

Recebido: 21-09-2015 Aceito: 11-11-2015

Compósitos polímero-madeira preparados por polimerização in situ: conceitos, parâmetros de processo e propriedades

Bruno Dufau Mattos^{1*}, Darci Alberto Gatto², Washington Luiz Esteves Magalhães^{1,3}

¹ Programa de Integrado de Pós-Graduação em Engenharia & Ciência, Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Curitiba 81531-990, Brasil.

² Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas, Félix da Cunha 809, Pelotas 96010-00, Brasil.

³ Embrapa Florestas, Estrada da Ribeira km 111, Colombo 83411-000, Brasil.

RESUMO Os compósitos polímero-madeira preparados por polimerização in situ são peças maciças preenchidas por polímeros sintetizados dentro dos poros e capilares da madeira. Muitos fatores são importantes durante o preparo destes materiais, tais como as propriedades da madeira e dos monômeros escolhidos para a impregnação, bem como os parâmetros de processo. Dentre as propriedades da madeira importantes no tratamento, destacam-se a permeabilidade e anatomia. As propriedades dos monômeros mais influentes na confecção destes compósitos são a viscosidade, caráter químico (grupos funcionais, polaridade) e o tamanho e peso da molécula. Já os parâmetros de processo mais importantes nas propriedades finais do compósito e na tratabilidade da madeira são a carga impregnada, a temperatura e tempo de polimerização, tipo de catálise e o tipo de aditivo. De acordo com a variação destes principais fatores, podem ser obtidos compósitos polímero-madeira com propriedades físicas, mecânicas e biológicas significativamente distintas das madeiras utilizadas como matéria prima. As potenciais aplicações destes materiais podem englobar desde a engenharia de construção até peças de decoração.

Palavras-chave: aditivos, materiais de alta performance, polimerização por radicais livres, monômeros vinílicos.

Wood polymer composites prepared by in situ polymerization: concepts, process parameters and properties

ABSTRACT The wood polymer composites prepared by in situ polymerization are solid wood filled by polymers synthesized inside the porous and capillaries of the wood. There are many important factors related to the preparation of these materials, like as the wood and monomers properties, and the process parameters. For the treatment, the most important wood properties are the porosity and permeability. The monomers characteristics important to the composites preparation are the viscosity, chemical character (chemical groups, polarity), and the molecular size and weight. The most important process parameters on the final properties of the composite and treatability of wood are the impregnation load, the temperature and time of polymerization, type of catalysis and the type of additives. According to the variation of cited main factors, it is possible to obtain wood-polymer composites with physical, mechanical and biological properties significantly distinct from the wood used as raw material. Potential applications of these materials may include from building engineering to decorative items.

Keywords: additives, high-performance materials, free radical polymerization, vinyl monomers.

Introdução

O termo “material compósito” é utilizado para quaisquer combinações entre dois ou mais materiais, em que seu conceito básico é fundamentado no mecanismo de compensação

e incremento de propriedades. Isoladamente cada componente possui características próprias, entretanto após a composição junto a outro material suas propriedades podem ser total ou parcialmente alteradas.

A composição de materiais para a formação de outros, parte do princípio de aproveitar características benéficas de cada componente e compensá-las em um único material. O material compósito tende a apresentar propriedades mais satisfatórias do que qualquer um dos componentes 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 compósitos de madeira com propriedades biológicas, físicas e mecânicas substancialmente incrementadas (FERABOLI, 2008; ANG et al., 2009; JARUSOMBUTI; AYRILMIS, 2011; LI, 2011; FAN, 2012; AYRILMIS; KAYMAKCI, 2013; DEVI; MAJI, 2013a; DEVI; MAJI, 2013b; HADI et al., 2013; MATTOS et al., 2014). A superioridade estética, o acabamento uniforme e a redução da manutenção de peças também fizeram com que o estudo destes materiais fosse aprofundado já há algum tempo.

Os compósitos polímero-madeira (*wood polymer composites*, WPC) podem ser basicamente de dois tipos. Uma das opções é utilizar a matriz polimérica reforçada ou preenchida com partículas ou fibras de madeira (ASHORI; NOURBAKSH, 2010; JARUSOMBUTI; AYRILMIS, 2011; BINHUSSAIN; EL-TONSY, 2013), ou peças maciças de madeira preenchidas por um polímero sintetizado in situ a partir de monômeros impregnados nos poros da madeira (BAYSAL et al., 2007; ANG et al., 2009; DEVI; MAJI, 2012a; 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, foram os mais desenvolvidos até o momento e vem sendo industrialmente produzidos por extrusão e moldagem (ASHORI; NOURBAKSH, 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, Japão e Europa, e a importância comercial destes produtos ampliou esforços para a compreensão de suas propriedades estruturais (CHANG; CHANG, 2006; SATYANARAYANA et al., 2009).

Por outro lado, existe uma carência de processos industriais direcionados à produção de compósitos polímero-madeira preparados por polimerização in situ de monômeros impregnados em peças maciças de madeira. Tal perspectiva mantém-se, pois existem deficiências no conhecimento sobre os parâmetros de processo, mesmo ainda em escala piloto ou laboratorial. A relação entre parâmetros de tratabilidade, carga de polímero e propriedades finais ainda não é totalmente conhecida.

Para a confecção de compósitos por polimerização *in situ*, o requisito essencial é que a matriz seja permeável, apresente baixa massa específica e alta porosidade. Segundo Ding et al. (2008), uma estrutura de caráter altamente poroso facilita a impregnação dos monômeros e serve como estrutura a ser preenchida por uma substância sólida, plástica e bastante dura após a polimerização.

As primeiras tentativas de confecção destes compósitos tiveram 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 de forma independente e simultânea, todavia uma estagnação no desenvolvimento estendeu-se até 1970 (PHILLIPS et al., 1972). Após esse período houve uma intensificação de trabalhos científicos nesse tema, e as discussões mantêm-se até o presente momento (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., 2013a; MATTOS et al., 2014).

Processos de impregnação

A impregnação da madeira com monômeros pode ser realizada por imersão, vácuo ou ciclo de 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).

Incomparavelmente, a forma mais eficiente de impregnação do substrato é a utilização de sistemas que funcionam com ciclos de vácuo e pressão (DING et al., 2008; LI et al., 2013b; MATTOS et al., 2014). Com este processo, similar ao processo BETHELL de tratamento preservativo de madeira (CCA, CCB, entre outros), obtém-se cargas satisfatórias utilizando aproximadamente 1h de impregnação. 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 dos poros da madeira – caracterizando um processo “célula cheia”. A seguir a solução impregnante é liberada para o interior do cilindro (por diferença de pressão), a seguir, ar ou algum gás inerte (N₂, por exemplo) é injetado no sistema até que se obtenha entre 1,5 e 8 atm de pressão (MAGALHÃES; DA 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; DA SILVA, 2004; LI, 2011).

O conteúdo de umidade presente nas amostras é outro fator importante para a impregnação do substrato. Devido à baixa, ou inexistente, solubilidade em água dos monômeros comumente utilizados nestes tratamentos tornou-se padrão a secagem das amostras antes da confecção dos compósitos (BAYSAL et al., 2007; DEVI; MAJI, 2012a; ISLAM et al., 2013; LI et al., 2013a). A presença de água, ocupando um sítio ao qual o monômero não poderá ocupar, deve ser evitada ao máximo.

Mecanismos de polimerização

Na síntese de polímeros existem dois grandes conceitos que são a polimerização por condensação e polimerização por adição. Além destas, uma outra variação é a polimerização em emulsão, que segundo Chern (2006), é um processo heterogêneo no qual monômeros encontram-se dispersos (suspensão estabilizada) 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 1a), a partir de diferentes tipos de monômeros, bi ou tri funcionais, com eliminação de uma molécula pequena, geralmente a água, podendo ser também HCl.

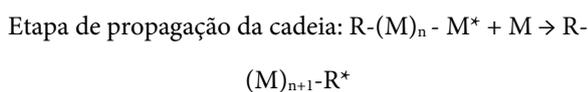
Para compósitos polímero madeira a reação de polimerização por adição (Figura 1b) é a mais importante. Para Li (2011), o mecanismo de polimerização por adição é o ponto chave na produção de compósitos polímero-madeira.

O processo de polimerização por adição é baseado no mecanismo da formação de radicais livres, através do qual o crescimento da cadeia polimérica ocorre pela sucessiva adição de monômeros ligados por meio dos radicais livres da estrutura (MAMIŃSKI et al., 2013). Os radicais livres (R^{*}) são normalmente gerados por catalisadores termo sensíveis (DEVI;

MAJI, 2013b; DING et al., 2013; ISLAM et al., 2013; LI et al., 2013b) ou também por radiação (HADI et al., 2013), no entanto, apesar de existirem duas diferentes fontes de iniciação, o mecanismo 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, C=C), 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 crescer 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 (fração de iniciador, temperatura da catálise, 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.).

Catálise

No processo de polimerização por adição, é necessário que haja uma força externa para que ocorra a liberação dos radicais livres necessários para o início do crescimento da ca-

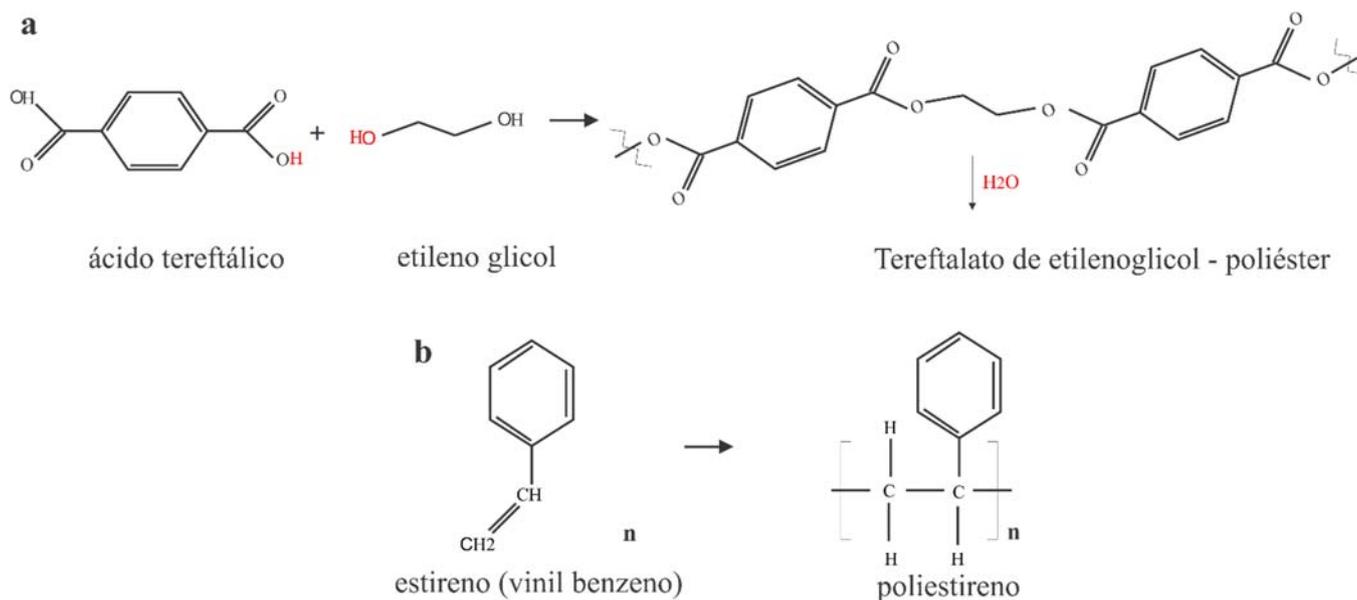


Figura 1. Exemplificação da síntese de polímeros por condensação (a) e adição (b).

Figure 1. Synthesis of polymers by condensation (a) and addition reactions (b).

deia. Como discutido no item anterior, tal procedimento pode dar-se via duas fontes: radiação ou catálise térmica.

A radiação pode ser realizada por duas maneiras distintas: radiação gama ou por feixe de elétrons. A catalise térmica é mais amplamente utilizada na confecção de compósito polímero-madeira e merece destaque nas discussões.

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 da madeira (holocelulose e lignina), 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 deu-se principalmente porque era necessária a presença de umidade na madeira para que ocorresse a polimerização, o que é incompatível com os 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, 2012a; KOUBAA et al., 2012; LI et al., 2012; DEVI; MAJI, 2013b; DING et al., 2013; ISLAM et al., 2013), principalmente devido a questões de segurança, custo, legislação, e com preferência ao uso de monômeros com ponto de ebulição baixo. Neste procedimento os peróxidos e os catalisadores da série Vazo® destacam-se como as melhores opções para a geração de radicais, sendo equilibradamente utilizados.

De acordo com 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, dentre eles o radical fenil é o mais reativo, sendo o peróxido de benzoíla (PBO) o mais utilizado. O mecanismo de geração dos radicais livres pelo peróxido de benzoíla é apresentado na Figura 2.

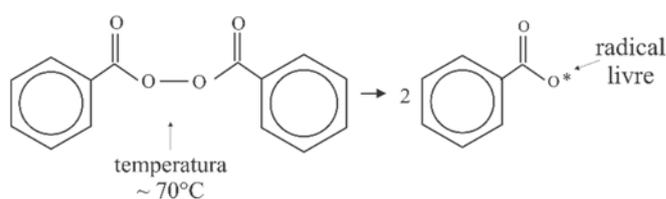


Figura 2. Decomposição térmica do PBO para o fornecimento de radicais livres.

Figure 2. Creation of free radicals by thermal decomposition of PBO.

A partir da formação dos radicais livres a baixa temperatura (em torno de 70°C), o crescimento da cadeia polimérica pode ocorrer sem que haja volatilização exagerada de monômeros da superfície da madeira, formando um preenchimento homogêneo da madeira pelo polímero.

Madeiras e sua tratabilidade

A escassez de recursos florestais nativos para fornecimento de madeira de alta qualidade aliado às rigorosas legislações ambientais, motivou a utilização de florestas de rápido crescimento como fonte alternativa de madeira, principalmente em países de clima subtropical temperado.

Pode-se dizer que a maior parte das madeiras de plantios comerciais não apresenta qualidade satisfatória para a utilização estrutural, com relação à resistência mecânica, estabilidade dimensional e resistência a fungos. Esta ineficiência

acaba direcionando esse material a aplicações de menor valor agregado, ou a processos de desconstrução de biomassa florestal (celulose e papel, produção de chapas, etc.). Todavia algumas das características consideradas como desvantagens, tais como baixa densidade e alta permeabilidade, podem facilmente ser utilizadas a favor da industrialização destas espécies, tornando fácil, por exemplo, o processo de tratamento por meio da impregnação com produtos químicos (DING et al., 2008).

Tecnicamente, tanto a 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 compósitos. No Brasil, a madeira de eucalipto não é adequada por apresentar uma baixa permeabilidade e dificuldade de impregnação do cerne em virtude da presença de tiloses bloqueando os canais.

O alburno recebe bem o tratamento, todavia o cerne de algumas madeiras não é tratável (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 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 penetração de monômeros em ambos planos anatômicos. Ding et al. (2008) mostraram, por meio do estudo de diversas madeiras comercializadas da Europa e América de Norte, que a variação da porosidade determina 92% da variação da taxa de impregnação ($r^2 = 0.92$, na linearidade entre as duas propriedades).

Por outro lado, 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 vêm 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), jabon (*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, 2013b; DING et al., 2013; ISLAM et al., 2013; MAMIŃSKI et al., 2013).

Além da estrutura anatômica da madeira, são muitos os fatores que influenciam na tratabilidade de peças por este método. O tamanho ou peso molecular, a viscosidade da solução impregnante, a escolha da temperatura para a polimerização e as propriedades químicas e polaridade das moléculas impregnadas são importantes fatores para o tratamento da madeira por esta técnica (MAGALHÃES; DA SILVA, 2004). Além disso, o máximo incremento das 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, o tempo de tratamento, a concentração do monômero e a quantidade de agente de ligação utilizado (DEVI; MAJI, 2012a). Somando-se a estes parâmetros, a quantidade e o tipo

de catalisador utilizado para a polimerização apresenta influência significativa no tratamento da madeira (MAMIŃSKI et al., 2013).

Monômeros

Indiscutivelmente a grande maioria dos monômeros utilizados na confecção de compósitos polímero-madeira são os 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 (St), metil metacrilato (MMA) e acrilonitrila (AN) ganharam especial

atenção e são amplamente aplicados em estudos de compósitos polímero-madeira (JOSHI et al., 2005; DEVI; MAJI, 2013b; 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 3 mostrando a presença do grupo vinílico, importante na polimerização por radicais livres.

A estrutura química destes monômeros indica que o polímero formado após a síntese apresentará pouca ou nenhuma interação com as hidroxilas livres, altamente reativas, ligadas aos polímeros da madeira (celulose, hemicelulose e lignina). De maneira geral, de acordo com o evidenciado por diversos autores (BAYSAL et al., 2007; DING et al., 2008; DEVI; MAJI, 2012a; 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 apenas em um preenchimento dos capilares. Além disso, estes monô-

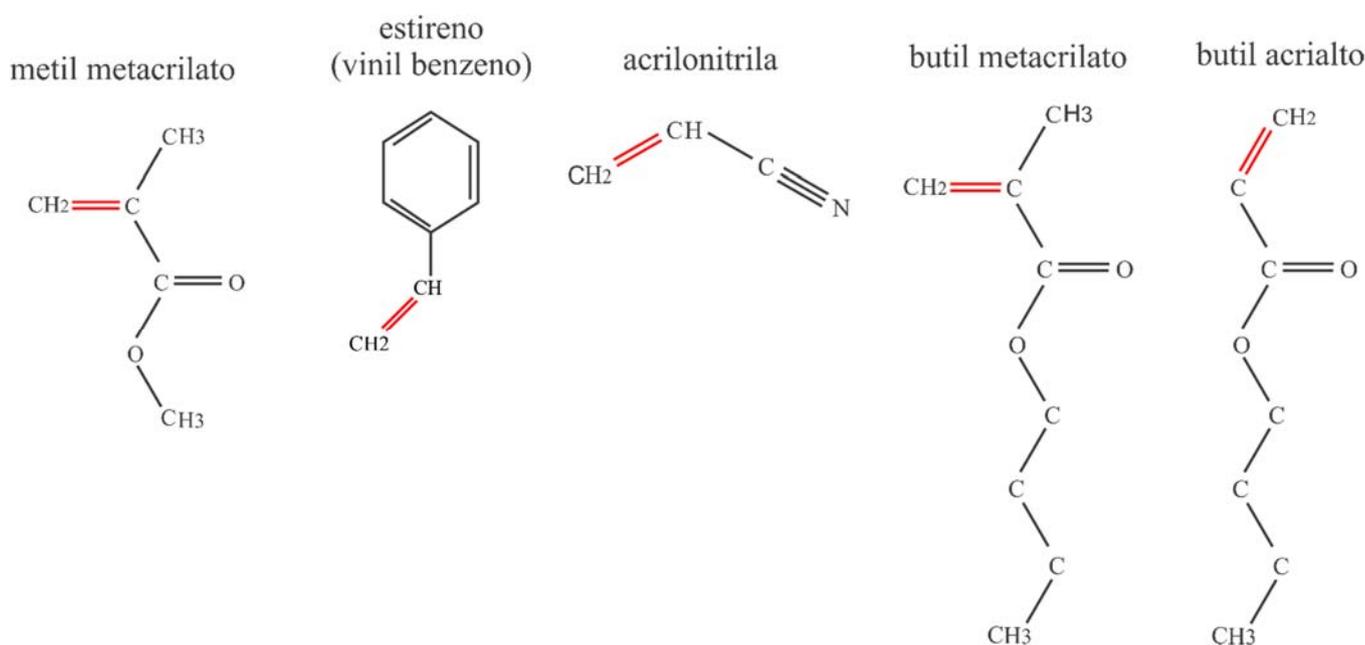


Figura 3. Principais monômeros vinílicos utilizados em compósitos polímero-madeira confeccionados via polimerização *in situ*.

Figure 3. Typical vinyl monomers used in the wood polymer composites prepared by *in situ* polymerization.

meros possuem uma taxa de contração após a polimerização, e espaços vazios entre o polímero e a parede celular da madeira são observados (Figura 4), devido à falta de afinidade entre estes materiais (LI et al., 2011b; KOUBAA et al., 2012).

Mesmo com a falta de afinidade entre os polímeros vinílicos e a madeira, aumentos significativos nas propriedades foram observados para compósitos poliméricos confeccionados a partir da combinação destas substâncias. Os incrementos foram principalmente na dureza, flexão estática, propriedades físicas e biológicas (LI et al., 2012; DING et al., 2013).

Aditivos

Além dos monômeros básicos utilizados na confecção de compósitos polímero-madeira, em muitos casos foram utilizados aditivos. Segundo Rowell (2005) e Li (2011) os aditivos são elementos utilizados em pequenas quantidades para diversos 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 (como nanopartículas inorgânicas) e em aditivos específicos, que cumprem papéis funcionais no compósito.

Os agentes de reticulação são utilizados para criar um copolímero no formato de redes tridimensionais 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-hidroxiethyl 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-dihidroxiétilenourea (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), conforme mostrado na Figura 5, que interagem ao mesmo tempo com as hidroxilas

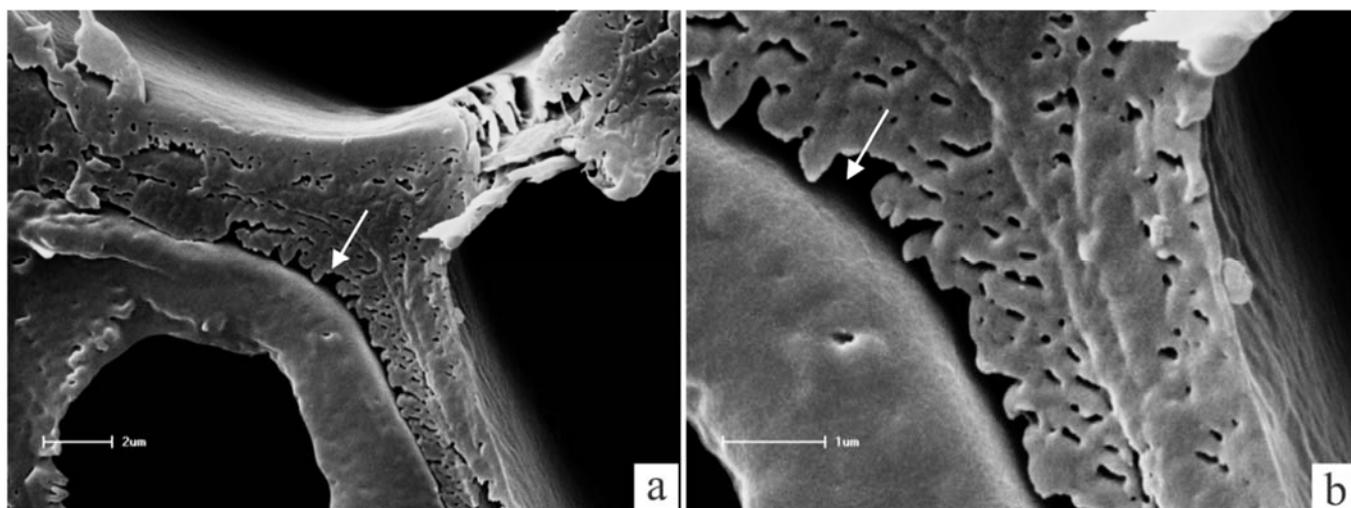


Figura 4. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de madeiras de pinus tratadas com metil metacrilato (a = 5000 e b = 15000 vezes).

Figure 4. SEM images of the treated pinewood by in situ polymerization of methyl methacrylate (a = 5k, and b = 15k times of magnification).

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 acoplamento.

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., 2011b; LI et al., 2012; DEVI; MAJI, 2013b).

É muito comum ocorrer confusão ao diferenciar os agentes de reticulação dos agentes de ligação (também chamados de promotores de difusão). 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 ligação química entre o polímero

e a parede celular da madeira, devido a compatibilidade química do grupo terminal epóxi (no caso do GMA) 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., 2011b; LI et al., 2012; DEVI; MAJI, 2013b).

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

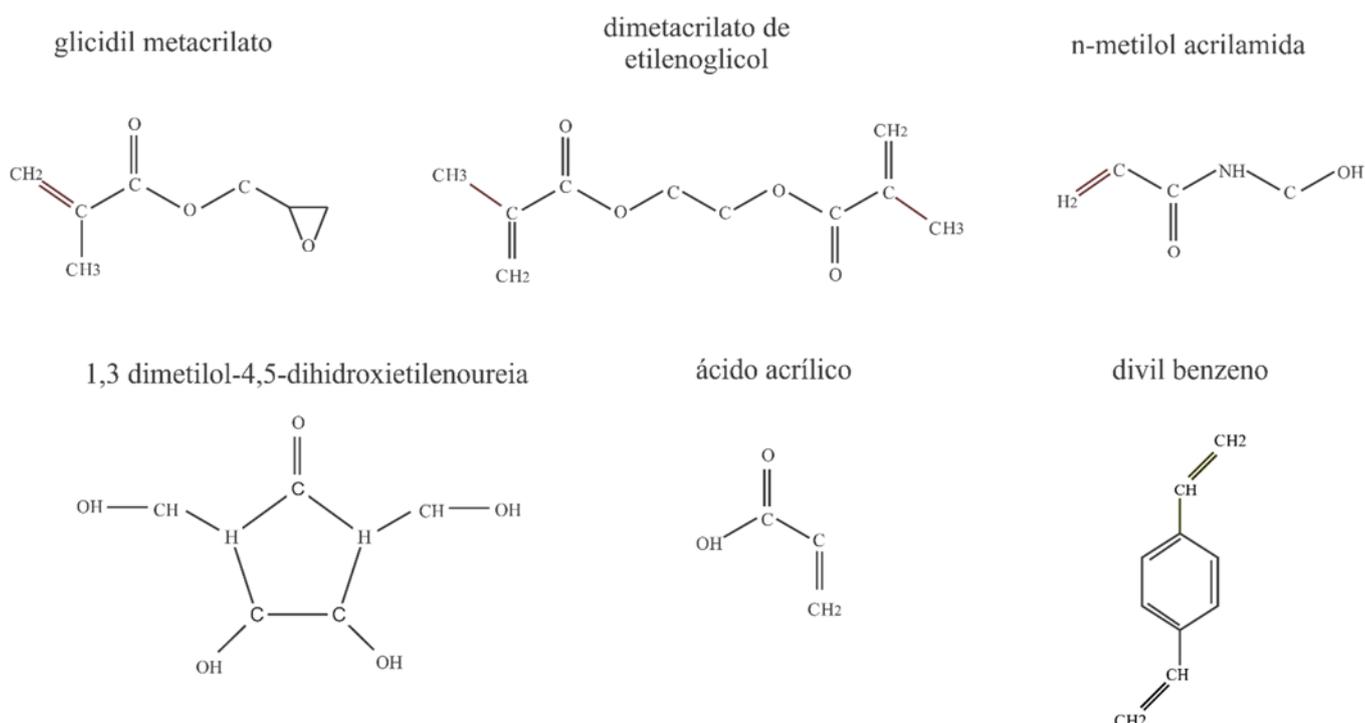


Figura 5. Alguns compostos utilizados na função de reticuladores ou agentes de ligação em compósitos polímero-madeira.
Figure 5. Some chemicals used as cross-linkers or coupling agents in wood polymer composites.

et al., 2011b). Os agentes inorgânicos, tratam-se de sistemas sol-gel como compostos de silício, e atuam alterando a polaridade da superfície da madeira, todavia poucos são os trabalhos que aplicaram estes componentes (MAI; MILITZ, 2004).

Com o tempo, uma combinação destes dois grupos foi re-elizada 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, 2013b). Estes compostos foram utilizados em pequenas quantidades na confecção de compósitos polímero-madeira.

No âmbito dos agentes de ligação, Li et al. (2011b) verificaram que a inserção do agente de ligação GMA aumentou a conversão de monômeros em polímeros de 54% para 86% no tratamento da madeira de poplar (*Populus Balsamifera*) com MMA. O aumento desta taxa é industrialmente importante para efeitos de rendimento e custos de processo. 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.

Por outro lado, dentre os aditivos específicos, compostos de boro foram utilizados por 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 uma mistura de St e 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 utiliza-

ram polianilina para confeccionar compósitos semi-condutores a partir de madeira. Além destes, nano argila foi utilizada por Devi e Maji (2013a) 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 nano argila foi adicionada.

Outros óxidos nano estruturados, como TiO₂, SiO₂ e ZnO também foram utilizadas como aditivos e resultaram em um incremento geral nas propriedades tecnológicas dos compósitos (DEVI; MAJI, 2012b; DEVI et al., 2013; DEVI; MAJI, 2013a). Quando comparado aos compósitos sem a inserção destes aditivos, os compósitos reforçados com nano partículas de óxidos apresentam menor absorção de água e biodegradabilidade, bem maior resistência mecânica e estabilidade térmica.

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 à esse sentido.

Propriedades dos compósitos polímero-madeira

Morfologia e propriedades químicas

As propriedades dos compósitos polímero madeira variam significativamente dependendo da presença ou ausência de agentes de ligação. As diferenças existem, pois, a partir da inserção destas substâncias torna-se possível a penetração do reforço na parede celular da madeira. Durante a polimerização in situ ocorrerá a formação de um recobrimento dos poros e capilares da madeira, entretanto este recobrimento será quimicamente ligado aos macro componentes da parede celular (Figura 6 e 7).

É comum encontrar preenchimento parcial dos poros da madeira quando se utiliza monômeros polares (ISLAM et al., 2012; KOUBAA et al., 2012). Esse fenômeno ocorre porque

parte do monômero que estaria preenchendo os poros da peça encontra-se dentro da parede celular (Figura 7). Este fenômeno é comprovado pelo mapeamento das estruturas quím-

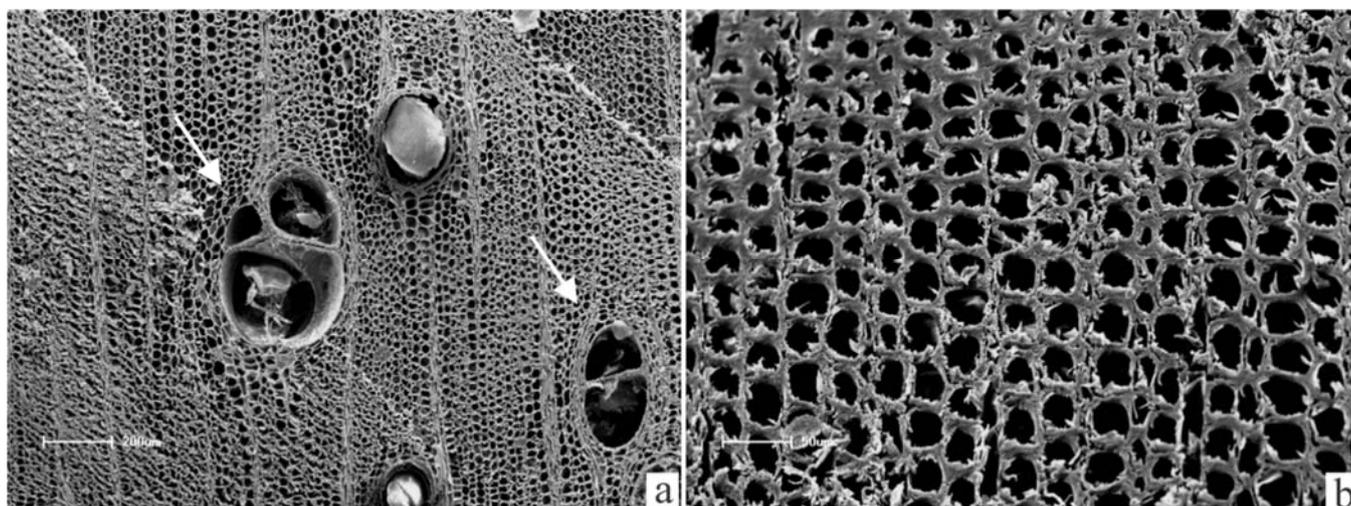


Figura 6. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de madeira de pinus tratada usando GMA (a= não tratada, b = compósito).

Figure 6. SEM images of the pinewood composites prepared using GMA (a = untreated, b = composite).

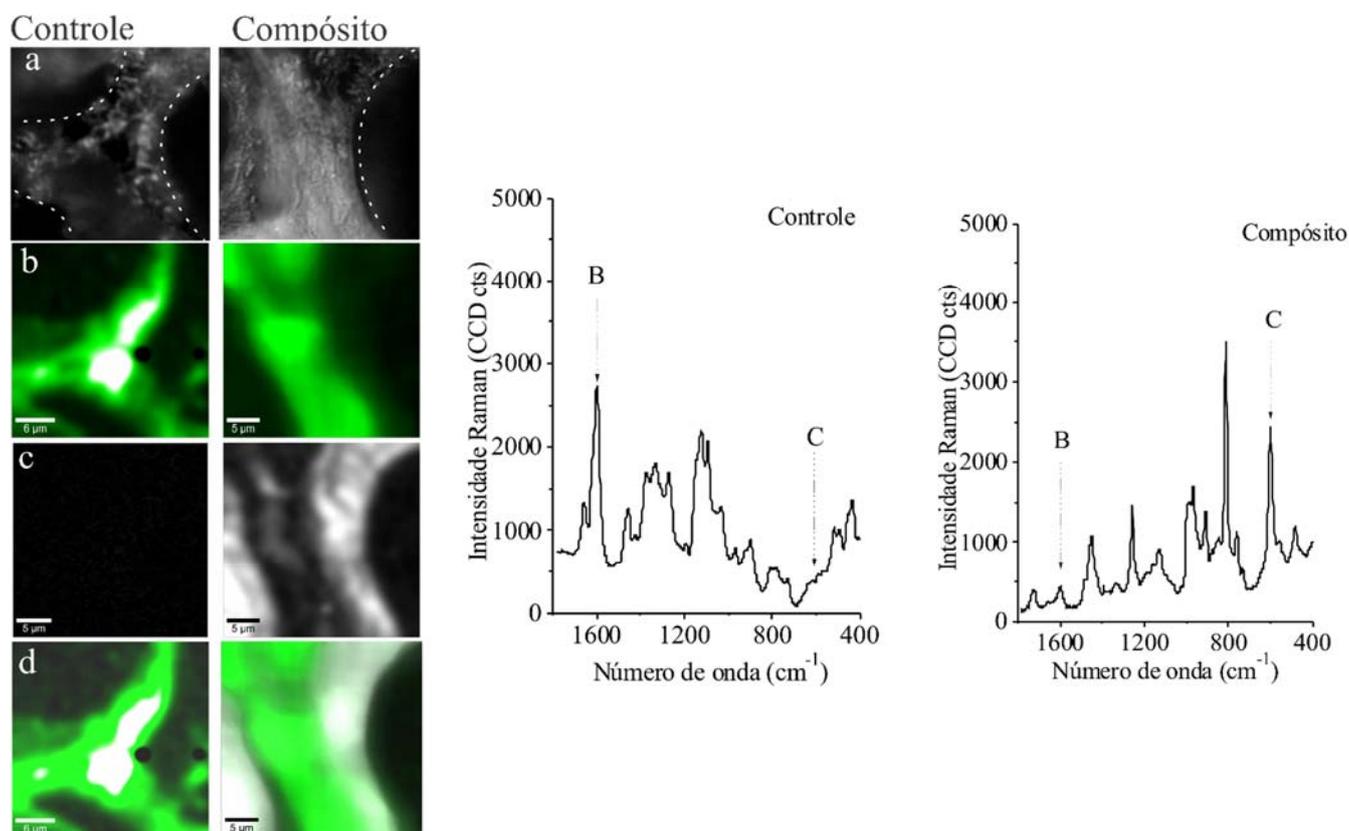


Figura 7. Mapeamento de polímero e lignina por meio de Raman acoplado a microscopia ótica confocal (a = vídeo imagem; b = rastreamento do pico a 1550-1640 cm^{-1} ; c = rastreamento do pico a 582-640 cm^{-1} ; d = sobreposição b+c).

Figure 7. Mapping of the polymer and lignin structures by confocal Raman microscopy (a= vídeo image, b = tracking of the peak at 1550-1640 cm^{-1} c = tracking of the peak at 582-640 cm^{-1} , d = overlapped b+c).

micas dos polímeros ($582\text{-}640\text{ cm}^{-1}$, neste caso metil metacrilato) (SZILASI et al., 2011; WANG et al., 2014) dentro da madeira por espectroscopia Raman acoplada a microscopia ótica confocal.

O mapeamento do pico a $1550\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$ – correspondente à vibrações simétricas dos anéis da lignina – foi utilizado para mostrar que mesmo com a penetração do monômero na parede celular, existe um limite de reatividade em sítios da madeira onde há predominância de estruturas de lignina, como a lamela média (Figura 7). A sobreposição dos picos mostrado na Figura 7d, torna claro a incompatibilidade do reforço polimérico (neste caso, metacrilatos) e as estruturas químicas de lignina presentes na lamela média.

A penetração do polímero dentro da parede celular resulta na diminuição da cristalinidade da madeira (Figura 8).

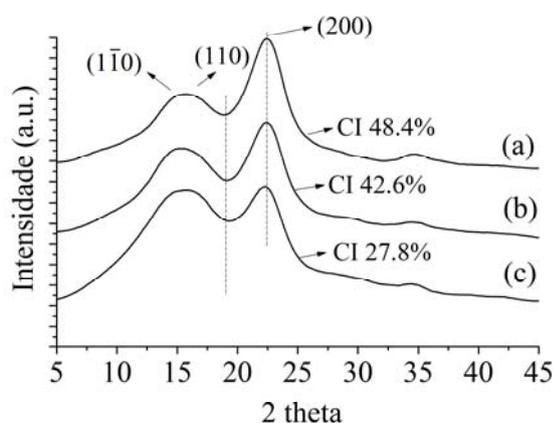


Figura 8. Padrões de difração de raios-X para madeira de pinus (a) tratada sem (b) e com (c) a presença de agentes de ligação

Figure 8. X-ray pattern for the pinewood treated with and without the presence of the cross-linkers

Nos compósitos polímero-madeira, à exceção dos compósitos reforçado por inorgânicos, o único elemento cristalino segue sendo a celulose. Entretanto, a cristalinidade – estimada pelo índice de Segal – tende a diminuir porque geralmente os polímeros utilizados no tratamento são de caráter amorfo (LI et al., 2013b). Após a inserção de agentes de ligação, tende a

ocorrer uma redução subsequente da cristalinidade, devido a intercalação das cadeias de celulose pelas cadeias poliméricas.

Propriedades físicas

A eficiência anti-inchamento (ASE) e eficiência de repelência à água (WRE) são os principais parâmetros físicos utilizados na avaliação das interações entre água e os compósitos polímero-madeira. O ASE é utilizado para mostrar a eficiência contra o inchamento volumétrico de uma peça tratada em comparação ao controle não tratado. Este parâmetro está intimamente ligado ao WRE, uma vez que os inchamentos ocorrem devido a absorção de água. Em outras palavras, geralmente, quanto maior for o WRE a tendência é serem observados valores altos para ASE.

Alguns valores encontrados na literatura para estas propriedades variam entre 20 e 98%, dependendo principalmente da madeira e dos monômeros utilizados (Tabela 1). Para Islam et al. (2011), a massa específica da madeira interfere na carga de polímero após o tratamento, e consequentemente isto resultará num maior ou menor percentual de eficiência anti-inchamento ou quanto a absorção de água do compósito, em comparação com a matéria prima.

A presença de polímeros preenchendo fisicamente o lúmen da madeira irá garantir valores altos apenas para o WRE, enquanto que os valores de ASE não serão satisfatórios. Já a presença de reforços poliméricos ligados quimicamente à parede celular, impede que moléculas de água façam ligações de H com os OH livres dos polímeros da madeira, impedindo, consequentemente, o inchamento da parede celular. Dessa forma é correto afirmar, que o aumento da hidrofobicidade da madeira pelo reforço polimérico, não implica na total ausência de higroscopicidade e instabilidade dimensional (MATTOS et al., 2014).

A massa específica dos compósitos polímero-madeira pode ser significativamente mais elevada do que a massa específica da madeira in natura utilizada na sua confecção. Conforme alguns exemplos do trabalho de Ding et al. (2008), presentes na Tabela 2, os incrementos da densidade podem chegar a 2 vezes.

Ainda segundo Ding et al. (2008), madeiras de menor massa específica propiciarão maiores taxas de impregnação de monômeros, devido a maior porosidade da microestrutura. Este comportamento resultará em maiores cargas de polímero e conseqüentemente maiores incrementos na massa específica inicial da peça.

Tabela 1. Alguns resultados da literatura para os parâmetros de eficiência anti-inchamento (ASE) e eficiência de repelência a água (WRE) de compósitos polímero madeira.

Table 1. Some reported results for the ASE and WRE of the wood polymer composites.

Madeira	Monômero	Aditivos	Catálise	%		Fonte
				ASE	WRE	
<i>Pinus taeda</i>	MMA	GMA, MAA	1.5% PBO	52-75	55-78	(MATTOS et al., 2014)
<i>Bombex ceiba</i>	St-AN	ZnO, GMA	0.05% AIBN	60-89	-	(DEVI; MAJI, 2012b)
<i>Ficus hispida</i>	MMA	MMT, GMA	0.05% AIBN	59-90	47-96	(HAZARIKA et al., 2012)
<i>Bombex ceiba</i>	St-AN	TiO ₂ , SiO ₂	0.05% AIBN	46-98	-	(DEVI; MAJI, 2013a)
<i>Populus ussuriens</i>	St	GMA	0.5% AIBN	70	-	(LI et al., 2011a)
Macaranga spp.	MMA	TMPTMA	2% PBO	21-50	-	(ANG et al., 2009)
<i>Populus sp.</i>	MMA	-	0.5% AIBN	57-84	67-86	(DING et al., 2012)
<i>Pinus caribaea hondurensis</i>	St-AF	-	0.5% PBO	25-80	40-79	(MAGALHÃES; DA SILVA, 2004)
<i>Hevea brasiliensis</i>	St	GMA	AIBN	-	73-95	(DEVI et al., 2004)
<i>Pinus sylvestris</i>	St-MMA	BA e BX	PBO	50-75	70-85	(BAYSAL et al., 2007)

Em que: MMA = Metil metacrilato; MAA = ácido metacrílico; St = estireno; GMA = glicidil metacrilato; AIBN = 2,2-azobisisobutyronitrile; AF = álcool furfurílico; PBO = peróxido de benzoíla; AN = acrilonitrila; BA = ácido bórico; BX = borax; ZnO = óxido de zinco; MMT = montmorilonita (argila); TiO₂ = óxido de titânio; SiO₂ = óxido de silício.

Tabela 2. Comparativo entre a massa específica da madeira e do compósito preparado (DING et al., 2008)

Table 2. Changes in the specific gravity of the woods and composites (DING et al., 2008)

Madeira	Massa específica (kg m ⁻³)		Incremento (vezes)	Carga de polímero (%)
	Madeira	Compósito		
White ash	695 ± 11	1026 ± 20	1.5	46 ± 5
Aspen	425 ± 3	982 ± 85	2.3	115 ± 7
White Cedar	356 ± 12	808 ± 26	2.2	144 ± 3
Silver maple	623 ± 45	975 ± 121	1.6	56 ± 13
Red oak	596 ± 71	862 ± 42	1.4	36 ± 3
Híbrido de Poplar	340 ± 30	770 ± 64	2.2	164 ± 14

Propriedades mecânicas

Em geral, as propriedades mecânicas dos compósitos polímero-madeira são mais elevadas do que as madeiras utilizadas como matéria prima (Tabela 3). O incremento das propriedades mecânicas depende da madeira utilizada, do monômero ou oligômero e a carga de polímero.

Quanto às propriedades de flexão estática, observa-se incrementos significativos tanto na resistência à flexão (MOR) como no módulo de elasticidade (MOE), todavia os acréscimos mais significativos são geralmente no MOR, verificado anteriormente 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 preparados com monômeros pouco polares, ou seja, sem interação com a parede celular da madeira,

também apresentam bons resultados de incrementos nas propriedades de flexão estática. De acordo com Ding et al. (2013) este fato é atribuído ao preenchimento físico dos vazios na madeira pelo polímero, 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 de agentes de ligação, normalmente verificam-se maiores incrementos das propriedades de flexão estática destes compósitos. O efeito positivo da inserção de agentes de ligação sob as propriedades de flexão estática foi observado por Devi e Maji (2013a) 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 com MMA de madeiras tropicais malaias.

Os mesmos tipos de incremento observados para as propriedades de flexão estática são verificados nas propriedades

Tabela 3. Alguns resultados da literatura para as propriedades mecânicas de compósitos polímero madeira

Table 3. Some reported results for the mechanical properties of the wood polymer composites

Madeira	Polímero	Flexão estática (kg/cm ²)		Compressão axial (kg/cm ²)		Autor
		MOR	MOE	MOR	MOE	
<i>Pinus pinaster</i>	Controle	512	55.303	378	-	(YILDIZ et al., 2005)
	St	570	62.153	482	-	
	MMA	543	59.905	451	-	
	MMA/St	650	72.472	551	-	
<i>Populus x. euramericana</i>	Controle	326	38.898	278	-	(BAYSAL et al., 2007)
	St	431	47.974	395	-	
	MMA	452	47.672	431	-	
	MMA/St	465	47.608	461	-	
<i>Pinus sylvestris</i>	Controle	884	114.724	-	-	(DING et al., 2013)
	St	1.276	122.345	-	-	
	MMA	1.174	118.759	-	-	
	St/MMA	1.316	126.125	-	-	
Híbridos de <i>Populus</i> sp.	Controle	387	44.408	-	15.754	(ISLAM et al., 2013)
	MMA	497	48.079	-	20.036	
<i>Hevea brasiliensis</i>	Controle	-	117.267	-	28.552	(ISLAM et al., 2013)
	AN	-	122.365	-	32.630	
<i>Alstonia pneumatophora</i>	Controle	-	40.788	-	25.492	
	AN	-	42.828	-	31.611	

Em que: St = estireno; MMA = metil metacrilato; AN = acrilonitrila; MOE = módulo de elasticidade; MOR = módulo de ruptura.

de compressão. Os conceitos de preenchimento de vasos e capilares da madeira agem da mesma forma para as duas propriedades. A adição de um polímero à madeira coloca um revestimento sobre as paredes das células, que aumentam sua espessura e conseqüentemente aumentam muito a estabilidade da deformação lateral quando comprimida (DING et al., 2013). Nesse sentido, conforme a afinidade entre o polímero e a madeira, os incrementos serão maiores ou menores.

A dureza é outra propriedade mecânica que aumenta significativamente após a incorporação de polímeros na madeira, tal como relatado por Ding et al. (2013) para a madeira de poplar, Islam et al. (2013) para madeiras tropicais malaisias, e por Devi e Maji (2013b) para a madeira de simul, entre outros (DEVI; MAJI, 2006; KOUBAA et al., 2012; HAZARIKA; MAJI, 2013). A ordem de grandeza nos incrementos para a dureza varia entre 30 a 90%.

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

Entretanto, juntamente aos incrementos nas propriedades mecânicas das madeiras convertidas em compósitos, a fragilidade sob flexão destas madeiras tende a aumentar. 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. Uma exemplificação do aumento da fragilidade pode ser demonstrada pelas alterações no diagrama Força vs. Deformação de uma madeira e seus respectivos compósitos – com e sem agente de ligação (Figura 9).

O aumento da fragilidade, resultante da inserção de agentes de ligação, dá-se devido a penetração de moléculas polares na parede celular da madeira e conseqüente polimerização nestes sítios – este fenômeno impede a deformação das fibras

quando submetidas a cargas mecânicas. O que também pode ocorrer é a interrupção da cadeia celulósica por unidades polimerizadas, diminuindo assim a elasticidade natural das fibras, bem como sua cristalinidade (Figura 8).

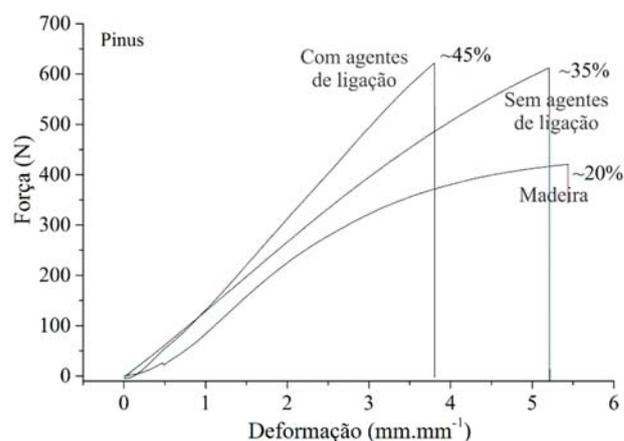


Figura 9. Exemplo do aumento da fragilidade após a confecção dos compósitos polímero-madeira

Figure 9. Typical increase of the brittleness after the preparation of the wood polymer composites

Resumindo, diversos estudos foram conduzidos com o objetivo de caracterizar as propriedades mecânicas destes compósitos. Até o momento, autores (JOSHI et al., 2005; DEVI; MAJI, 2006; DEVI; MAJI, 2007; ISLAM et al., 2012; DING et al., 2013) observaram resultados satisfatórios para as propriedades mecânicas de flexão estática, compressão axial, 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 do compósito e a quantidade e tipo de agente de ligação (LI, 2011; 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 de

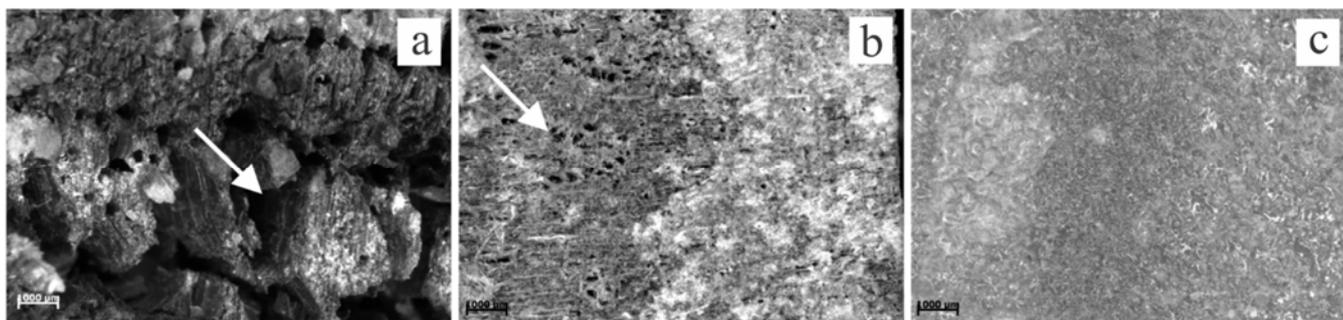


Figura 10. Exemplos de peças degradadas em testes de degradação biológica por fungos (a = controle; b = tratamento com MMA; c = tratamento com MMA:GMA 2:1).

Figure 10. Typical decayed samples after accelerated fungi tests (a = control; b = treatment with MMA; c = treatment with MMA:GMA 2:1).

formação 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.

Propriedades biológicas

Geralmente, a madeira reforçada por polímeros sintetizados *in situ* apresenta resistência biológica em torno de dez vezes maior que a madeira in natura (YILDIZ et al., 2005; ISLAM et al., 2012; YONGFENG et al., 2013; MATTOS et al., 2015). Os incrementos na resistência biológica são alcançados, mesmo quando não são utilizados agentes de ligação para promover a interação química entre polímero e madeira (Figura 10). Isto ocorre, porque ao reforçar a madeira com polímeros cria-se um impedimento físico que diminui o acesso aos componentes químicos da madeira, retardando assim o avanço do crescimento da colônia fúngica.

Após a inserção de agentes de ligação, a resistência biológica chega a alcançar incrementos acima de vinte vezes. As principais razões para este significativo aumento da resistência à biodegradação são a modificação química dos OH livres da madeira, bloqueando a hidrólise enzimática dos polissacarídeos e processos de oxidação degradativa (LI et al., 2011b; LI et al., 2013a), além do significativo aumento da exclusão de umidade das amostras (THYBRING, 2013).

Referências

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.; NOURBAKHSI, A. Reinforced polypropylene composites: Effects of chemical compositions and particle size. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 7, p. 2515-2519, 4// 2010. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409015260> >.

AYRILMIS, N.; KAYMAKCI, A. Fast growing biomass as reinforcing filler in thermoplastic composites: Paulownia elongata wood. **Industrial Crops and Products**, v. 43, n. 0, p. 457-464, 5// 2013. ISSN 0926-6690. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669012004281> >.

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, 9// 2007. ISSN 0950-0618. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006180600208X> >.

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, 10// 2007. ISSN 0266-3538. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353807000735> >.

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, 10// 2013. ISSN 0950-0618. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813005497> >.

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, February 1, 2013 2013. Disponível em: < <http://jtc.sagepub.com/content/26/1/60.abstract> >.

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, 7// 2006. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405002889> >.

CHERN, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 5, p. 443-486, 5// 2006. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967000600030X> >.

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

DEVI, R.; GOGOI, K.; KONWAR, B.; MAJI, T. Synergistic effect of nanoTiO₂ and nanoclay on mechanical, flame retardancy, UV stability, and antibacterial properties of wood polymer composites. **Polymer Bulletin**, v. 70, n. 4, p. 1397-1413, 2013/04/01 2013. ISSN 0170-0839. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-013-0928-x> >.

DEVI, R.; MAJI, T. Effect of nanofillers on flame retardancy, chemical resistance, antibacterial properties and biodegradation of wood/styrene acrylonitrile co-polymer composites. **Wood Science and Technology**, v. 47, n. 6, p. 1135-1152, 2013/11/01 2013a. ISSN 0043-7719. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-013-0563-6> >.

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. ISSN 1548-0569. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pc.20265> >.

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, 2012/01/01 2012a. ISSN 0043-7719. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-011-0406-2> >.

DEVI, R. R.; MAJI, T. K. Effect of Nano-ZnO on Thermal, Mechanical, UV Stability, and Other Physical Properties of Wood Polymer Composites. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 10, p. 3870-3880, 2012/03/14 2012b. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ie2018383> >. Acesso em: 2014/05/01.

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, 2013b. ISSN 1516-1439. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392013000400035&nrm=iso >.

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. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.20657> >.

DING, W.-D.; KOUBAA, A.; CHAALA, A. Dimensional stability of methyl methacrylate hardened hybrid poplar wood. **BioResource**, v. 7, n. 1, p. 504-520, 2012.

_____. Mechanical properties of MMA-hardened hybrid poplar wood. **Industrial Crops and Products**, v. 46, n. 0, p. 304-310, 4// 2013. ISSN 0926-6690. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013000824> >.

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, 2008/03/01 2008. ISSN 1748-0272. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1080/17480270802607947> >. Acesso em: 2013/10/28.

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, 5// 2012. ISSN 0950-0618. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061811007045> >.

FERABOLI, P. Notched response of OSB wood composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 9, p. 1355-1361, 9// 2008. ISSN 1359-835X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X0800122X> >.

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 jabon wood. **Journal of the Indian Academy of Wood Science**, p. 1-4, 2013/10/25 2013. ISSN 0972-172X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s13196-013-0098-3> >.

HAZARIKA, A.; DEVI, R. R.; MAJI, T. K. Studies on properties of softwood (*Ficus hispida*)/PMMA nanocomposites reinforced with polymerizable surfactant-modified nanoclay. **Polymer Bulletin**, v. 68, n. 7, p. 1989-2008, 2012/04/01 2012. ISSN 0170-0839. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00289-012-0706-1> >.

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. ISSN 1548-2634. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pen.23391> >.

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, 8// 2012. ISSN

0964-8305. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830512001308> >.

ISLAM, M. S.; HAMDAN, S.; HASSAN, A.; TALIB, Z. A.; SOBUZ, H. The chemical modification of tropical wood polymer composites. **Journal of Composite Materials**, February 22, 2013 2013. Disponível em: < <http://jcm.sagepub.com/content/early/2013/02/21/0021998313477894.abstract> >.

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, 2011/04/06 2011. ISSN 0888-5885. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ie1021859> >. Acesso em: 2013/12/05.

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, 2011/08/01 2011. ISSN 0018-3768. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00107-010-0440-z> >.

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. ISSN 1097-0126. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pi.1678> >.

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. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.33799> >.

KOWALSKI, S. J.; KYZIOŁ, L.; RYBICKI, A. Composite of wood and polymerized methacrylate. **Composites Part B: Engineering**, v. 33, n. 1, p. 77-86, 1// 2002. ISSN 1359-8368. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836801000592> >.

LI, Y.-F.; LIU, Y.-X.; WANG, X.-M.; WU, Q.-L.; YU, H.-P.; LI, J. Wood-polymer composites prepared by the in situ polymerization of monomers within wood. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 119, n. 6, p. 3207-3216, 2011a. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.32837> >.

- 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, 10// 2011b. ISSN 0964-8305. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830511001764> >.
- 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, 10// 2013a. ISSN 0964-8305. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830512002569> >.
- 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. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.38099> >.
- 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. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.13252> >.
- 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, 2004/03/01 2004. ISSN 0043-7719. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-003-0205-5> >.
- MAMIŃSKI, M.; KRÓL, M.; MCDONALD, A.; MCILROY, D.; NIRAULA, 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, 2013/09/01 2013. ISSN 0043-7719. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00226-013-0555-6> >.
- MATTOS, B.; SERRANO, L.; GATTO, D.; MAGALHÃES, W. L. E.; LABIDI, J. Thermochemical and hygroscopicity properties of pinewood treated by in situ copolymerisation with methacrylate monomers. **Thermochimica Acta**, v. 596, n. 0, p. 70-78, 11/20/ 2014. ISSN 0040-6031. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603114004481> >.
- MATTOS, B. D.; CADEMARTORI, P. H. G. D.; MAGALHÃES, W. L. E.; LAZZAROTTO, M.; GATTO, D. A. Thermal tools in the evaluation of decayed and weathered wood polymer composites prepared by in situ polymerization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. online first, 2015.
- NAKABAYASHI, K.; MORI, H. Recent progress in controlled radical polymerization of N-vinyl monomers. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 10, p. 2808-2838, 10// 2013. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305713003479> >.
- NOAH, J. N.; FOUJNET, A. Wood-polymer composites from some tropical hardwoods. **Wood Science and Technology**, v. 22, p. 115-119, 1988.
- 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. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.1972.070160101> >.
- 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, 2007/06/01 2007. ISSN 1435-0211. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10086-006-0841-0> >.
- 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. ISBN 978-0-12-382178-2.
- 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, 9// 2009. ISSN 0079-6700. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008001214> >.
- 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. **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. ISSN 1516-1439. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392004000400015&nrm=iso >.
- SZILASI, S. Z.; HUSZANK, R.; SZIKRA, D.; VÁCZI, T.; RAJTA, I.; NAGY, I. Chemical changes in PMMA as a function of depth due to proton beam irradiation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 1-2, p. 702-707, 10/17/2011. ISSN 0254-0584. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411006420> >.
- 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.
- THYBRING, E. E. The decay resistance of modified wood influenced by moisture exclusion and swelling reduction. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 82, n. 0, p. 87-95, 8// 2013. ISSN 0964-8305. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830513000589> >.
- 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, 2012/03/28 2012. ISSN 1944-8244. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/am300010s> >. Acesso em: 2013/12/05.
- WANG, X.; DU, Y.; ZHANG, H.; XU, Y.; PAN, Y.; WU, T.; HU, H. Fast enrichment and ultrasensitive in-situ detection of pesticide residues on oranges with surface-enhanced Raman spectroscopy based on Au nanoparticles decorated glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate material. **Food Control**, v. 46, n. 0, p. 108-114, 12// 2014. ISSN 0956-7135. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713514002321> >.
- 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, 6// 2005. ISSN 0960-8524. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852404003311> >.
- YONGFENG, L.; 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, 2013. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.38099> >.
- 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. ISSN 1548-0585. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/vnl.20321> >.
- 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. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.22534> >.
- 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. ISSN 1097-4628. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/app.23581> >.