI et al., 2012).

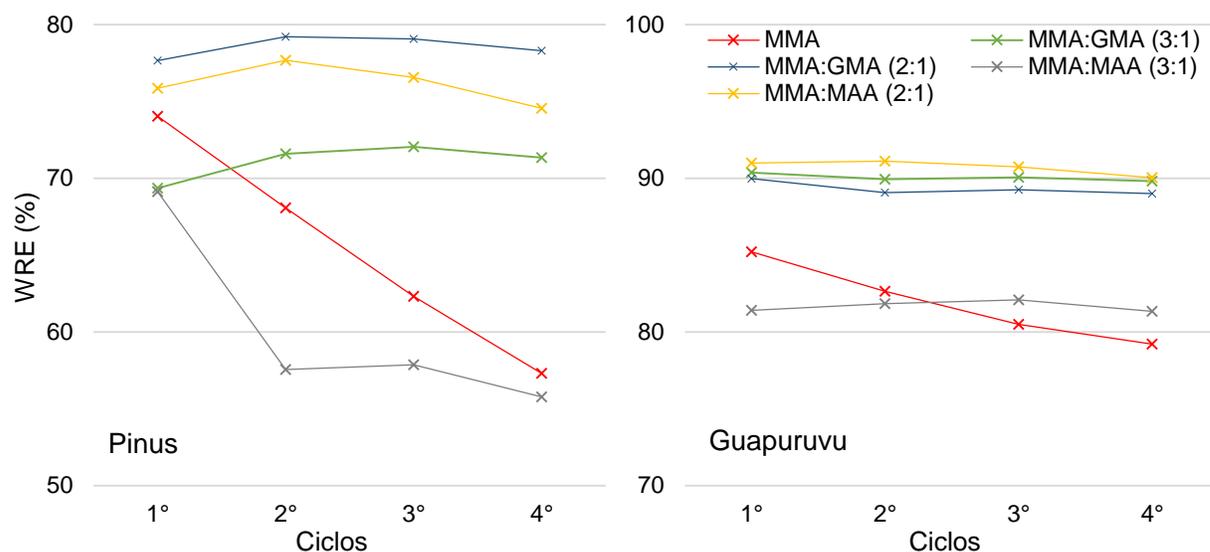


Figura 3.10 – Grau de eficiência de repelência à água dos compósitos em função dos quarto ciclos de imersão.

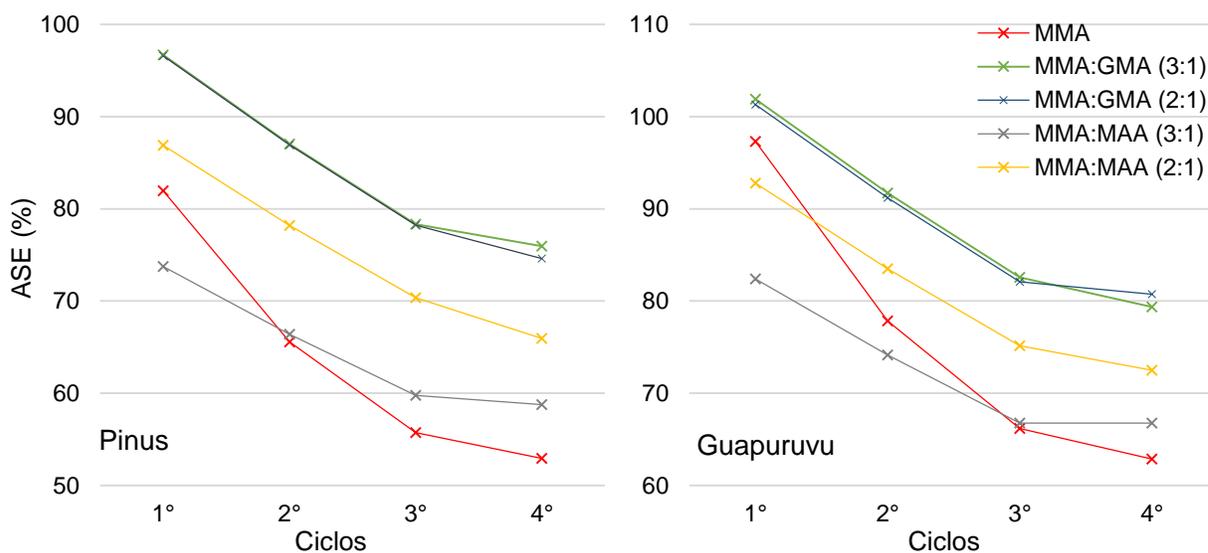


Figura 3.11 – Eficiência anti-inchamento dos compósitos em função dos quarto ciclos de imersão.

Observou-se que o WRE do compósito com MMA, para ambas madeiras, foi máximo no primeiro ciclo e decaiu expressivamente para os demais ciclos. Tal fato indica que a eficiência deste tratamento diminui ao longo do tempo quando a madeira é exposta a condições drásticas de umidade, o que tende a prejudicar a utilização deste tratamento em regiões com períodos de chuva e calor alternados.

A exceção do compósito de MMA:MAA (2:1) para a madeira de pinus, os demais compósitos com a utilização de agentes de ligação apresentaram resultados mais satisfatórios. Tais materiais além de apresentarem resultados numericamente mais elevados, apresentaram constância nos resultados ao longo dos quatro ciclos, o que indicou a manutenção da eficiência de repelência à água durante a sucessão de imersões.

O efeito positivo dos agentes de ligação no WRE dos compósitos feitos por polimerização *in situ*, foi anteriormente verificado por Devi et al. (2004) a partir da inserção de GMA na polimerização de estireno, por Li et al. (2012) com a inserção de GMA em MMA para o tratamento da madeira de poplar chinesa e também por Islam et al. (2011) com a utilização de hexametileno de diisocianato como agente de ligação para o MMA no tratamento da madeira diversas espécies tropicais malaias.

Além disso, Magalhães e Da Silva (2004) observaram que somente com a utilização de estireno, para a confecção de compósitos de caribbean pine, ocorreu uma pequena redução no WRE após o primeiro ciclo de imersão em água, todavia a partir da inserção de álcool furfurílico tal comportamento de redução desapareceu dando lugar a uma constância nos resultados ao longo dos 4 ciclos de imersão e secagem. Por outro lado, Li et al. (2012) observaram uma pequena redução inicial seguida de estabilização do WRE para os tratamentos com e sem a presença de agentes de ligação.

De maneira geral, para o ASE observou-se constante redução até o terceiro ciclo de imersão em água seguido de uma leve estabilização do 3º para o 4º ciclo. Os compósitos de MMA:GMA em ambas frações apresentaram os melhores resultados para as duas madeiras, seguidos pelo compósito de MMA:MAA (3:1). Os compósitos com a utilização de MMA e MMA:MAA (2:1) apresentaram os piores resultados de estabilidade dimensional.

Para o compósito de pinus sem agente de ligação, o ASE diminuiu de 83% no 1º ciclo para 55% no 4º ciclo, e de 97 para 65% para a madeira de guapuruvu, enquanto que os tratamentos com GMA foram ambos de 97 para 75% e 103 para 80%, para pinus e guapuruvu, respectivamente.

O aumento do ASE a partir da inserção de agentes de ligação corrobora com o anteriormente observado por Islam et al. (2011). Tais autores observaram que ao

adicionar hexametileno de diisocianato, como agente de ligação, no tratamento com metil metacrilato os resultados para o ASE foram três vezes mais satisfatórios.

Os melhores resultados foram observados para os tratamentos com GMA na solução impregnante devido a maior interação dos copolímeros formados com a parede celular da madeira, o que tende a impedir o inchamento das fibras devido a inacessibilidade da água aos grupos OH reativos presentes nos polissacarídeos da madeira. Além disso, segundo Ding et al. (2008) o fenômeno físico de preenchimento de lumens e poros também explica a redução no inchamento de amostras tratadas por polimerização *in situ*, devido a maior dificuldade de penetração da água nos capilares da madeira. Tal fato explica os valores consideravelmente bons observados para os compósitos de MMA sem a utilização de agentes de ligação.

Além disso, Li et al. (2012) evidenciaram que independentemente da utilização de agentes de ligação, o ASE tende a diminuir gradualmente até as primeiras 144h de imersão, e em seguida ocorre uma estabilização da eficiência do tratamento até 720h. Nesse contexto, Devi e Maji (2007), mostraram que no intervalo entre 30 min e 168h ocorreu redução constante e gradual nos resultados de ASE para os tratamentos com St e St:GMA (1:1) na madeira de pinus.

### **3.4 Conclusão**

As propriedades físico-químicas dos compósitos de pinus e guapuruvu feitos via polimerização *in situ*, foram caracterizados por meio da espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, testes de absorção de água e estabilidade dimensional, bem como pela cinética do ângulo de contato.

De acordo com os resultados obtidos no presente capítulo pode-se concluir que a espectroscopia no infravermelho foi eficiente para avaliar qualitativamente a presença dos polímeros formados no interior das madeiras, principalmente pelo incremento significativo nas bandas a 1746, 1460 e 1145  $\text{cm}^{-1}$ , referentes aos grupos funcionais dos polímeros. No conjunto a partir das técnicas térmicas de TGA e DSC pode-se avaliar a interação química dos copolímeros com a madeira a partir da inserção dos monômeros de GMA e MAA.

Em relação a higroscopicidade dos compósitos concluiu-se que apesar do tratamento somente com MMA já apresentar bons resultados, após a inserção de GMA e MAA obteve-se melhores incrementos na hidrofobicidade das amostras. Entre os agentes de ligação o GMA apresentou-se como melhor opção para aumentar a hidrofobicidade tanto superficial como volumétrica de ambas madeiras.

A estabilidade dimensional (ASE) comportou-se da mesma maneira, apresentando melhores resultados para os tratamentos com a inserção de GMA na solução impregnante.

## 4 RESISTÊNCIA MECÂNICA DOS COMPÓSITOS

### 4.1 Introdução

Ao longo da história, as características únicas e abundância incomparável da madeira transformaram-lhe numa excelente escolha para a aplicação em residências e outras estruturas, móveis, ferramentas, veículos e objetos decorativos. Atualmente, pelas mesmas razões, como material de construção tem um grande consumo, principalmente em países desenvolvidos, tanto para aplicações definitivas como material auxiliar provisório.

No Brasil, o setor de construção civil é pouco capacitado na utilização de madeira como material estrutural, o que é um erro, considerando a grande quantidade disponível desta matéria prima. Todavia o bloqueio deste setor quanto à aplicação de madeira não é à toa e está relacionado ao baixo desenvolvimento tecnológico deste material quando comparado ao nível internacional, bem como à outros materiais.

Internacionalmente, as limitações da madeira em sua forma original estão sendo suprimidas a partir da utilização da tecnologia de materiais compósitos. Dentre estes compósitos destacam-se o *oriented strand board* (OSB), as vigas sanduiche de lâminas coladas (LVL), o *plywood* e os compósitos polímero-madeira (FERABOLI, 2008; NAGHIPOUR et al., 2011; FAN, 2012; KAZEMI et al., 2013; MANALO et al., 2013; XU et al., 2014), utilizadas para aplicações que requerem menor exigência mecânica do material como os pisos, decks, cercas e componentes de esquadrias até aquelas em que o material é submetido a cargas relativamente altas e constantes como as vigas I, tradicionalmente utilizadas em construções *wood-frame*.

Nesse sentido, para ampliar a aplicação de compósitos poliméricos na engenharia de construção, é necessário que ocorra desenvolvimento em tecnologias alternativas à aquelas tradicionalmente utilizadas. Comumente, os compósitos polímero-madeira em utilização comercial são confeccionados a partir da mistura de um polímero termoplástico (PP, HDPE, PVC, etc.) com partículas de madeira, seguida de moldagem por extrusão ou compressão (SATYANARAYANA et al., 2009; JARUSOMBUTI ; AYRILMIS, 2011; AYRILMIS et al., 2012). Todavia, sabe-se da possibilidade de confeccionar materiais compósitos

poliméricos a partir do tratamento de madeira sólida via polimerização *in situ* de monômeros (DING et al., 2008; DEVI ; MAJI, 2013; DING et al., 2013; HADI et al., 2013; LI et al., 2013b).

Este método de fabricação de compósitos aproveita-se da microestrutura da madeira como um esqueleto resistente e estruturalmente bem organizado, a qual é reforçada por meio de polímeros sintetizados *in situ*. Além disso, podem ser confeccionados com madeira de baixa qualidade e rápido crescimento e normalmente apresentam propriedades físicas, biológicas e mecânicas muito superiores à madeira (LI et al., 2012; DEVI ; MAJI, 2013; ISLAM et al., 2013).

Diversos estudos foram conduzidos com o objetivo de caracterizar as propriedades mecânicas destes compósitos. Até o momento, diversos autores (JOSHI et al., 2005; DEVI ; MAJI, 2006; DEVI ; MAJI, 2007; ISLAM et al., 2012; DING et al., 2013) observaram resultados satisfatórios nas propriedades mecânicas de flexão estática, compressão axial, impacto e dureza, em que tais incrementos variaram de acordo com a escolha do polímero (MMA, GMA, St, FA, AN, etc.), madeira (pinus, poplar, rubber, etc.), catalisador (AIBN, PBO, etc.) e das variáveis do processo (tempo de impregnação e tipo de polimerização, principalmente). Além disso o incremento nas propriedades mecânicas está diretamente relacionado com a carga de polímero presente no compósito e a quantidade e tipo de agente de ligação (LI, 2011 e HAZARIKA ; MAJI, 2013).

Por outro lado, pouco se estudou sobre fragilidade destes materiais durante a fratura. Segundo Phuong et al. (2007) a fragilidade é caracterizada por uma fratura súbita em uma deformação relativamente pequena, e devido ao perigo ao qual esse comportamento é atrelado, grande atenção deve ser dada ao conhecimento desta propriedade em compósitos para aplicações estruturais, principalmente para evitar riscos.

Dessa forma, com base no conhecimento previamente introduzido sobre a importância da caracterização mecânica como pré-requisito para a inserção destes materiais na engenharia de construção, o presente capítulo tem por objetivo avaliar as propriedades mecânicas de compósitos das madeiras de *Pinus taeda* e Guapuruvu confeccionados por meio de impregnação seguido de polimerização *in situ* de metil metacrilato (MMA) com a utilização de glicidil metacrilato (GMA) e ácido metacrílico (MAA) como agentes de ligação.

## 4.2 Material e Métodos

As informações referentes a seleção de materiais, confecção dos corpos de prova e ao tratamento de polimerização *in situ* seguiram os procedimentos descritos nos itens 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.4, respectivamente.

### 4.2.1 Resistência à flexão estática

O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 30000, do Laboratório de Propriedades Mecânicas do Curso de Engenharia Industrial Madeireira (UFPEl). Para tanto utilizou-se flexão em três apoios, vão de 140 mm, velocidade de deformação de 0,63 mm.min<sup>-1</sup> e célula de carga de 2 kN.

Os ensaios foram realizados com uma ligeira alteração da norma ASTM D143-94 (2000), à qual baseou-se na diminuição da área da secção transversal dos corpos de prova de 25 x 25 mm para 10 x 10 mm, no entanto manteve-se a proporcionalidade da velocidade de deformação e comprimento do vão de apoio.

Utilizou-se 15 repetições por compósito e madeiras controles para obter o módulo de elasticidade (MOE) e a resistência à flexão (MOR) por meio das equações 4.1 e 4.2. Os resultados foram apresentados em MPa e para tanto utilizou-se a convenção de que 1 kgf.cm<sup>-2</sup> é igual a 0,0980665 MPa.

$$\text{MOE} = \frac{P \cdot L^3}{3 \cdot i \cdot f} \quad \text{em que:} \quad i = \frac{b \cdot h^3}{12} \quad (4.1)$$

$$\text{MOR} = \frac{3F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (4.2)$$

em que: P = carga aplicada (kgf); F = força máxima (kgf) L = largura do vão de apoio (cm); i = momento de inércia (cm<sup>4</sup>); f = fecho máxima (cm) ; b = base (cm); h = altura (cm).

#### 4.2.2 Fragilidade

O comportamento na fratura dos compósitos e das madeiras controle foi avaliado conforme o procedimento adotado por Phuong et al. (2007). Para isso, após cada ensaio de flexão estática foi definido o limite proporcional da curva para separar o regime plástico do elástico, o qual é regido pela Lei de Hooke onde a deformação é proporcional a força aplicada (Figura 4.1).

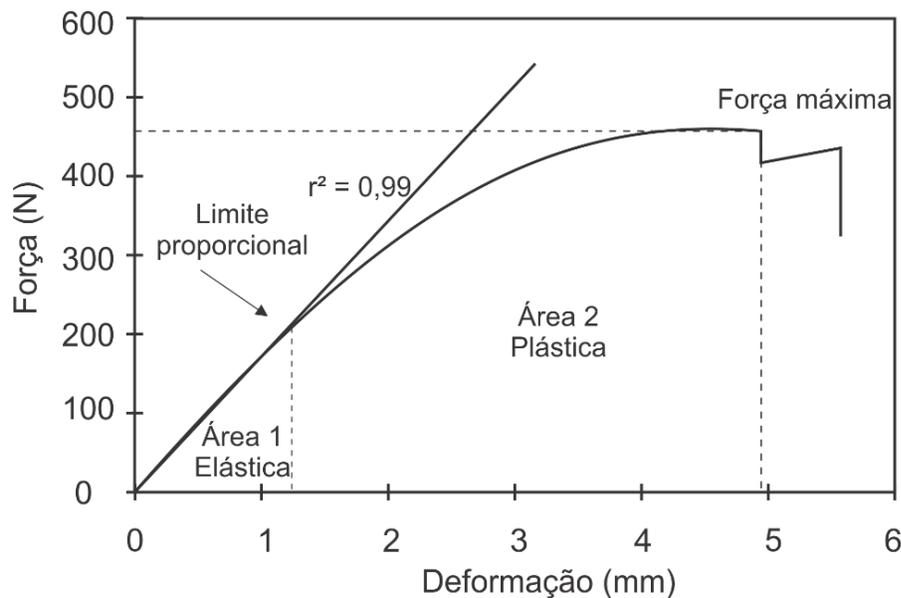


Figura 4.1 – Exemplo do procedimento de delimitação entre o regime elástico e plástico no diagrama Força vs. Deformação.

Após a definição das áreas (elástica e plástica) a área foi calculada por meio da integral da fração da curva representativa de cada área. Assim, obteve-se os dados de Área 1 (elástica) e Área 2 (plástica), os quais foram utilizados para calcular a fragilidade por meio da equação 4.3.

$$\text{Fragilidade} = \frac{\text{Área 1}}{\text{Área 1} + \text{Área 2}} * 100 \quad (4.3)$$

### 4.2.3 Dureza Shore

Para a avaliação da dureza Shore dos compósitos e madeiras controles, utilizou-se um Durômetro Multi-escala modelo MD 202, marca Durotech, pertencente Laboratório de Materiais (*Laboratorio de Materiales*) da *Universidad del País Vasco* (EHU/UPV – Espanha).

O equipamento foi configurado para trabalhar na escala D (44500 nN), com precisão de  $\pm 1^\circ$  shore, intervalo de leituras entre 0 e 100° e resolução do display de 0,5°. Para os ensaios utilizou-se os procedimentos da norma ASTM D 2240-05 (2010) e 10 repetições, realizadas na face tangencial das amostras, para cada tratamento.

### 4.3 Resultados e Discussão

A figura 4.2 mostra os resultados de resistência à flexão estática (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) dos compósitos confeccionados por meio do tratamento de polimerização *in situ* das madeiras de pinus e guapuruvu.

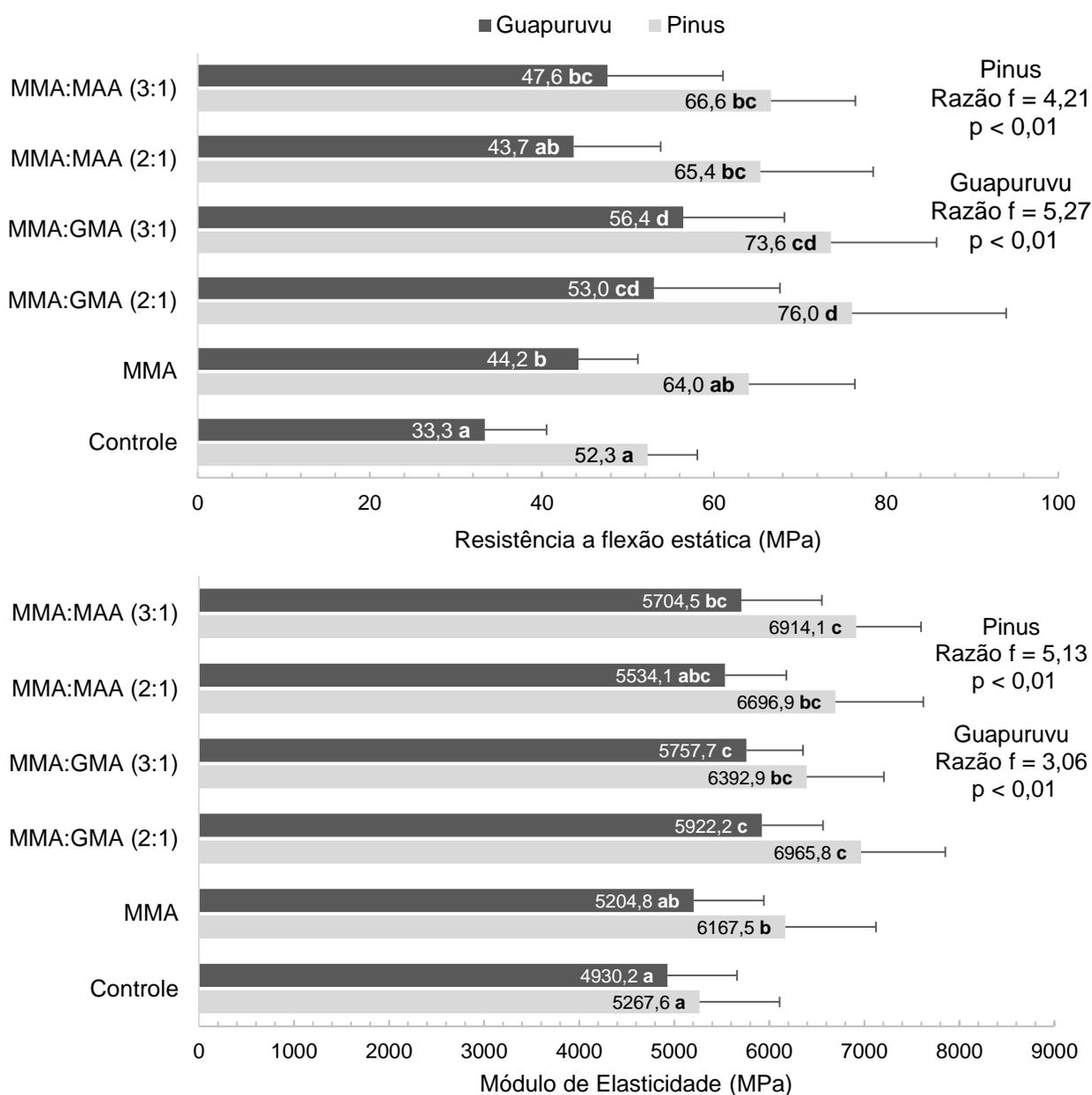


Figura 4.2 – Resistência a flexão estática e módulo de elasticidade para os compósitos das madeiras de pinus e guapuruvu.

Após o tratamento de polimerização *in situ* para a confecção dos compósitos observou-se incremento tanto na resistência à flexão (MOR) como no módulo de elasticidade (MOE), todavia os acréscimos mais significativos foram verificados para o MOR, tal como anteriormente verificado por Yildiz et al. (2005), Ang et al. (2009), Ding et al. (2013) e Islam et al. (2013). Para Ang et al. (2009), a pequena variação do MOE sugere que os polímeros em si, sintetizados *in situ*, não são suficientemente elásticos a ponto de aumentar elasticidade da madeira.

Os compósitos confeccionados pelo tratamento com MMA, sem agentes de ligação, apresentaram propriedades mecânicas estatisticamente superiores aos controles. De acordo com Ding et al. (2013) este fato é atribuído ao preenchimento físico dos vazios na madeira pelo polímero de PMMA, o qual atua como uma ponte eficaz para transferir a tensão de uma das extremidades da célula de madeira para a outra.

A partir da inserção dos agentes de ligação verificou-se outro ligeiro aumento das propriedades de flexão estática dos compósitos, principalmente com a utilização de GMA. O efeito positivo da inserção de agentes de ligação sob as propriedades de flexão estática foi também observado por Devi e Maji (2013) a partir da inserção de GMA na solução de estireno e acrilonitrila para o tratamento da madeira de simul (*Bombex ceiba* L.), bem como por Islam et al. (2012) que utilizaram diisocianato de hexametileno como agente de ligação no tratamento de madeiras tropicais oriundas da Malásia com MMA.

Com a inserção dos monômeros de GMA e MAA foi observado anteriormente que a interação entre os copolímeros e a madeira aumentou (Capítulo 2), onde além do preenchimento físico dos vazios da madeira ocorreram ligações químicas, resultando numa forte ligação interfacial. A atuação dos copolímeros como reforço e não como preenchimento, resultou no efeito positivo e estatisticamente significativo no MOR e MOE dos compósitos de ambas espécies.

Nesse sentido, os compósitos com a presença de GMA apresentaram resultados para MOE e resistência a flexão mais satisfatórios, sendo superiores aos compósitos de MMA e MMA:MAA 2:1 e 3:1.

Por outro lado, não foi verificado comportamento específico quanto a fração de agentes de ligação nos resultados de resistência mecânica em flexão estática, o que foi de encontro com o observado por Hazarika e Maji (2013). Tais autores verificaram

aumento na resistência mecânica após o tratamento da madeira de fig (*Ficus hispida*) com o copolímero de melamina formaldeído e álcool furfurílico, todavia a partir da inserção consecutiva dos agente de ligação n-metilol acrilimida, hidroxietil metacrilato (HEMA) e 1,3-dimetilol-4,5-dihidroxi-etileno-ureia (DMDHEU) houveram incrementos adicionais na resistência, confirmando o efeito da proporção de agentes de ligação da resistência mecânica de compósitos relatado por Devi e Maji (2006).

Por outro lado, observou-se que os compósitos com agentes de ligação apresentaram comportamento distinto na fratura sob flexão estática, em relação aos compósitos com MMA e madeiras controles. A figura 4.3 apresenta as fraturas típicas observadas durante o ensaio de flexão estática de três apoios e a tabela 4.1 apresenta os resultados de fragilidade calculados por meio do procedimento descrito por Phuong et al. (2007).



Figura 4.3 – Fraturas típicas observadas nos compósitos e controles (a-b = não fraturadas; c-d = controles; d-e = compósitos sem agentes de ligação; g-h = compósitos com agente de ligação, para pinus e guapuruvu, respectivamente).

Na figura 4.3a e 4.3b são apresentadas amostras não fraturadas com o objetivo de comparação. As amostras da figura 4.3c e 4.3d são referentes a fratura do material não tratado de pinus e guapuruvu, respectivamente, no qual podem ser observadas fraturas tipicamente não-frágil, que correspondem a níveis de 21,2 e 16,4% para a fragilidade (tabela 4.1).

Já as figuras 4.3e e 4.3f são representativas das fraturas observadas nos compósitos com MMA de pinus e guapuruvu, respectivamente. Pode-se observar que a fragilidade das amostras aumentou, o que acarretou numa propagação rápida da trinca causando o rompimento total da amostra após atingir os valores máximos de resistência. Os resultados de fragilidade desses compósitos foram estatisticamente superiores em relação às madeiras controle.

Tabela 4.1 - Fragilidade na fratura em flexão estática dos compósitos e das madeiras controles.

Compósito	Pinus	Guapuruvu
Controle	21,2 ± 2,54 <sup>a</sup>	16.4 ± 2,06 <sup>a</sup>
MMA	33.5 ± 5,09 <sup>b</sup>	31.8 ± 4,44 <sup>b</sup>
MMA:GMA 2:1	37.2 ± 7,05 <sup>b</sup>	45.0 ± 7,30 <sup>c</sup>
MMA:GMA 3:1	33.4 ± 5,80 <sup>b</sup>	42.6 ± 8,62 <sup>c</sup>
MMA:MAA 2:1	47.7 ± 10,2 <sup>c</sup>	43.2 ± 8,75 <sup>c</sup>
MMA:MAA 3:1	35.6 ± 8,77 <sup>b</sup>	43.7 ± 7,15 <sup>c</sup>
	<i>*Razão F</i>	
	14,05	22,04

\* significativo em nível de 1% de erro de probabilidade.

Segundo Ding et al. (2013) o endurecimento da madeira de híbridos clonais de poplar a partir da impregnação e polimerização de MMA, causou diminuição das propriedades plásticas da madeira acarretando no aumento da fragilidade destas madeiras, o que corrobora com o observado no presente estudo.

Por meio da tabela 4.1 observou-se maior fragilidade na fratura dos compósitos após a inserção dos agentes de ligação, comportamento que resultou em fraturas típicas da figura 4.3g e 4.3f, para pinus e guapuruvu, respectivamente. Para os compósitos de guapuruvu foi constatado que houve superioridade estatisticamente significativa para a fragilidade em relação ao controle e ao compósito com MMA, enquanto que para a madeira de pinus o compósito de MMA:MAA (2:1) apresentou a maior fragilidade.

O aumento da fragilidade, resultante da inserção de agentes de ligação, deu-se devido a penetração de moléculas polares na parede celular da madeira e consequente polimerização nestes sítios, impedindo a deformação das fibras quando submetidas a cargas mecânicas. O que também pode ter ocorrido é a interrupção da cadeia celulósica por unidades polimerizadas, diminuindo assim a elasticidade natural das fibras.

A figura 4.4 apresenta exemplos típicos do diagrama força versus deformação para cada situação observada em relação a fragilidade dos compósitos. Pode-se evidenciar o efeito do tratamento de polimerização *in situ* na capacidade de deformação das amostras, tal como anteriormente discutido em função da fragilidade.

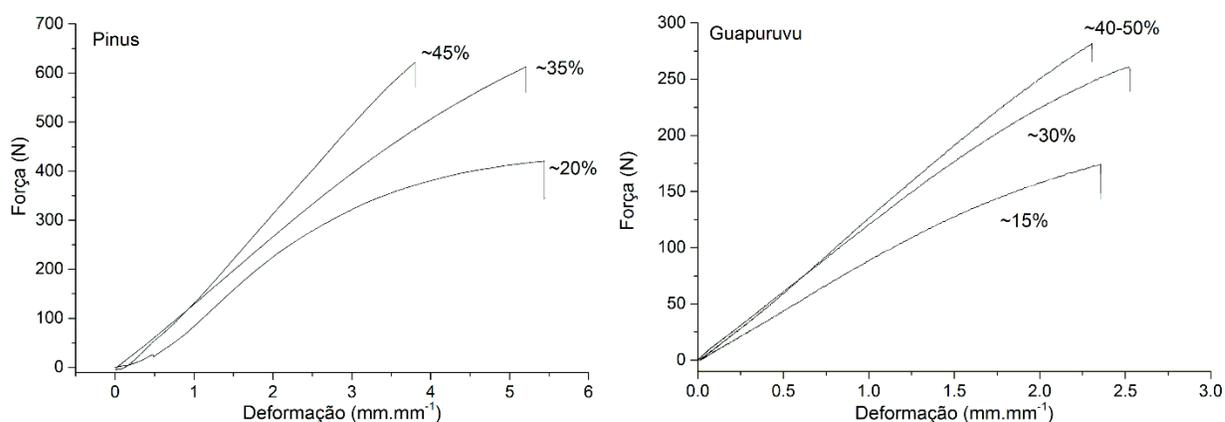


Figura 4.4 – Exemplificação do comportamento no diagrama Força vs. Deformação em função da fragilidade das amostras.

Somando-se às propriedades de flexão estática, a mensuração da dureza Shore D foi realizada para a caracterizar a dureza superficial dos compósitos e seus respectivos controles e os resultados estão apresentados na figura 4.5.

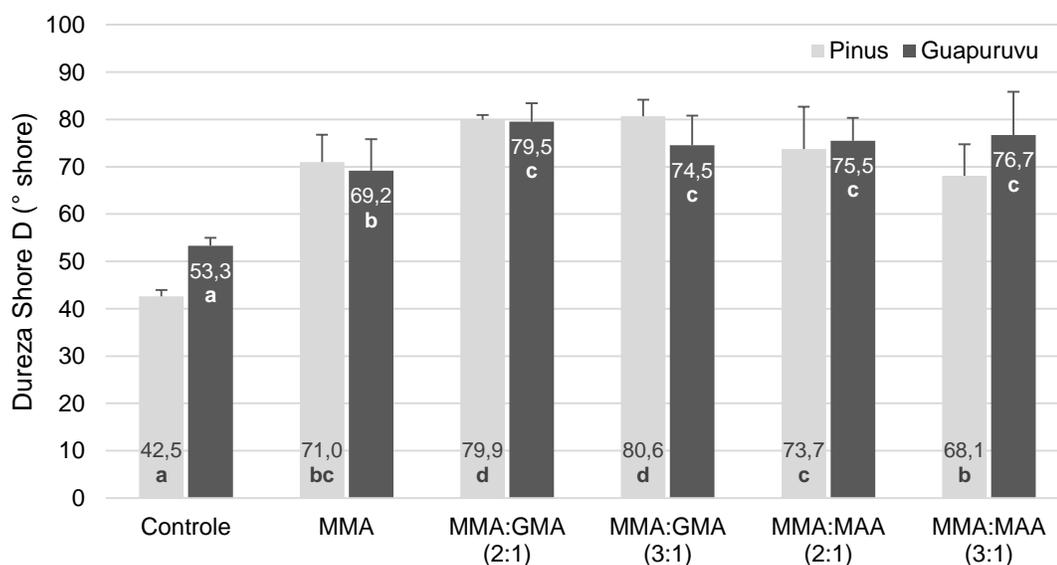


Figura 4.5 – Dureza Shore D para os compósitos e madeiras controles.

De acordo com o teste ANOVA observou-se que os compósitos apresentaram resultados superiores e estatisticamente significativos para dureza Shore D, quando comparados aos controles (Razão  $f = 65,60$  e  $26,05$  para pinus e guapuruvu,

respectivamente, ambos apresentando  $p < 0,01$ ). Naturalmente, a madeira de guapuruvu apresentou maior dureza superficial, todavia os compósitos das duas espécies apresentaram resultados similares.

O incremento da dureza a partir incorporação de polímeros na madeira foi anteriormente relatado por Ding et al. (2013) para a madeira de poplar, Islam et al. (2013) para madeiras tropicais malaias, e por Devi e Maji (2013) para a madeira de simul, entre outros (DEVI ; MAJI, 2006; KOUBAA et al., 2012; HAZARIKA ; MAJI, 2013), o que evidencia a eficácia deste método para o endurecimento de peças de madeira, independente da espécie florestal utilizada.

A inserção de agentes de ligação na formulação dos compósitos polímero-madeira acarretou, de forma geral, num subsequente aumento da dureza. Para a madeira de guapuruvu não foi observada diferença nos resultados em função da escolha do agente de ligação, todavia para a madeira de pinus os compósitos confeccionados com o GMA apresentaram os melhores resultados.

O efeito da inserção de agentes de ligação sob a dureza dos compósitos foi notado por Devi e Maji (2012) e Hazarika e Maji (2013), e tais autores justificam este resultado principalmente pelo maior afinidade entre os copolímeros e a madeira por meio de ligações químicas entre estes materiais.

No conjunto, a inclusão de agentes de ligação na solução monomérica utilizada para o tratamento de madeira trouxe efeitos positivos para as propriedades de flexão estática e dureza, todavia como consequência houve aumento também na fragilidade desse material. O incremento percentual para o MOE, resistência à flexão, dureza Shore D e fragilidade dos compósitos de pinus e guapuruvu, confeccionados pelos tratamentos de polimerização *in situ*, pode ser visualizado na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Incremento percentual das propriedades mecânicas dos compósitos em relação aos controles.

	Compósitos	Módulo de elasticidade	Resistência a Flexão	Dureza Shore D	Fragilidade
Pinus	MMA	17,1	22,4	67,1	58,0
	MMA:GMA (2:1)	32,2	45,3	88,0	75,5
	MMA:GMA (3:1)	21,4	40,7	89,6	57,5
	MMA:MAA (2:1)	27,1	25,0	73,4	125,0
	MMA:MAA (3:1)	31,3	27,3	60,2	67,9
Guapuruvu	MMA	5,6	32,7	29,8	93,9
	MMA:GMA (2:1)	20,1	59,2	49,2	174,4
	MMA:GMA (3:1)	16,8	69,4	39,8	159,8
	MMA:MAA (2:1)	12,2	31,2	41,7	163,4
	MMA:MAA (3:1)	15,7	42,9	43,9	166,5

Para as propriedades de flexão estática observou-se maior incremento MOR, principalmente para a madeira de guapuruvu. Estes resultados corroboram com o observado por Yildiz et al. (2005) e Baysal et al. (2007), porém vão de encontro com o mais recentemente observado por Hadi et al. (2013) no tratamento da madeira de jabon com MMA. Hadi et al. (2013) observaram maior incremento no MOE (27,3%) que no MOR (11,7%), todavia a escolha da madeira e do processo de tratamento, principalmente da polimerização (realizada via radiação gama), pode ter influenciado na discrepância dos resultados entre os estudos.

Para a dureza shore D os melhores incrementos foram verificados nos compósitos da madeira de pinus, onde tal resultado deu-se devido a menor dureza inicial dessa madeira. A magnitude do incremento dessa propriedade está de acordo com o observado por Magalhães e Silva (2004), Devi e Maji (2012) e Hazarika e Maji (2013).

Para a fragilidade também constatou-se incremento após os tratamentos de polimerização *in situ*, chegando a atingir o dobro dos valores iniciais, todavia tal incremento é indesejado mesmo considerando que o MOR aumentou significativamente. De tal forma, a alteração na capacidade de deformação de compósitos produzidos por

este método devem ser mais respeitados para que se possa aplicar estes materiais de forma mais segura.

#### **4.4 Conclusão**

As propriedades mecânicas dos compósitos de pinus e guapuruvu, confeccionados por meio de polimerização *in situ* de monômeros metacrilatos, foram avaliadas com sucesso por meio de ensaios de flexão estática e dureza Shore D, bem como o cálculo de fragilidade na fratura.

Pode-se concluir que os compósitos com MMA apresentaram melhores propriedades mecânicas que as madeiras controles, todavia após a inserção dos agentes de ligação GMA e MAA observou-se resultados ainda melhores, principalmente com a utilização do GMA.

Por outro lado, a fragilidade dos compósitos aumentou em relação aos controles, apresentando maiores incrementos nos compósitos com agentes de ligação.

## 5 PROPRIEDADES COLORIMÉTRICAS DOS COMPÓSITOS

### 5.1 Introdução

Originalmente a cor da madeira deriva de substâncias químicas não estruturais presentes no xilema, como polifenóis, flavonoides, estibenos e quinonas, de tal forma que a variação nestas substâncias confere diferentes cores às espécies.

Mais especificadamente, segundo Sandoval-Torres et al. (2010), ligações químicas insaturadas presentes nestas substâncias podem transferir-se facilmente para um estado quimicamente excitado com uma quantidade mínima de energia, em que tais grupos são denominados de cromóforos. Os cromóforos são grupos funcionais que conferem cor às substâncias por serem capazes de absorver radiação ultravioleta ou visível (LOUREIRO et al., 2010). Além disso, um grupo atômico contendo um par isolado de elétrons como  $-OH$ ,  $COOH$  ou  $-OR$  é conhecido como um auxocromo. Estes compostos auxiliam a ação dos grupos cromóforos podendo agir de maneira a intensificar intensificando ou permitir a absorção de luz em comprimentos de onda mais longos, representativos às cores avermelhadas cores características da madeira (HON ; SHIRAIISHI, 1991).

A coloração da madeira é um importante fator quando considera-se fins estéticos, e em alguns casos pode determinar o valor de mercado deste material (ROSU et al., 2010). Produtos derivados de madeira são encontrados em escritórios, apartamentos, casas e em obras urbanísticas. Nestes espaços a madeira é utilizada em móveis, painéis decorativos, pisos, portas, pérgolas, escadas, esculturas ou peças de artesanato, o que gera um ambiente agradável especialmente devido à natureza da madeira e de sua aparência esteticamente suave.

Comumente, tratamentos térmicos são utilizados para a estabilização ou modificação permanente da coloração de diversas madeiras, podendo ser apenas com temperatura ou combinados com vapor (HU et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013b; KAČIKOVÁ et al., 2013). No entanto, estes tratamentos tendem a apresentar sempre o mesmo comportamento, ou seja, um forte escurecimento das amostras, independente da espécie florestal utilizada, e trazem consigo uma perda nas propriedades mecânicas,

devido à excessiva degradação dos constituintes químicos da madeira durante o processo.

Por outro lado, a confecção de compósitos de madeira por meio da técnica de polimerização *in situ* vem sendo realizada como forma de incrementar as propriedades físicas, biológicas e mecânicas (BAYSAL et al., 2007; LI et al., 2012; HADI et al., 2013) e bons resultados foram verificados. Todavia, pouco se conhece sobre as propriedades colorimétricas destes materiais, e estudos sobre o tema são raros (MAMIŃSKI et al., 2013), mesmo considerando a potencialidade destes materiais em aplicações comerciais em que os fatores estéticos do produto são altamente valorizados.

A medição quantitativa de modificações na colorimetria de amostras é essencialmente realizada por meio de uma técnica eficiente regularizada pela *Commission International de L'Éclairage* (CIE), em que podem ser mensurados os parâmetros de claridade ( $L^*$ ), coordenadas cromáticas ( $a^*$  e  $b^*$ ), contraste ( $C^*$ ) e ângulo de tinta ( $h^*$ ). Além desta técnica amplamente aplicada (TUONG ; LI, 2010; HU et al., 2012; CADEMARTORI et al., 2013b; MAMIŃSKI et al., 2013), a espectrofotometria de UV-Visível e medidas de brilho especular somam-se à estas avaliações colorimétricas com o objetivo de fornecer informações mais precisas sobre as propriedades estéticas da madeira bem como de seus compósitos (BUTYLINA et al., 2013; OBAID et al., 2013).

Dessa forma, com base no conhecimento da importância dos fatores estéticos na comercialização de produtos de madeira, o presente capítulo tem por objetivo avaliar as propriedades colorimétricas de compósitos poliméricos confeccionados por meio do tratamento das madeiras de *Pinus taeda* e Guapuruvu via polimerização *in situ* de metil metacrilato (MMA) com a utilização de glicidil metacrilato (GMA) e ácido metacrílico (MAA) como agentes de ligação.

## 5.2 Material e Métodos

As informações referentes a seleção de materiais, confecção dos corpos de prova e ao tratamento de polimerização *in situ* seguiram os procedimentos descritos nos itens 2.2.1, 2.2.2 e 2.2.4, respectivamente.

### 5.2.1 Colorimetria por *CIELab*

Para a avaliação colorimétrica dos compósitos foi utilizado um colorímetro Konica Minolta CR-400, configurado com fonte iluminante D65 e ângulo de observação de 10°, conforme o padrão *CIELab*. Foram realizadas 10 mensurações para cada compósito e madeiras controle, dos parâmetros de claridade ( $L^*$ ) e das coordenadas cromáticas verde-vermelho ( $a^*$ ) e azul-amarelo ( $b^*$ ).

O contraste ( $C^*$ ), o ângulo de tinta ( $h^*$ ) e os parâmetros de diferença de cor  $\Delta E$ ,  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  foram calculados por meio das equações 5.1 a 5.6, respectivamente.

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (5.1)$$

$$h = \text{tang}^{-1} (b^*/a^*) \quad (5.2)$$

$$\Delta E = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad (5.3)$$

$$\Delta L^* = L_t^* - L_{nt}^* \quad (5.4)$$

$$\Delta a^* = a_t^* - a_{nt}^* \quad (5.5)$$

$$\Delta b^* = b_t^* - b_{nt}^* \quad (5.6)$$

$\Delta E$ ,  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  = variação geral de cor, claridade, coordenada cromática verde-vermelho, coordenada cromática azul-amarelo; t = tratada (compósito) e nt = não tratada.

### 5.2.2 Determinação do brilho

O brilho especular refletido em ângulos de incidência a 85° foi mensurado no plano radial das amostras de acordo com os procedimentos da norma ASTM D 523-08 (2008), por meio de um medidor de brilho para superfícies planas Konica-Monilta Multi Gloss 268 plus.

Dez mensurações foram realizadas para cada tratamento, e todos os resultados foram expressos em unidades de brilho, em relação a uma superfície altamente polida de vidro padrão preto com um valor próximo de 100.

### 5.2.3 Espectrofotometria de UV-Visível

A espectroscopia de UV-Vis foi utilizada para a complementação da caracterização das propriedades colorimétricas dos compósitos e madeiras controle. O ensaio foi conduzido em refletância difusa no intervalo de 200 a 700 nm com um espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis-NIR 3600 do Laboratório de Materiais (*Laboratorio de Materiales*) da *Universidad del País Vasco* (EHU/UPV – Espanha).

Os espectros apresentados são médias de três leituras para cada tratamento e foram realizados na superfície das amostras em seu estado sólido.

### 5.3 Resultados e Discussão

A aparência visual das madeiras controles e dos compósitos confeccionados pelo tratamento de polimerização *in situ* está apresentada na figura 5.1. Em geral, antes dos tratamentos, as madeiras de pinus e guapuruvu apresentaram cor amarelo opaco e rosado, respectivamente.

Visualmente foram observadas modificações na coloração, todavia em menor intensidade que o normalmente verificado em madeiras termicamente tratadas, conforme verificado em estudos de Hu et al. (2012) e Cademartori et al. (2013b).

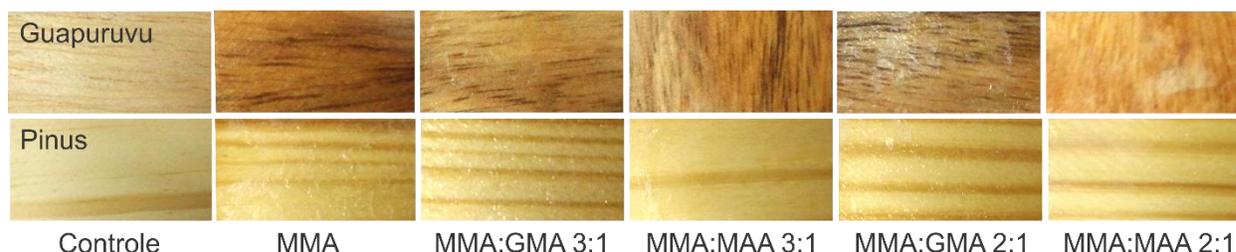


Figura 5.1 – Aparência visual dos compósitos.

O efeito dos tratamentos nas variáveis *CIELab* de coloração foi avaliado por meio do teste ANOVA e está representado na tabela 5.1. Foi observado que os tratamentos de polimerização *in situ* foram capazes de modificar todos os parâmetros colorimétricos de maneira estatisticamente significativa.

Tabela 5.1 – Parâmetros colorimétricos para os compósitos e respectivos controles.

Compósitos	<i>L</i> *	<i>a</i> *	<i>b</i> *	<i>C</i> *	<i>h</i> *	
Pinus	Controle	83.27 <b>d</b> (3,41)	3.34 <b>a</b> (1,35)	30.15 <b>a</b> (5,94)	30.34 <b>a</b> (6,05)	83.92 <b>c</b> (1,37)
	MMA	76.11 <b>ab</b> (3,37)	5.83 <b>c</b> (1,51)	35.99 <b>b</b> (3,68)	36.49 <b>b</b> (3,64)	80.71 <b>ab</b> (2,52)
	MMA:GMA 2:1	75.34 <b>a</b> (8,25)	6.19 <b>c</b> (3,62)	35.32 <b>b</b> (2,20)	35.99 <b>b</b> (2,80)	80.36 <b>a</b> (4,93)
	MMA:GMA 3:1	77.01 <b>ab</b> (2,75)	4.91 <b>bc</b> (1,22)	34.23 <b>b</b> (1,85)	34.60 <b>b</b> (1,94)	81.87 <b>abc</b> (1,76)
	MMA:MAA 2:1	81.27 <b>cd</b> (1,78)	4.41 <b>ab</b> (0,95)	33.90 <b>b</b> (4,15)	34.19 <b>b</b> (4,18)	82.57 <b>bc</b> (1,37)
	MMA:MAA 3:1	79.29 <b>bc</b> (2,02)	4.80 <b>abc</b> (0,85)	35.69 <b>b</b> (2,30)	36.01 <b>b</b> (2,33)	82.35 <b>abc</b> (1,24)
	*Razão F	7,07	3,86	4,14	4,37	3,25
Guapuruvu	Controle	79.29 <b>c</b> (4,41)	5.47 <b>a</b> (1,09)	21.36 <b>a</b> (2,01)	22.06 <b>a</b> (2,15)	75.70 <b>c</b> (2,01)
	MMA	64.09 <b>a</b> (10,98)	12.66 <b>cd</b> (2,96)	33.53 <b>b</b> (2,30)	35.95 <b>c</b> (2,40)	69.38 <b>b</b> (4,63)
	MMA:GMA 2:1	56.86 <b>b</b> (5,79)	13.52 <b>d</b> (1,71)	29.83 <b>bc</b> (5,06)	32.85 <b>b</b> (4,60)	65.14 <b>a</b> (4,58)
	MMA:GMA 3:1	67.54 <b>b</b> (7,21)	10.29 <b>b</b> (1,94)	32.35 <b>b</b> (3,37)	33.99 <b>bc</b> (3,39)	72.28 <b>bc</b> (3,27)
	MMA:MAA 2:1	68.48 <b>b</b> (8,39)	11.25 <b>bc</b> (3,83)	30.81 <b>b</b> (2,69)	32.98 <b>b</b> (3,06)	70.14 <b>b</b> (6,15)
	MMA:MAA 3:1	66.65 <b>b</b> (8,21)	11.01 <b>bc</b> (2,41)	30.44 <b>c</b> (3,27)	32.44 <b>b</b> (3,29)	70.07 <b>b</b> (4,30)
	*Razão F	10,44	14,52	21,18	27,45	7,34

Entre espécies, valores seguidos de mesma letra na coluna, não apresentam diferença estatisticamente significativa de acordo com o teste LSD de Fisher. \* significativo em nível de 1% de probabilidade de erro.

Para o parâmetro  $L^*$ , referente a claridade das amostras, observou-se diminuição estatisticamente significativa após a confecção dos compósitos, o que indica o escurecimento das amostras. No conjunto, para os compósitos com o agente de ligação ácido metacrílico não foi observado predominância deste comportamento, indicando dessa maneira que os copolímeros sintetizados apresentaram tons mais claros que os demais.

A diminuição do  $L^*$  após tratamentos de polimerização *in situ*, foi também observado por Mamiński et al. (2013) no tratamento da madeira de beech com butil metacrilato e butil acrilato, via polimerização por radicais livres e catálise térmica.

Para as coordenadas cromáticas  $a^*$ , referente ao eixo verde-vermelho, e  $b^*$ , referente ao eixo azul-amarelo, observou-se incremento estatisticamente significativo após os tratamentos de polimerização *in situ* em ambas madeiras. O aumento do parâmetro  $a^*$  foi mais proeminente nos compósitos da madeira de guapuruvu, ascendendo de 5,47 para 10.29-13,52. O incremento observado para o  $a^*$  indica um reforço das tonalidades avermelhadas destes compósitos.

Nos compósitos da madeira de pinus, a variação do  $a^*$  em si não representa uma modificação específica devido à ausência de tons de vermelho nas amostras, todavia ao avaliar o efeito combinado no comportamento do  $a^*$  e  $b^*$  observou-se que o aumento dessas duas coordenadas simultaneamente, nesse caso, indicou um direcionamento das amostras para tons amarelo vívido, quase laranja (KONICA MINOLTA, 2007). Em ambas madeiras os maiores incrementos das coordenadas cromáticas  $a^*$  e  $b^*$  foram observados para os compósitos de MMA, seguido por MMA:GMA 2:1, como pode ser verificado pelos resultados de  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  da figura 5.2.

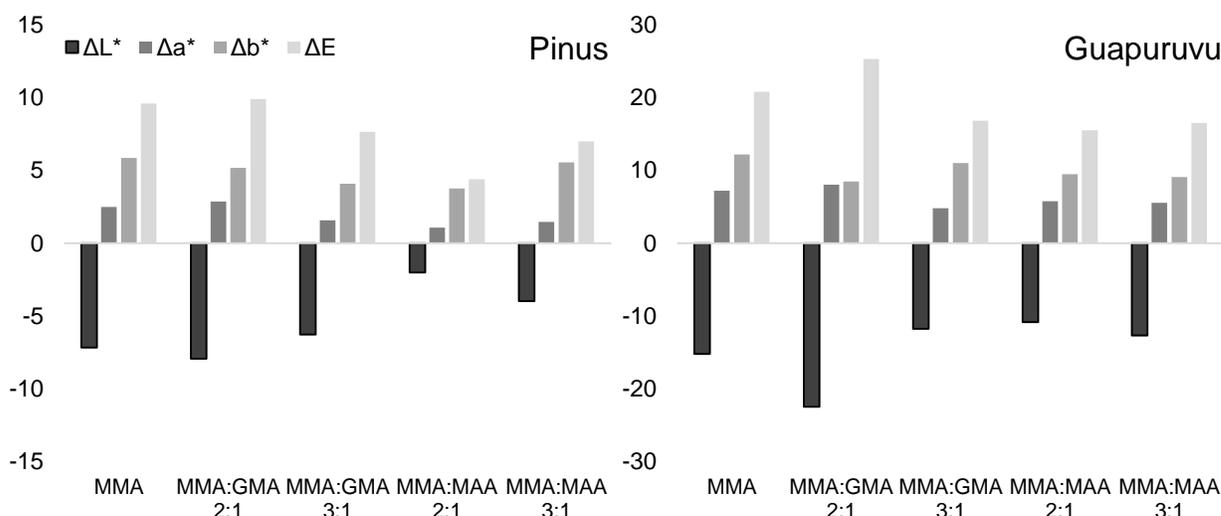


Figura 5.2 – Variação dos parâmetros colorimétricos entre os compósitos e madeiras controle.

Em tratamentos térmicos dificilmente ocorre o fenômeno exposto na figura 5.2, onde normalmente o comportamento do  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  ocorrem no mesmo sentido, ou seja, com a diminuição de um destes os demais também diminuem (TUONG ; LI, 2010; CADEMARTORI et al., 2013b). Tal fato é associado principalmente a modificação química causada pelas altas temperaturas envolvidas no processo de tratamento ( $>200^{\circ}\text{C}$ ), fato inexistente nos tratamentos de polimerização *in situ*.

Em soma, a ligeira diminuição do ângulo de tinta ( $h^*$ ), que originalmente pode variar entre  $0$  e  $90^{\circ}$ , significa que após os tratamentos realizados para a confecção dos compósitos ocorreu perda dos tons claros de amarelo para a madeira de pinus, e por outro lado aumento nos tons avermelhados da madeira de guapuruvu. Conforme descrito por Tolvaj e Németh (2008) valores de  $h^*$  próximos de  $0$  indicam cores avermelhadas e valores próximos a  $90^{\circ}$  estão relacionados às cores amareladas.

O parâmetro de contraste ( $C^*$ ), referente à saturação das amostras, apresentou diferença estatisticamente significativa entre o controle e os compósitos, para a madeira de pinus. Para a madeira de guapuruvu observou-se o mesmo comportamento, todavia os compósitos de MMA e MMA:GMA 3:1 apresentaram  $C^*$  ligeiramente superior aos demais.

Este parâmetro está associado a pureza da cor em relação ao branco e o aumento no  $C^*$  significa o aumento da vivacidade das cores (MATTOS et al., 2013). Este resultado

confirmou-se por meio do diagrama de cromaticidade que correlaciona o contraste ( $C^*$ ) com a claridade ( $L^*$ ) das amostras, tal como apresentado na figura 5.3.

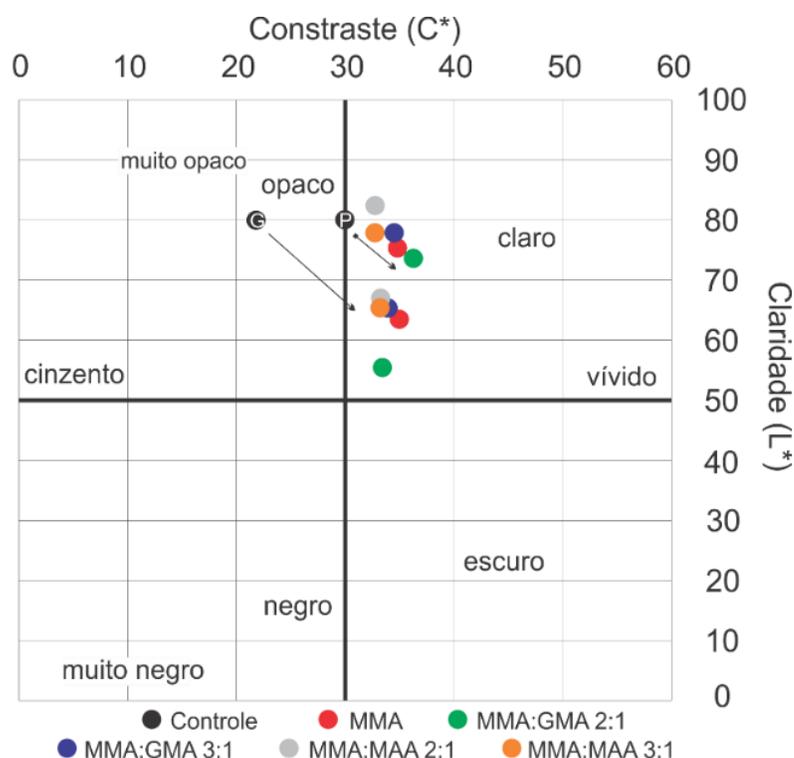


Figura 5.3 – Diagrama de cromaticidade para os compósitos (adaptado de Konica Minolta, 2007).

A figura 5.3 exibe de maneira clara o deslocamento da cor das duas madeiras de tons opacos para os vivos, todavia este comportamento é mais acentuado nos compósitos de guapuruvu, os quais de maneira geral apresentaram maior modificação na coloração.

Observou-se também que o tratamento de polimerização *in situ* influenciou no brilho especular das amostras de ambas madeiras (Tabela 5.2). Por meio da ANOVA verificou-se que os compósitos apresentaram brilho especular significativamente mais elevado que as madeiras controles (Razão f de 207,44 e 90,47 para pinus e guapuruvu, respectivamente, ambos com  $p < 0,01$ ), conforme anteriormente verificado visualmente na figura 5.1.

Os compósitos confeccionados com o agente de ligação MAA em ambas frações apresentaram os menores incrementos no brilho especular, o que indicou a maior opacidade dos copolímeros formados por estes tratamentos.

Tabela 5.2 – Brilho especular para os compósitos e madeiras controles.

Compósito	Pinus	Guapuruvu
Controle	0.18 <b>a</b> (0.06)	2.03 <b>a</b> (0.49)
MMA	2.45 <b>d</b> (0.31)	3.45 <b>b</b> (0.79)
MMA:GMA 2:1	3.55 <b>e</b> (0.34)	7.92 <b>c</b> (1.84)
MMA:GMA 3:1	1.97 <b>c</b> (0.57)	6.40 <b>e</b> (0.73)
MMA:MAA 2:1	0.3 <b>ab</b> (0.07)	1.22 <b>d</b> (0.06)
MMA:MAA 3:1	0.49 <b>b</b> (0.18)	2.2 <b>b</b> (0.31)

Tais modificações no brilho especular somam-se às modificações de coloração observadas visualmente e quantificadas pelo método da *CIELab* no presente estudo, as quais estão amplamente relacionadas a fatores estéticos e de utilização não-estrutural da madeira.

Os resultados das mensurações de espectrofotometria no intervalo UV-Vis são apresentados na figura 5.4. As curvas de refletância na região do visível apresentam-se como complemento das análises de cor anteriormente discutidas e conferem maior precisão a análise colorimétrica dos compósitos.

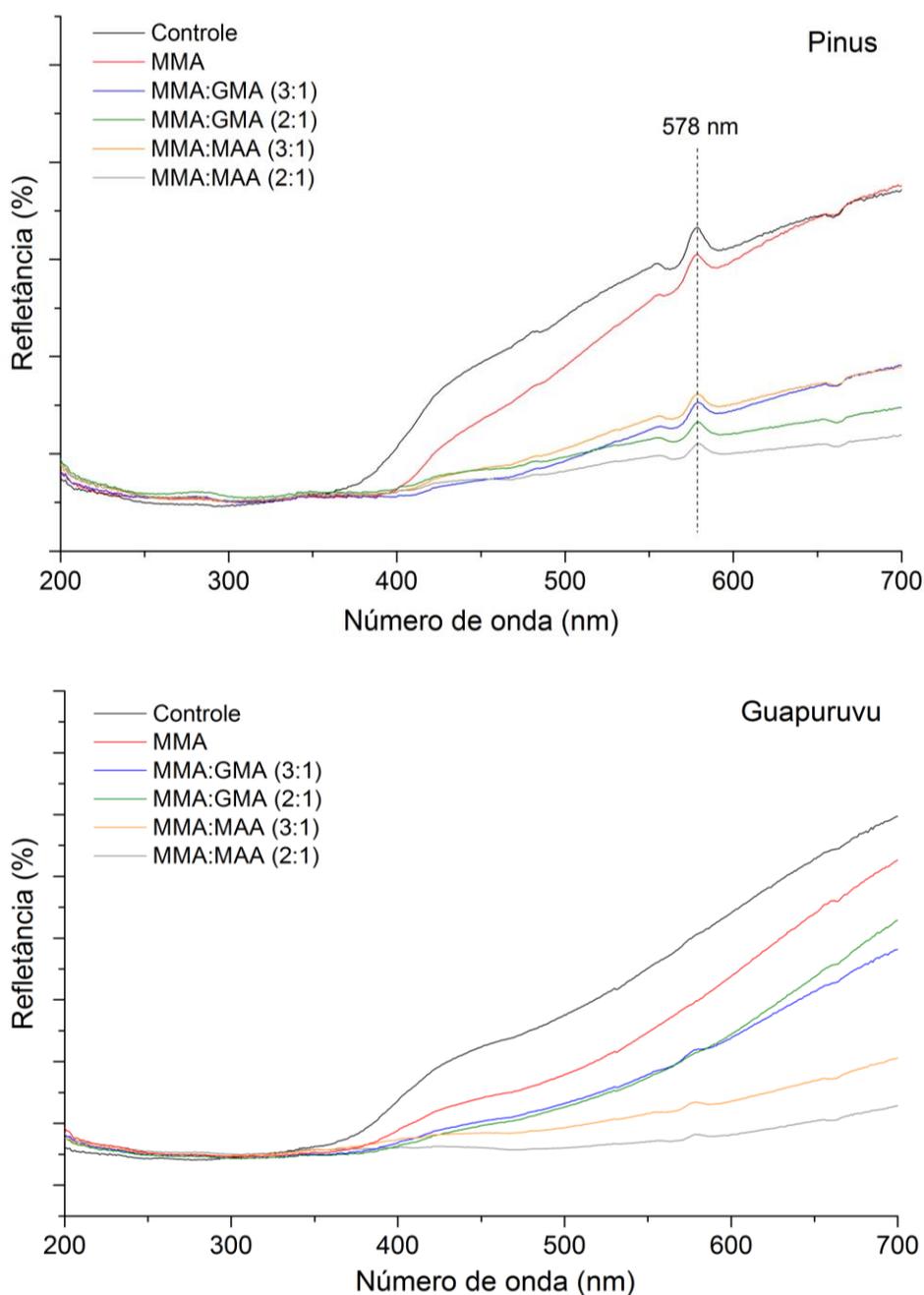


Figura 5.4 – Espectros de UV-Vis para os compósitos e madeiras controles.

No conjunto, tanto as amostras de madeira como dos compósitos apresentaram absorção muito forte até a região entre 400 e 500 nm, seguida de uma forte refletância em números de onda superiores. Este comportamento está de acordo com o observado por Obaid et al. (2013) para compósitos de madeira e poliestireno, e anteriormente ao encontrado por Butylina et al. (2011) para compósitos extrusados com partículas de

madeira e polipropileno. De acordo com Pandey e Vuorinen (2008), a intensa absorção observada em números de onda abaixo de 400 nm dá-se devido à grande quantidade de estruturas químicas cromóforas, presentes principalmente na lignina, que absorvem energia nessa região espectral.

Para a madeira controle de pinus, bem como para seus compósitos, observou-se um pico a 578 nm referente a cor natural dessa madeira, ou seja, amarelo. Já para a madeira de guapuruvu não foi possível identificar nenhum pico característico referente a cor desta madeira, visto o marrom não ter uma região específica dentro do espectro eletromagnético.

A manutenção do pico a 578 nm para os compósitos de pinus, indicou permanência da cor original da madeira, todavia conforme verificado anteriormente por meio da avaliação *CIELab* houve escurecimento das amostras, que resultou em menor refletância nas regiões acima de 500 nm para os compósitos, quando comparou-se aos controles. Tal fato foi também observado para a madeira de guapuruvu.

Os resultados observados no presente estudo estão de acordo com o verificado por Chen et al. (2012) e Huang et al. (2012), que observaram aumento na absorção em números de onda mais distantes da região UV devido ao escurecimento da madeira após tratamentos térmicos.

#### **5.4 Conclusão**

O efeito dos tratamentos de polimerização *in situ*, para a confecção de compósitos, sob a colorimetria das madeiras de pinus e guapuruvu foi avaliado por meio do método *CIELab*, brilho especular e espectrofotometria no UV-Vis.

Em geral a cor dos compósitos apresentou uma leve modificação em relação a cor original da madeira. A cor natural das madeira tendeu a manter-se, apesar do brilho e contraste das amostras ter aumentado significativamente, enquanto que a claridade sofreu decréscimo.

Os compósitos confeccionados com o agente de ligação ácido metacrílico (MAA) foram os mais opacos apresentando as menores modificações quanto ao brilho, contraste e claridade.

No conjunto, observou-se diminuição da refletância das amostras dos compósitos entre 400 e 700 nm, o que concluiu-se dar-se devido ao escurecimento das amostras

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os resultados observados e nas conclusões parciais nos quatro capítulos de desenvolvimento do presente trabalho, faz-se as seguintes considerações finais:

- as madeiras de *Pinus taeda* e *Schizolobium parahyba* apresentaram fácil impregnação por meio do sistema de vácuo/pressão adotado, como foi mostrado pelos altas cargas de retenção de monômeros. Tal fato deu-se devido a baixa massa específica e alta permeabilidade das duas madeiras.
- O processo de polimerização por radicais livres via catálise térmica acarretou em boa taxa de conversão de monômeros em polímeros em todos tratamentos, todavia a taxa foi mais significativa quando presente os agentes de ligação.
- A presença de GMA e MAA na solução impregnante garantiu maior afinidade entre o copolímero e a madeira, tal como foi observado pelas micrografias, ATR-IR, TGA e DSC.
- Todos tratamentos foram eficazes em aumentar as propriedades físicas (absorção de água, ângulo de contato, eficiência de repelência à água e anti-inchamento) e mecânicas (flexão estática e dureza) da madeira de pinus e guapuruvu. Entretanto, para os compósitos com presença de agentes de ligação foram observados os melhores incrementos.
- Não foi observado comportamento específico quanto a melhor fração de agentes de ligação nas propriedades físicas e mecânicas da madeira, todavia quanto ao agente de ligação em si observou-se que o GMA apresentou os melhores resultados.
- As modificações na cor das madeiras após a confecção dos compósitos foram amenas. Foram observadas principalmente alterações na claridade, contraste e brilho

das amostras de ambas madeiras, direcionando as peças para tons mais escuros e brilhosos. Nesse sentido, os compósitos com MAA foram os mais claros e opacos e os demais apresentaram similaridade.

- Em suma, a confecção de compósitos polímero-madeira via tratamento da madeira por polimerização *in situ* de monômeros metacrilatos mostrou-se eficaz para melhorar significativamente todas propriedades tecnológicas avaliadas, sendo considerado os compósitos aqueles com GMA na formulação.

- Além disso, espera-se que estes compósitos apresentem boa resistência a biodegradação por fungos e cupins, e também quanto ao intemperismo. Dessa forma, estudos nesse sentido já estão sendo conduzidos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAF. **Anuário estatístico da ABRAF ano base 2011**. Brasília, p.150. 2012

ALMEIDA, M. R.; FIDELIS, C. H. V.; BARATA, L. E. S.; POPPI, R. J. Classification of Amazonian rosewood essential oil by Raman spectroscopy and PLS-DA with reliability estimation. **Talanta**, v. 117, n. 0, p. 305-311, 2013.

ANG, A. F.; ZAIDON, A.; BAKAR, E. S.; HAMAMI, S. M.; ANWAR, U. M. K. Enhancing the Properties of Mahang (*Macaranga spp.*) Wood through Acrylic Treatment in Combination with Crosslinker **Modern Applied Science**, v. 3, n. 11, p. 2-10, 2009.

ASHORI, A.; NOURBAKHS, A. Reinforced polypropylene composites: Effects of chemical compositions and particle size. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 7, p. 2515-2519, 2010.

American Society of Testing Materials ASTM. **Standard practice for sampling forest trees for determination of clear wood properties**. Philadelphia: ASTM. D 5536-94, 1995.

\_\_\_\_\_. ASTM. **Standard methods of testing small clear specimens of timber**. Philadelphia: ASTM. D 143-95, 1995.

\_\_\_\_\_. ASTM. **Standard Test Method for Rubber Property— Durometer Hardness**. Philadelphia: ASTM. D 2240-05, 2010.

\_\_\_\_\_. ASTM. **Standard Test Method for Specular Gloss**. Philadelphia: ASTM. D 523-08, 2008.

AYRILMIS, N.; BENTHIEN, J. T.; THOEMEN, H. Effects of formulation variables on surface properties of wood plastic composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 43, n. 2, p. 325-331, 2012.

BATISTA, D. C. **Modificação térmica da madeira de *Eucalyptus grandis* em escala industrial pelo processo brasileiro VAP HolzSysteme**. 2012. 339 Tese (Doutor). Setor de Ciências Agrária, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

BAYSAL, E.; YALINKILIC, M. K.; ALTINOK, M.; SONMEZ, A.; PEKER, H.; COLAK, M. Some physical, biological, mechanical, and fire properties of wood polymer composite (WPC) pretreated with boric acid and borax mixture. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 9, p. 1879-1885, 2007.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**. Elsevier, 2008. 552.

BENGTSSON, M.; STARK, N. M.; OKSMAN, K. Durability and mechanical properties of silane cross-linked wood thermoplastic composites. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 13, p. 2728-2738, 2007.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, É. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais - DSC. **Química Nova**, v. 25, p. 849-855, 2002.

BINHUSSAIN, M. A.; EL-TONSY, M. M. Palm leave and plastic waste wood composite for out-door structures. **Construction and Building Materials**, v. 47, n. 0, p. 1431-1435, 2013.

BORTOLETTO, G.; LEANDRO, U. B. Produção de lâminas e manufatura de compensados a partir da madeira de guapuruvu (*schizolobium parayba blake*.) proveniente de um plantio misto de espécies nativas. **CERNE**, v. 9, n. 1, p. 16-28, 2003.

BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. **Anatomia da madeira**. São Paulo: Nobel, 1991.

BUTYLINA, S.; MARTIKKA, O.; KÄRKI, T. Thermal performance and optical properties of wood-polymer composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, n. 1, p. 60-73, 2013.

CADEMARTORI, P. H. G.; DOS SANTOS, P. S. B.; SERRANO, L.; LABIDI, J.; GATTO, D. A. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of Gympie messmate wood. **Industrial Crops and Products**, v. 45, n. 0, p. 360-366, 2013a.

CADEMARTORI, P. H. G. D.; SCHNEID, E.; GATTO, D. A.; MARTINS STANGERLIN, D.; BELTRAME, R. THERMAL MODIFICATION OF *Eucalyptus grandis* WOOD: VARIATION OF COLORIMETRIC PARAMETERS. **Maderas. Ciencia y tecnología**, v. 15, p. 57-64, 2013b.

CALONEGO, F. W.; SEVERO, E. T. D.; FURTADO, E. L. Decay resistance of thermally-modified *Eucalyptus grandis* wood at 140°C, 160°C, 180°C, 200°C and 220°C. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 23, p. 9391-9394, 2010.

CANDAN, Z.; KORKUT, S.; UNSAL, O. Effect of thermal modification by hot pressing on performance properties of paulownia wood boards. **Industrial Crops and Products**, v. 45, n. 0, p. 461-464, 2013.

CÁRDENAS, G.; MUÑOZ, C.; CARBACHO, H. Thermal properties and TGA–FTIR studies of polyacrylic and polymethacrylic acid doped with metal clusters. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 6, p. 1091-1099, 2000.

CARVALHO, P. E. R. **Guapuruvu: Taxonomia e Nomenclatura**. Embrapa Florestas. Colombo-PR, p.10. 2005

CHAKAR, F. S.; RAGAUSKAS, A. J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. **Industrial Crops and Products**, v. 20, n. 2, p. 131-141, 2004.

CHANG, H.-T.; CHANG, S.-T. Modification of wood with isopropyl glycidyl ether and its effects on decay resistance and light stability. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 11, p. 1265-1271, 2006.

CHEN, Y.; FAN, Y.; GAO, J.; STARK, N. M. The effect of heat treatment on the chemical and colour change of black locust (*Robinia pseudoacacia*) wood flour. **BioResource**, v. 7, n. 1, p. 1157-1170, 2012.

CHENG, S. S.; LIN, C. Y.; CHUNG, M. J.; LIU, Y. H.; HUANG, C. G.; CHANG, S. T. Larvicidal activities of wood and leaf essential oils and ethanolic extracts from *Cunninghamia konishii* Hayata against the dengue mosquitoes. **Industrial Crops and Products**, v. 47, n. 0, p. 310-315, 2013.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 5, p. 443-486, 2006.

COLOM, X.; CARRILLO, F. Comparative Study of Wood Samples of the Northern Area of Catalonia by FTIR. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 25, n. 1-2, p. 1-11, 2005.

CÔTÉ, W. A.; DAY, A. C. **Wood Ultrastructure of the Southern Yellow Pines**. Syracuse: SUNY 1969

COUTURIER, M. F.; GEORGE, K.; SCHNEIDER, M. H. Thermophysical properties of wood-polymer composites. **Wood Science and Technology**, v. 30, p. 179-196, 1996.

D'ALMEIDA, M. L. O. **Celulose e Papel: Tecnologia de fabricação de pasta celulósica**. São Paulo: IPT-SENAI, 1988.

DAGBRO, O.; TORNIAINEN, P.; KARLSSON, O.; MOREN, T. Colour responses from wood, thermally modified in superheated steam and pressurized steam atmospheres. **Wood Material Science & Engineering**, v. 5, n. 3-4, p. 211-219, 2010.

DEVI, R. R.; MAJI, T. K. Effect of chemical modification with styrene and glycidyl methacrylate on the properties of pinewood. **Indian Journal of Engineering and Materials Sciences**, v. 13, n. 2, p. 149-154, 2006.

DEVI, R. R.; MAJI, T. K. Effect of glycidyl methacrylate on the physical properties of wood-polymer composites. **Polymer Composites**, v. 28, n. 1, p. 1-5, 2007.

DEVI, R. R.; MAJI, T. K. Chemical modification of simul wood with styrene-acrylonitrile copolymer and organically modified nanoclay. **Wood Science and Technology**, v. 46, n. 1-3, p. 299-315, 2012.

DEVI, R. R.; MAJI, T. K. In situ polymerized wood polymer composite: effect of additives and nanoclay on the thermal, mechanical properties. **Materials Research**, v. 16, p. 954-963, 2013.

DEVI, R. R.; MAJI, T. K.; BANERJEE, A. N. Studies on dimensional stability and thermal properties of rubber wood chemically modified with styrene and glycidyl methacrylate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 93, n. 4, p. 1938-1945, 2004.

DING, W.-D.; KOUBAA, A.; CHAALA, A. Mechanical properties of MMA-hardened hybrid poplar wood. **Industrial Crops and Products**, v. 46, n. 0, p. 304-310, 2013.

DING, W.-D.; KOUBAA, A.; CHAALA, A.; BELEM, T.; KRAUSE, C. Relationship between wood porosity, wood density and methyl methacrylate impregnation rate. **Wood Material Science & Engineering**, v. 3, n. 1-2, p. 62-70, 2008.

EDMONDSON, S.; HUCK, W. T. S. Controlled growth and subsequent chemical modification of poly(glycidyl methacrylate) brushes on silicon wafers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 730-734, 2004.

FAHLÉN, J. **The cell wall ultrastructure of wood fibres – effects of the chemical pulp fibre line** 2005. 70 (Royal Institute of Technology). Department of Fibre and Polymer Technology, Doctoral, Stockholm, Sweden.

FAN, M. Performance of edgewise loaded wood based panels and their I-beam components. **Construction and Building Materials**, v. 30, n. 0, p. 447-454, 2012.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions**. Berlin/New York: Walter de Gruyter, 2003.

FERABOLI, P. Notched response of OSB wood composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1355-1361, 2008.

FERRIOL, M.; GENTILHOMME, A.; COCHEZ, M.; OGET, N.; MIELOSZYNSKI, J. L. Thermal degradation of poly(methyl methacrylate) (PMMA): modelling of DTG and TG curves. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, n. 2, p. 271-281, 2003.

GANDINI, A.; BELGACEM, M. N. Lignins as Components of Macromolecular Materials In: BELGACEM, M. N. e GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources** Elsevier, 2008. cap. 9, p.24.

\_\_\_\_\_. 4 - The State of the Art of Polymers from Renewable Resources. In: EBNESAJJAD, S. (Ed.). **Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics**. Boston: William Andrew Publishing, 2013. p.71-85. ISBN 978-1-4557-2834-3.

GRININS, J.; ANDERSONS, B.; BIZIKS, V.; ANDERSONE, I.; DOBELE, G. Analytical pyrolysis as an instrument to study the chemical transformations of hydrothermally modified wood. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, n. 0, p. 36-41, 9// 2013.

GUPTA, S. K.; GUPTA, N. K.; SINGHAL, R.; NAGPAL, A. K. Dimensional stability and fungal decay of rubber wood–polymer composites processed by gamma radiation. **Indian Journal of Chemistry and Technology**, v. 11, n. 2, p. 243-247, 2004.

HADI, Y. S.; RAHAYU, I. S.; DANU, S. Physical and mechanical properties of methyl methacrylate impregnated jabor wood. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, p. 1-4, 2013/10/25 2013.

HARPER, C. A. **Handbook of Plastic Processes**. John Wiley & Sons, 2005. 760.

HAZARIKA, A.; MAJI, T. K. Effect of different crosslinkers on properties of melamine formaldehyde-furfuryl alcohol copolymer/montmorillonite impregnated softwood (*Ficus hispida*). **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 7, p. 1394-1404, 2013.

HON, D. N. S.; SHIRAISHI, N. **Wood and Cellulosic Chemistry**. New York: Inc., 1991. 113.

HU, C.; JIANG, G.; XIAO, M.; ZHOU, J.; YI, Z. Effects of heat treatment on water-soluble extractives and color changes of merbau heartwood. **Journal of Wood Science**, v. 58, n. 5, p. 465-469, 2012.

HUANG, X.; KOCAEFE, D.; KOCAEFE, Y.; BOLUK, Y.; PICHETTE, A. A spectrocolorimetric and chemical study on color modification of heat-treated wood during artificial weathering. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 14, p. 5360-5369, 2012.

IBRAHIM, W. A.; ABDUL RAZAK, M. A. The effect of chemical treatments on the dimensional stability of oil palm stem and rubberwood. **Journal of Tropical Forest Science**, v. 3, n. 3, p. 291-298, 1991.

ISLAM, M. S.; HAMDAN, S.; HASAN, M.; AHMED, A. S.; RAHMAN, M. R. Effect of coupling reactions on the mechanical and biological properties of tropical wood polymer composites (WPC). **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 72, n. 0, p. 108-113, 2012.

ISLAM, M. S.; HAMDAN, S.; HASSAN, A.; TALIB, Z. A.; SOBUZ, H. The chemical modification of tropical wood polymer composites. **Journal of Composite Materials**, v. 22, 2013.

ISLAM, M. S.; HAMDAN, S.; JUSOH, I.; RAHMAN, M. R.; TALIB, Z. A. Dimensional Stability and Dynamic Young's Modulus of Tropical Light Hardwood Chemically Treated with Methyl Methacrylate in Combination with Hexamethylene Diisocyanate Cross-Linker. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 7, p. 3900-3906, 2011.

JANES, J. R. Review and comparison of site evolution methods. **Forest Service RM**, v. 51, p. 27, 1969.

JARUSOMBUTI, S.; AYRILMIS, N. Surface characteristics and overlaying properties of flat-pressed wood plastic composites. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 69, n. 3, p. 375-382, 2011.

JOSHI, T. K.; ZAIDI, M. G. H.; SAH, P. L.; ALAM, S. Mechanical and thermal properties of poplar wood polyacrylonitrile composites. **Polymer International**, v. 54, n. 1, p. 198-201, 2005.

KAČÍKOVÁ, D.; KAČÍK, F.; ČABALOVÁ, I.; ĎURKOVIČ, J. Effects of thermal treatment on chemical, mechanical and colour traits in Norway spruce wood. **Bioresource Technology**, v. 144, n. 0, p. 669-674, 2013.

KAYMAKCI, A.; AYRILMIS, N.; GULEC, T. Surface properties and hardness of polypropilene composites filled with sunflower stalk flour. **BioResource**, v. 8, n. 1, p. 592-602, 2013.

KAZEMI, Y.; CLOUTIER, A.; RODRIGUE, D. Design analysis of three-layered structural composites based on post-consumer recycled plastics and wood residues. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 53, n. 0, p. 1-9, 2013.

KIM, H.; LEE, B.; YUN, K. W. Comparison of chemical composition and antimicrobial activity of essential oils from three Pinus species. **Industrial Crops and Products**, v. 44, n. 0, p. 323-329, 2013.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; FERNANDEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da madeira**. Curitiba: UFPR 2005.

KOJIMA, M.; YAMAJI, F. M.; YAMAMOTO, H.; YOSHIDA, M.; NAKAI, T. Effects of the lateral growth rate on wood quality parameters of Eucalyptus grandis from different latitudes in Brazil and Argentina. **Forest Ecology and Management**, v. 257, n. 10, p. 2175-2181, 2009.

Konica Minolta. Precise color communication: color control from perception to instrumentation. Japan: Konica Minolta Sensing Inc, 2007.

KOUBAA, A.; DING, W.-D.; CHAALA, A.; BOUAFIF, H. Surface properties of methyl methacrylate hardened hybrid poplar wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, n. 3, p. 1428-1436, 2012.

KOWALSKI, S. J.; KYZIOŁ, L.; RYBICKI, A. Composite of wood and polymerized methacrylate. **Composites Part B: Engineering**, v. 33, n. 1, p. 77-86, 2002.

KRIEG, A.; PIETSCH, C.; BAUMGAERTEL, A.; HAGER, M. D.; BECER, C. R.; SCHUBERT, U. S. Dual hydrophilic polymers based on (meth)acrylic acid and poly(ethylene glycol) - synthesis and water uptake behavior. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 10, p. 1669-1676, 2010.

LAMPE, I.; SCHULTZE, D.; ZYGALSKY, F. Thermal degradation of poly(methacrylic acid) and Y–Ba–Cu polymethacrylate precursors for the preparation of high temperature superconductors. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, n. 1, p. 87-92, 2001.

LESSARD, E.; FOURNIER, R. A.; LUTHER, J. E.; MAZEROLLE, M. J.; VAN LIER, O. R. Modeling wood fiber attributes using forest inventory and environmental data for Newfoundland's boreal forest. **Forest Ecology and Management**, n. 0, 2013.

LI, Y. Wood-Polymer Composites. In: TESINOVA, D. P. (Ed.). **Advances in Composite Materials - Analysis of Natural and Man-Made Materials**. Croatia: InTech, 2011. cap. 9, p.289.

LI, Y.; DONG, X.; LIU, Y.; LI, J.; WANG, F. Improvement of decay resistance of wood via combination treatment on wood cell wall: Swell-bonding with maleic anhydride and graft copolymerization with glycidyl methacrylate and methyl methacrylate. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 7, p. 1087-1094, 2011.

LI, Y.; LIU, Z.; DONG, X.; FU, Y.; LIU, Y. Comparison of decay resistance of wood and wood-polymer composite prepared by in-situ polymerization of monomers. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 84, n. 0, p. 401-406, 2013a.

LI, Y.; WU, Q.; LI, J.; LIU, Y.; WANG, X.-M.; LIU, Z. **Improvement of dimensional stability of wood via combination treatment: swelling with maleic anhydride and grafting with glycidyl methacrylate and methyl methacrylate.** *Holzforschung*. 66: 59 p. 2012.

LI, Y.; XIAOYING, D.; ZEGUANG, L.; WANDA, J.; YIXING, L. Effect of polymer in situ synthesized from methyl methacrylate and styrene on the morphology, thermal behavior, and durability of wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 1, p. 13-20, 2013b.

LOUREIRO, P. E. G.; FERNANDES, A. J. S.; CARVALHO, M. G. V. S.; EVTUGUIN, D. V. The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 10, p. 1442-1451, 2010.

MAGALHÃES, W. L. E. Aumento da permeabilidade ao ar de madeira maciça submetida a compressão axial. **Embrapa Florestas: Comunicado Técnico**, v. 98, p. 4, 2003.

MAGALHÃES, W. L. E.; DA SILVA, R. R. Treatment of Caribbean pine by in situ polymerization of styrene and furfuryl alcohol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 3, p. 1763-1769, 2004.

MAGALHÃES, W. L. E.; MATTOS, B. D.; MISSIO, A. L. Field testing of CCA-treated Brazilian spotted gum. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 74, n. 0, p. 124-128, 2012.

MAI, C.; MILITZ, H. Modification of wood with silicon compounds. inorganic silicon compounds and sol-gel systems: a review. **Wood Science and Technology**, v. 37, n. 5, p. 339-348, 2004.

MAMIŃSKI, M.; KRÓL, M.; MCDONALD, A.; MCILROY, D.; NIRLAULA, I.; CZECHOWSKA, J.; PARZUCHOWSKI, P. Thermally initiated solvent-free radical modification of beech (*Fagus sylvatica*) wood. **Wood Science and Technology**, v. 47, n. 5, p. 1019-1031, 2013.

MANALO, A. C.; ARAVINTHAN, T.; KARUNASENA, W. Shear behaviour of glued structural fibre composite sandwich beams. **Construction and Building Materials**, v. 47, n. 0, p. 1317-1327, 2013.

MATTOS, B. D.; CADEMARTORI, P. H. G. D.; LOURENÇON, T. V.; GATTO, D. A. Colour changes of Brazilian eucalypts wood by natural weathering. **International Wood Products Journal**, v. 00, n. 00, p. 00-00, 2013.

MIKKONEN, K. S.; TENKANEN, M.; COOKE, P.; XU, C.; RITA, H.; WILLFÖR, S.; HOLMBOM, B.; HICKS, K. B.; YADAV, M. P. Mannans as stabilizers of oil-in-water beverage emulsions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 4, p. 849-855, 2009.

NAGHIPOUR, M.; NEMATZADEH, M.; YAHYAZADEH, Q. Analytical and experimental study on flexural performance of WPC-FRP beams. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 2, p. 829-837, 2011.

NAKABAYASHI, K.; MORI, H. Recent progress in controlled radical polymerization of N-vinyl monomers. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 2808-2838, 2013.

NIMZ, H. Beech Lignin-Proposal of a Constitutional Scheme. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 13, n. 5, p. 313-321, 1974.

NISGOSKI, S.; MUÑIZ, G. I. B. D.; TRIANOSKI, R.; MATOS, J. L. M. D.; VENSON, I. Características anatômicas da madeira e índices de resistência do papel de *Schizolobium parahyba*(Vell.) Blake proveniente de plantio experimental. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 94, p. 203-211, 2012.

NOAH, J. N.; FOUJNET, A. Wood-polymer composites from some tropical hardwoods. **Wood Science and Technology**, v. 22, p. 115-119, 1988.

OBAID, H. N.; HADI, A. G.; LAFTA, F.; HASHIM, A. Optical Properties of (Polystyrene-Wood Buckthorn Peel) Composites. **Agricultural Journal**, v. 8, n. 4, p. 170-172, 2013.

PALANTI, S.; FECI, E.; TORNIAI, A. M. Comparison based on field tests of three low-environmental-impact wood treatments. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 65, n. 3, p. 547-552, 2011.

PALANTI, S.; SUSCO, D. A new wood preservative based on heated oil treatment combined with triazole fungicides developed for above-ground conditions. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 54, n. 4, p. 337-342, 2004.

PANDEY, K. K.; VUORINEN, T. Comparative study of photodegradation of wood by a UV laser and a xenon light source. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 12, p. 2138-2146, 2008.

PHILLIPS, R. B.; BROWN, W.; STANNETT, V. T. The graft copolymerization of styrene and lignin. II. Kraft softwood lignin. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 16, n. 1, p. 1-14, 1972.

PHUONG, L.; SHIDA, S.; SAITO, Y. Effects of heat treatment on brittleness of *Styrax tonkinensis* wood. **Journal of Wood Science**, v. 53, n. 3, p. 181-186, 2007.

PIRACHA, A.; ZULFIQAR, S. The thermal degradation of glycidyl methacrylate-methyl methacrylate copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 51, n. 1, p. 27-34, 1996.

PIZZI, A. Tannins: Major Sources, Properties and Applications In: BELGACEM, M. N. e GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**: Elsevier, 2008. cap. 8, p.21.

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.

POLETTI, M.; ZATTERA, A. J.; FORTE, M. M. C.; SANTANA, R. M. C. Thermal decomposition of wood: Influence of wood components and cellulose crystallite size. **Bioresource Technology**, v. 109, n. 0, p. 148-153, 2012.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, p. 863-871, 2003.

ROSU, D.; TEACA, C.-A.; BODIRLAU, R.; ROSU, L. FTIR and color change of the modified wood as a result of artificial light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 99, n. 3, p. 144-149, 2010.

ROWELL, R. **The Chemistry of Solid Wood; Advances in Chemistry Series**. Washington, DC: American Chemical Society, 1983.

ROWELL, R. M. **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. Boca Raton, London, New York, Singapore: CRC Press, 2005.

RUDIN, A.; CHOI, P. Chapter 8 - Free-Radical Polymerization. In: RUDIN, A. e CHOI, P. (Ed.). **The Elements of Polymer Science & Engineering (Third Edition)**. Boston: Academic Press, 2013. p.341-389.

SANDOVAL-TORRES, S.; JOMAA, W.; MARC, F.; PUIGGALI, J. R. Causes of color changes in wood during drying. **Forestry Studies in China**, v. 12, n. 4, p. 167-175, 2010.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 9, p. 982-1021, 2009.

SHENG-ZUO, F.; WEN-ZHONG, Y.; XIANG-XIANG, F. Variation of microfibril angle and its correlation to wood properties in poplars. **Journal of Forestry Research**, v. 15, n. 4, p. 261-267, 2004.

SHIMIZU, J. Y. **Pinus na Silvicultura Brasileira**. Colombo, PR: Embrapa Florestas, 2008. 207.

SIAU, J. F. **Transport processes in wood**. Berlin: Springer-Verlag, 1984.

SILVÉRIO, F. O. **Caracterização de extrativos de madeira de eucalyptose depósitos de pitchenvolvidos na fabricação de celulose e papel** 2008. 180 Tese (Doutor). Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. Hardcover, 2005.

SILVESTRE, A. J. D.; GANDINI, A. Rosin: Major Sources, Properties and Applications In: BELGACEM, M. N. e GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources**: Elsevier, 2008. cap. 3, p.22.

SJÖSTRÖM, F. **Wood chemistry fundamentals and application**. New York: Academic press, 1993.

SPIRIDON, I.; POPA, V. I. Hemicelluloses: Major Sources, Properties and Applications. In: BELGACEM, M. N. e GANDINI, A. (Ed.). **Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources** Elsevier, 2008. cap. 13, p.16.

STAMM, A.; SEBORG, R. Minimizing wood shrinkage and swelling—treating with synthetic resin-forming materials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 1164-1169, 1936.

STAMM, A.; TRAKOW, H. Dimensional stabilization of wood. **The Journal of Physical and Colloid Chemistry**, v. 51, p. 493-505, 1947.

STOLF, D. O.; LAHR, F. A. R. Wood-polymer composite: physical and mechanical properties of some wood species impregnated with styrene and methyl methacrylate. **Materials Research**, v. 7, p. 611-617, 2004.

TABET, T. A.; AZIZ, F. A. Cellulose Microfibril Angle in Wood and Its Dynamic Mechanical Significance. In: VEN, T. V. D. e GODBOUT, L. (Ed.). **Cellulose - Fundamental Aspects**: InTech, 2013. cap. 5, p.366.

TANG, H.; XU, X. Research of wood/polymer composites based on the electron beam curing. **China Plastic**, v. 18, n. 1, p. 50-54, 2004.

TAPPI - T207, 2008. Water solubility of wood and pulp TAPPI Test Methods.

TAPPI - T211, 1993. Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C TAPPI Test Methods.

TAPPI - T212, 2002. One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp TAPPI Test Methods.

TAPPI - T257, 2012. Sampling and preparing wood for analysis TAPPI Test Methods.

TAPPI - T264, 1997. Preparation of wood for chemical analysis TAPPI Test Methods.

TAPPI - T222, 1998. Acid-insoluble Lignin in Wood and Pulp 2000–2001 TAPPI Test Methods.

TAPPI - T204, 1997. Solvent Extractives of Wood and Pulp 2000–2001 TAPPI Test Methods.

TOLVAJ, L.; NÉMETH, K. Correlation Between Hue-angle and Colour Lightness of Steamed Black Locust Wood **Acta Silvatica & Lingaria Hungarica**, v. 4, p. 5-59, 2008.

TREY, S.; JAFARZADEH, S.; JOHANSSON, M. In situ Polymerization of Polyaniline in Wood Veneers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1760-1769, 2012.

TUONG, V. M.; LI, J. Effect of heat treatment on the change in color and dimensional stability of acacia hybrid wood. **BioResource**, v. 5, n. 2, p. 1257-1267, 2010.

VAN KREVELEN, D. W. **Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical structure**. Amsterdam - Oxford - New York: Elsevier, 2003. 620.

VINU, R.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of methyl methacrylate copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, n. 8, p. 1440-1449, 2008.

WIENHAUS, O. M. Lewin, J.S. Goldstein, Wood structure and composition. 512 S., 164 Abb., 32 Tab., Marcel Dekker Inc., New York 1991. (International Fiber Science and Technology). Hardcover. **Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung**, v. 334, n. 8, p. 729-729, 1992.

WILLFÖR, S.; SUNDBERG, K.; TENKANEN, M.; HOLMBOM, B. Spruce-derived mannans – A potential raw material for hydrocolloids and novel advanced natural materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, n. 2, p. 197-210, 2008.

WISE, L. E.; MURPHY, M.; D'ADDIECO, A. A. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and studies on the hemicelluloses. **Paper Trade Journal**, v. 122, p. 35-43, 1946.

WYPYCH, G. 16 - WEATHERING OF COMPOUNDED PRODUCTS. In: WYPYCH, G. (Ed.). **Handbook of Material Weathering (Fifth Edition)**. Oxford: Elsevier, 2013. p.581-717. ISBN 978-1-895198-62-1.

XU, C.; PRANOVICH, A.; VÄHÄSALO, L.; HEMMING, J.; HOLMBOM, B.; SCHOLS, H. A.; WILLFÖR, S. Kinetics of Acid Hydrolysis of Water-Soluble Spruce O-Acetyl Galactoglucomannans. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 2429-2435, 2008.

XU, K.; LI, K.; ZHONG, T.; GUAN, L.; XIE, C.; LI, S. Effects of chitosan as biopolymer coupling agent on the thermal and rheological properties of polyvinyl chloride/wood flour composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, n. 0, p. 392-399, 2014.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1781-1788, 2007.

YILDIZ, Ü. C.; YILDIZ, S.; GEZER, E. D. Mechanical properties and decay resistance of wood-polymer composites prepared from fast growing species in Turkey. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 9, p. 1003-1011, 2005.

ZEGARRA, B. E. V. **Caracterização da estrutura anatômica e da massa específica do lenho de árvores de Pinus taeda e efeito nas propriedades tecnológicas dos painéis OSB**. 2011. 121 (Mestre). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

ZHANG, H.-H.; CUI, Y.; ZHANG, Z. Chemical treatment of wood fiber and its reinforced unsaturated polyester composites. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 19, n. 1, p. 18-24, 2013.

ZHANG, Y.; ZHANG, S. Y.; CHUI, Y. H.; WAN, H. Effect of impregnation and in-situ polymerization of methacrylates on hardness of sugar maple wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 4, p. 1674-1683, 2006a.

ZHANG, Y.; ZHANG, S. Y.; YANG, D. Q.; WAN, H. Dimensional stability of wood-polymer composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 6, p. 5085-5094, 2006b.

ZULFIQAR, S.; ZULFIQAR, M.; NAWAZ, M.; MCNEILL, I. C.; GORMAN, J. G. Thermal degradation of poly(glycidyl methacrylate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 30, n. 2, p. 195-203, 1990.