

**Influência do tempo e da pressão de impregnação em
propriedades mecânicas da madeira de *Pinus* para
aplicações estruturais**

José Ricardo Gabriel Kuniyoshi

Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (Engenharia de Estruturas) da Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

JOSÉ RICARDO GABRIEL KUNIYOSHI

**Influência do tempo e da pressão de impregnação em
propriedades mecânicas da madeira de *Pinus* para aplicações
estruturais**

VERSÃO CORRIGIDA

A versão original encontra-se na Escola de Engenharia de São Carlos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (Engenharia de Estruturas) da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Estruturas

Orientador: Prof. Dr. Francisco Antonio Rocco Lahr

Coorientador: Prof. Dr. André Luis Christoforo

SÃO CARLOS

2024

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

K95i Kuniyoshi, José Ricardo Gabriel
Influência do tempo e da pressão de impregnação
em propriedades mecânicas da madeira de Pinus para
aplicações estruturais / José Ricardo Gabriel
Kuniyoshi; orientador Francisco Antonio Rocco Lahr;
coorientador André Luis Christoforo. São Carlos, 2024.

Dissertação (Mestrado) - Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Civil (Engenharia de
Estruturas) e Área de Concentração em Estruturas --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2024.

1. Madeira impregnada. 2. Compósitos
polímero-madeira. 3. Pinus. 4. Metacrilato de metila.
5. Otimização. 6. Planejamento experimental. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **JOSÉ RICARDO GABRIEL KUNIYOSHI**.

Título da dissertação: "Influência do tempo e da pressão de impregnação em propriedades mecânicas da madeira de Pinus para aplicações estruturais".

Data da defesa: 16/04/2024.

<u>Comissão Julgadora</u>	<u>Resultado</u>
Prof. Titular Francisco Antonio Rocco Lahr (Orientador) (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	APROVADO
Profa. Associada Carla Cristina Schmitt Cavalheiro (Instituto de Química de São Carlos/IQSC/USP)	APROVADO
Prof. Dr. Eduardo Chahud (Universidade Federal de Minas Gerais/UFMG)	APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (Engenharia de Estruturas):

Prof Associado **Ricardo Carracedo**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Cristina e Valmir, pelo carinho, pela dedicação, pelo apoio em todos os momentos difíceis e por serem minha inspiração de vida.

A minha irmã Laura, por nossa imensa amizade, pelos inúmeros momentos divertidos juntos e pelos valiosos conselhos ao escrever a minha dissertação de mestrado.

Aos meus avôs e avós, Jairo, Lucinha, Maria e Augusto, por todo o amor que me concederam durante toda minha vida.

Ao meu falecido tio-avô Ruy Morato Chiaradia, por ser meu modelo de engenheiro e por ter sido uma das pessoas mais incríveis que pude conhecer em toda minha vida.

Ao professor Francisco Antonio Rocco Lahr, pela orientação, por tornar todo o trabalho possível, pela confiança, dedicação e amizade.

Ao professor André Luis Christoforo, pela amizade, por toda a essencial colaboração durante todo o mestrado e por toda orientação na parte de planejamento e análise estatística.

Aos funcionários e colegas do LaMEM, por todo o apoio fornecido ao longo de todo o mestrado, por me ajudarem a resolver desde pequenas dificuldades que foram surgindo ao longo de toda a pesquisa.

A professora Carla Cristina Schmitt Cavalheiro, pelo suporte e orientações em todas as questões relacionadas à área de química, que foram fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa.

Ao professor Eduardo Chahud, por ter participado da minha banca de qualificação e pelas valiosas sugestões que permitiram que o trabalho ficasse ainda mais completo.

Aos meus amigos, Alex, Breno, Fábio, Gustavo e Vinícius, por todos os momentos incríveis que passamos juntos, e por ter tornado todos esses anos em São Carlos inesquecíveis.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo financiamento da pesquisa (processo nº 130529/2022-2).

RESUMO

KUNIYOSHI, J. R. G. **Influência do tempo e da pressão de impregnação em propriedades mecânicas da madeira de *Pinus* para aplicações estruturais.** 2024. 90 p. Dissertação (Mestrado em Ciências - Engenharia Civil (Engenharia de Estruturas)) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024.

O interesse pelos compósitos polímero-madeira (CPMs) tem crescido ao longo dos últimos anos, especialmente por ser uma forma de melhorar as propriedades físicas e mecânicas da madeira sem tratamento. As espécies do gênero *Pinus*, muito presente no cenário da silvicultura brasileira, estão entre as mais utilizadas para a fabricação dos CPMs, uma vez que absorvem monômeros com facilidade, dada sua alta porosidade, possibilitando que sua resistência mecânica possa ser equiparada com madeiras de espécies tropicais. A impregnação de monômeros é muitas vezes realizada a partir do método de vácuo-pressão em autoclave, para permitir absorção mais rápida e eficiente em comparação a outros métodos. Contudo, poucas pesquisas têm estudado formas de otimizar o processo impregnação da madeira, levando em consideração as variáveis relacionadas. O presente trabalho tem como objetivo de estudar o efeito da pressão de impregnação e do tempo de permanência na autoclave em propriedades mecânicas, no processo de fabricação de CPMs. Para tanto, foi considerado um planejamento fatorial completo (2^2), a partir de dois níveis de pressão (3; 6 atm) e dois níveis de tempo (30; 60 min), resultando em quatro grupos experimentais, além do grupo de controle. Para fabricação dos CPMs, foi utilizada a madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, além do metacrilato de metila (MMA) e do peróxido de benzoíla como solução de monômero-iniciador. Os resultados mostraram que todos os grupos experimentais promoveram aumentos nas propriedades mecânicas em relação ao controle, exceto para as propriedades elásticas. Além disso, verificou-se que a interação do tempo e da pressão possui um efeito negativo nas propriedades mecânicas estudadas. As fotomicrografias de MEV mostraram que as amostras tratadas com os níveis máximos dos fatores (6 atm e 60 min) apresentaram danos em sua estrutura anatômica. Os resultados indicam que, caso a pressão seja mantida a um nível mais elevado, mesmo que todos os vazios já tenham sido preenchidos, ocorre o rompimento das paredes celulares de algumas traqueídes. Portanto, foi de suma importância avaliar adequadamente as variáveis inerentes ao processo de fabricação de CPMs, para que se obtivesse a maximização das propriedades mecânicas, sem prejudicar a microestrutura da madeira.

Palavras-chave: madeira impregnada; compósitos polímero-madeira; *Pinus*; metacrilato de metila; otimização; planejamento experimental.

ABSTRACT

KUNIYOSHI, J. R. G. **Influence of impregnation time and pressure on the mechanical properties of pine wood for structural applications.** 2024. 90 p. Dissertation (M. Sc. in Civil Engineering (Structural Engineering)) – School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2024.

The interest in wood-polymer composites (WPCs) has grown over the past years, especially to enhance physical and mechanical properties of untreated wood. Pine species, widely present in the Brazilian forestry scenario, are among the most used for WPCs manufacturing, as they absorb monomers easily, given their high porosity, enabling their mechanical strength to be matched with tropical wood species. The impregnation of monomers is often performed using the vacuum-pressure method in an autoclave, which allows for faster and more efficient absorption compared to other methods. However, few studies have investigated ways to optimize the wood impregnation process, considering the related variables. The present study aims to investigate the effect of impregnation pressure and autoclave dwell time on the mechanical properties in the manufacturing process of WPCs. For this purpose, a full factorial design (2^2) was considered, with two pressure levels (3; 6 atm) and two impregnation time levels (30; 60 min), resulting in four experimental groups, in addition to the control group. For the manufacture of WPCs, *Pinus caribaea* var. *hondurensis* wood was used, in addition to methyl methacrylate (MMA) and benzoyl peroxide as monomer-initiator solution. The results showed that all experimental groups promoted increases in mechanical properties compared to the control, except for elastic properties. Furthermore, it was found that the interaction of time and pressure has a negative effect on the mechanical properties studied. Scanning electron microscopy (SEM) images showed that samples treated with the maximum levels of factors (6 atm and 60 min) presented damage to their anatomical structure. The results indicate that if the pressure is maintained at a higher level, even if all voids have already been filled, the cell walls of some tracheids rupture. Therefore, it was of utmost importance to adequately evaluate the inherent variables in WPCs manufacturing process to achieve the maximization of mechanical properties, without impairing the wood microstructure.

Keywords: impregnated wood; wood-polymer composites; pine wood; methyl methacrylate; optimization; experimental design.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Construções emblemáticas em madeira (a) Metropol Parasol; (b) edifício Ascent.	18
Figura 2 – Os três eixos principais da madeira em relação à direção das fibras e aos anéis de crescimento.....	25
Figura 3 – Organização das camadas da parede celular.....	26
Figura 4 – Seção transversal de um tronco, mostrando os elementos macroscópicos.	27
Figura 5 – Evolução das publicações sobre compósitos polímero-madeira ao longo dos últimos 20 anos.....	30
Figura 6 – Evolução das publicações sobre compósitos polímero-madeira ao longo dos últimos 20 anos utilizando filtros de interesse.	31
Figura 7 – Barril contendo metacrilato de metila utilizado na pesquisa.	40
Figura 8 – Frasco contendo peróxido de benzoíla da marca Êxodo Científica.	41
Figura 9 – Esquematização da retirada dos corpos de prova de cada peça de <i>Pinus</i>	44
Figura 10 – Estufa utilizada para a secagem da madeira: a) a estufa; b) o painel de regulação da temperatura.	44
Figura 11 – Autoclave utilizada na pesquisa: a) a autoclave; b) o sistema de bomba que gera vácuo ou pressão no interior da autoclave.....	45
Figura 12 – Corpos de prova embrulhados em papel alumínio dentro da estufa à 60°C.....	46
Figura 13 – Fluxograma representando as etapas do processo de impregnação e polimerização.	46
Figura 14 – Ensaios realizados: a) ensaio de compressão paralela às fibras; b) ensaio de cisalhamento paralelo às fibras; c) ensaio de flexão estática.....	47
Figura 15 – Máquina de ensaio universal AMSLER: a) visão geral do equipamento; b) painel de controle de carregamento.....	49
Figura 16 – Máquina de ensaio EMIC DL3000.	51
Figura 17 – Tenacidade determinada a partir da área sob a curva de força vs. deflexão.	52
Figura 18 – Equipamentos utilizados para a obtenção de fotomicrografias das amostras de madeira: (a) microscópio de varredura eletrônica ZEISS LEO 440; (b) BAL-TEC MED 020 e (c) amostras posicionadas na câmara.....	53
Figura 19 – Curva de tensão vs. deflexão no ensaio de flexão estática para os corpos de prova com os menores valores de resistência convencional à flexão de cada grupo.	60

Figura 20 – Curva de tensão vs. deflexão no ensaio de flexão estática para os corpos de prova com os maiores valores de resistência convencional à flexão de cada grupo.	60
Figura 21 – Fissuras na região da penetração de uma semiesfera de aço com área diametral de 1 cm ² no ensaio de dureza paralela às fibras: (a) CP do Tratamento 2 e (b) CP do Tratamento 3.	65
Figura 22 – Comparaçao das propriedades mecânicas com outras espécies de uso comercial.	67
Figura 23 – Gráficos de superfície de resposta: (a) resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}); (b) resistência ao cisalhamento (f_{v0}); (c) resistência convencional à flexão (f_{M0}); (d) módulo de elasticidade na flexão (E_{M0}); (e) tenacidade (W); (f) dureza paralela às fibras (f_{H0}); (g) dureza perpendicular às fibras (f_{H90}).	70
Figura 24 – Gráfico Pareto dos efeitos padronizados: (a) resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}); (b) resistência ao cisalhamento (f_{v0}); (c) resistência convencional à flexão (f_{M0}); (d) módulo de elasticidade na flexão (E_{M0}); (e) tenacidade (W); (f) dureza paralela às fibras (f_{H0}); (g) dureza perpendicular às fibras (f_{H90}).	71
Figura 25 – Gráfico fatorial da interação entre os fatores: : (a) resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}); (b) resistência ao cisalhamento (f_{v0}); (c) resistência convencional à flexão (f_{M0}); (d) dureza perpendicular às fibras (f_{H90}); (e) tenacidade (W).	74
Figura 26 – Fotomicrografia da madeira de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>hondurensis in natura</i> : (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 2500x.	77
Figura 27 – Fotomicrografia da madeira de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>hondurensis</i> impregnada com PMMA após o Tratamento 1 (3 atm e 30 min): (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 2500x.	78
Figura 28 – Fotomicrografia da madeira de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>hondurensis</i> impregnada com PMMA após o Tratamento 2 (3 atm e 60 min): (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 2500x.	79
Figura 29 – Fotomicrografia da madeira de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>hondurensis</i> impregnada com PMMA após o Tratamento 3 (6 atm e 30 min): (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 2500x.	80
Figura 30 – Fotomicrografia da madeira de <i>Pinus caribaea</i> var. <i>hondurensis</i> impregnada com PMMA após o Tratamento 4 (6 atm e 60 min): (a) ampliação de 1000x, com indicação da ruptura da parede da traqueíde; (b) ampliação de 2500x.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades das classes para <i>Pinus spp.</i>	19
Tabela 2 – Tratamentos experimentais estipulados.....	42
Tabela 3 – Valores médios da densidade aparente antes do tratamento (ρ_i) e após a impregnação (ρ_f)	57
Tabela 4 – Resultados da análise de variância.	57
Tabela 5 – Resultados do ensaio de compressão paralela às fibras.....	58
Tabela 6 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a resistência paralela às fibras.	58
Tabela 7 – Resultados do ensaio de cisalhamento.....	59
Tabela 8 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a resistência ao cisalhamento.	59
Tabela 9 – Resultados do ensaio de flexão estática quanto à resistência convencional à flexão.	61
Tabela 10 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a resistência convencional à flexão estática.	61
Tabela 11 – Resultados do ensaio de flexão estática quanto ao módulo de elasticidade.	62
Tabela 12 – Resultados do ensaio de flexão estática quanto à tenacidade.	63
Tabela 13 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a tenacidade.	63
Tabela 14 – Resultados do ensaio de dureza paralela às fibras (f_{H0}).....	64
Tabela 15 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a dureza paralela às fibras.	64
Tabela 16 – Resultados do ensaio de dureza perpendicular às fibras (f_{H90}).	65
Tabela 17 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a dureza perpendicular às fibras.....	65
Tabela 18 – Variação porcentual dos valores médios das propriedades mecânicas dos CPMs em relação aos da madeira sem impregnação (Controle).	66
Tabela 19 – Resultados da ANOVA e dos testes de normalidade e de homogeneidade dos resíduos do modelo de regressão de superfície de resposta.....	69
Tabela 20 – Efeitos significativos para cada propriedade.	72
Tabela 21 – Máximos e mínimos dos modelos de superfície de resposta.....	72

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	22
3	JUSTIFICATIVA.....	23
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
4.1	Anisotropia da madeira	24
4.2	As árvores	24
4.3	Estrutura microscópica da madeira conífera	25
4.4	Estrutura macroscópica.....	26
4.5	Processos de impregnação da madeira.....	28
4.6	Aspectos de sustentabilidade de produtos provenientes da madeira	28
4.7	Contribuições da literatura recente.....	29
4.8	Considerações finais sobre a revisão bibliográfica	37
5	METODOLOGIA	39
5.1	Materiais	39
5.1.1	<i>Pinus caribaea var. hondurensis</i>.....	39
5.1.2	Monômero metacrilato de metila	39
5.1.3	Peróxido de benzoíla	40
5.2	Métodos	41
5.2.1	Planejamento experimental	41
5.2.2	Preparação dos corpos de prova	42
5.2.3	Processo de impregnação e polimerização.....	44
5.2.4	Ensaios para a determinação das propriedades da madeira.....	47
5.2.5	Densidade aparente	47
5.2.6	Ensaio de compressão paralela às fibras	48
5.2.7	Ensaio de cisalhamento paralelo às fibras.....	48
5.2.8	Dureza	49
5.2.9	Ensaio de flexão estática	50
5.2.10	Microscopia eletrônica de varredura	52

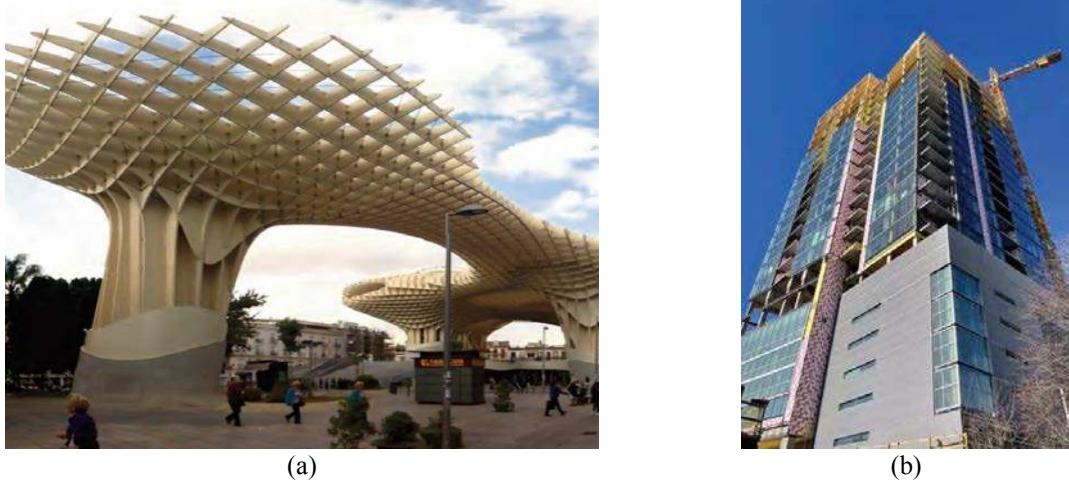
5.2.11	Análise estatística.....	53
5.2.11.1	Comparações múltiplas de médias	53
5.2.11.2	Metodologia de superfície de resposta	54
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
6.1	Comparação das propriedades entre os grupos	56
6.1.1	Avaliação da densidade aparente	56
6.1.2	Avaliação das propriedades mecânicas.....	57
6.1.2.1	Resistência à compressão paralela às fibras.....	57
6.1.2.2	Resistência ao cisalhamento.....	58
6.1.2.3	Resistência convencional à flexão estática.....	59
6.1.2.4	Módulo de elasticidade na flexão estática.....	61
6.1.2.5	Tenacidade na flexão estática.....	63
6.1.2.6	Dureza paralela às fibras	63
6.1.2.7	Dureza perpendicular às fibras	65
6.1.2.8	Aumento percentual médio das propriedades mecânicas.....	66
6.1.2.9	Comparação com outras espécies de madeira	66
6.2	Superfície de resposta	68
6.2.1	Equações de regressão de superfície de resposta	68
6.2.2	Interação entre a pressão e o tempo de permanência na autoclave	73
6.3	Análise microscópica.....	75
7	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	85

1 INTRODUÇÃO

A necessidade de emprego de recursos renováveis nas mais diversas áreas tem sido um dos grandes desafios do século XXI. A indústria da construção civil é uma grande fonte poluidora, uma vez que grande parte dos materiais utilizados provém de processos que demandam a extração de recursos minerais e emite alta taxa de gases do efeito estufa. A madeira, por sua vez, é um material renovável e seu impacto ambiental é baixo em comparação a outros materiais de construção, uma vez que promove o sequestro de carbono e possui um baixo gasto energético ao longo de sua produção (Lanini *et al.*, 2023).

Em relação ao seu uso na construção civil, a madeira tem sido cada vez mais utilizada como material de construção para edifícios de médio ou grande porte, visando à maior sustentabilidade (Basterra *et al.*, 2023; Pomponi *et al.*, 2020). Como material estrutural, a madeira apresenta como vantagem a alta resistência em relação à densidade, quando comparada ao concreto e ao aço. Além disso, possibilita belo aspecto arquitetônico nos mais diversos ambientes, desde espaços residenciais como grandes estruturas, como por exemplo o Metropol Parasol na Espanha (Figura 1a) e o edifício Ascent nos EUA (Figura 1b). A madeira também tem sido utilizada em áreas com atividade sísmica, uma vez que, por ser um material leve, proporciona menos forças de inércia durante terremotos, sendo menos propensa a danos significativos (Iqbal, 2021).

Figura 1 – Construções emblemáticas em madeira (a) Metropol Parasol; (b) edifício Ascent.



Fonte: (a) Maya-Rodríguez e Hernández-Ramírez (2013); (b) Safarik, Elbrecht e Miranda (2022).

A madeira como material na construção civil tem sido menos difundida no Brasil quando observado o que ocorre em outros países. Entre os entraves da referida menor difusão, podem ser elencadas: falta de mão qualificada na área, menor número de profissionais

devidamente habilitados para a elaboração de projetos, documentos normativos com expressivos intervalos de tempo entre revisões, e o preconceito em relação à madeira (Shigue, 2018). Esse preconceito tem origem na falsa ideia de que madeira é material que se degrada rápido. Entretanto, diversas madeiras nativas do Brasil apresentam propriedades físicas e mecânicas excelentes para serem utilizadas na construção civil, como Ipê (*Tabebuia serratifolia*), Garapa (*Bagassa guianensis*), Sucupira (*Bowdichia sp.*), Jatobá (*Hymenaea stibocarpa*), entre tantas outras.

Por questões ambientais, o uso de madeiras nativas tem sido substituído por espécies oriundas de florestas plantadas. No Brasil, as madeiras de reflorestamento mais comuns no mercado são do gênero de *Pinus* e de *Eucalyptus*, árvores de rápido crescimento e de ciclos curtos de corte. Em 2009, a área de florestas plantadas de *Eucalyptus* no Brasil era de aproximadamente 4,7 milhões de hectares, frente a próximo de 7,5 milhões de hectares em 2020, representando um crescimento de aproximadamente 60%. No mesmo período, houve uma pequena redução da floresta plantada de *Pinus* no Brasil, de 1,8 milhões de hectares para 1,7 milhões de hectares, uma diminuição de 5,41% (IBA, 2021).

No Brasil, a norma que traz diretrizes para o dimensionamento de estruturas de madeira é a NBR 7190 - Projeto de estruturas de madeira (ABNT, 2022), uma atualização da versão que estava válida desde 1997. A NBR 7190 (ABNT, 2022) propõe três classes de resistência para madeira do gênero *Pinus*. Conforme o Anexo A da segunda parte da referida norma, a madeira de *Pinus* deve ser considerada como a menor das classes obtidas pela classificação visual e pela classificação mecânica. A Tabela 1 apresenta as classes de resistência do *Pinus* segundo a NBR 7190-2 (ABNT, 2022).

Tabela 1 – Propriedades das classes para *Pinus spp.*

Propriedade	Classe 1	Classe 2	Classe 3
Densidade ρ_{12} (kg/m ³)	500	400	350
Módulo de elasticidade médio E_{med} (MPa)	11000	8000	5000
Resistência convencional à flexão estática – valor característico $f_{m,k}$ (MPa)	35	27	14
Resistência característica à compressão paralela $f_{c0,k}$ (MPa)	22	18	14
Resistência característica ao cisalhamento $f_{v,k}$ (MPa)	6	3,5	2,5

Fonte: NBR 7190 (ABNT, 2022).

Para muitas aplicações, incluindo as estruturais, é preciso que os lotes das espécies de reflorestamento apresentem maiores resistências mecânicas e maior durabilidade. Atualmente, é muito comum a utilização de métodos de modificação da madeira, com o intuito de melhorar as propriedades físicas, mecânicas ou estéticas da madeira. Esses métodos incluem

processamento químico, como a acetilação, furfuralação e a impregnação da madeira, bem como o processamento termo-hídrico e termo-hidromecânico (Sandberg; Kutnar; Mantanis, 2017).

O processo de impregnação com monômeros constitui a classe de materiais denominada compósito polímero-madeira (CPM), ou *wood-plastic composite*, ou ainda *wood-polymer composite* (WPC). A impregnação é realizada a partir de um monômero líquido ou pré-polímero polimerizável e, em seguida, da cura do monômero ou pré-polímero para um sólido nos poros da madeira (Schneider, 1994). As chamadas reações de polimerização correspondem aos processos de síntese química que promovem a elaboração do componente básico dos plásticos, isto é, uma resina, que pode amolecer e escoar além de adquirir mobilidade. Essa resina é formada pela combinação de monômeros, e o número de repetição deste na molécula do polímero representa o grau de polimerização (Blass, 1985).

Os materiais plásticos na engenharia têm como desvantagem a instabilidade dimensional. O trabalho em conjunto com a madeira, formando os CPMs, proporciona um material com propriedades superiores a cada um isoladamente. Com a impregnação de polímeros na madeira, é possível atingir valores de propriedades mecânicas muito superiores, aumentar a resistência à demanda biológica, aumentar a resistência ao fogo, além de outros benefícios. Por esse motivo, os CPMs têm sido utilizados em diversos segmentos, como na indústria de móveis e, sobretudo, na construção civil (Feifel *et al.*, 2015; Shang *et al.*, 2016; Stolf, 2005).

O interesse em CPMs começou a crescer a partir do início da década de 1960, com a utilização de monômeros vinílicos para o tratamento de madeiras. Como sua polimerização não necessita de catalizadores ácidos nem básicos, isso evitava o degradoamento da cadeia da celulose e a consequente fragilidade no compósito (Meyer, 1984). Uma das primeiras publicações sobre o tema de compósitos polímero-madeira (CPM) é a de Karpov *et al.* (1960). Para a impregnação, foram estudados os polímeros de poliestireno, polimetilacrilato, polimetilmetacrilato e poliacrilonitrila. A polimerização foi feita por meio da técnica de incidência de radiação. Karpov *et al.* (1960) constataram que, conforme o monômero utilizado e as condições de radiação, é possível obter propriedades bem diferentes para os compósitos. Os resultados mostraram que madeira de *Pinus* impregnada com poliestireno alcançou aumento tanto na resistência à compressão paralela às fibras como no módulo de resistência à flexão estática.

Por conta das vantagens descobertas dos polímeros vinílicos, estes ainda são os mais usados na fabricação de CPMs. Nesse contexto, destacam-se: o poli(metacrilato de metila) (PMMA) e o poliestireno, pertencentes à categoria dos termoplásticos, cuja característica principal é não sofrer deformação permanente com o aquecimento (Blass, 1985; Schneider,

1994). Várias pesquisas têm constatado excelente desempenho de ambos os polímeros em CPMs, tanto em questões de estabilidade dimensional quanto ao aumento de propriedades mecânicas da madeira, principalmente para as espécies de coníferas. Dada a maior simplicidade da sua estrutura anatômica frente às dicotiledôneas, as madeiras de coníferas apresentam, em geral, uma maior porosidade, que facilita a penetração de impregnantes.

Apesar de terem sido desenvolvidas muitas pesquisas na área de CPMs, ainda é necessário compreender melhor seu processo de fabricação e como as variáveis interferem no resultado do produto. Ao identificar pontos críticos no processo, é possível aprimorar as técnicas de produção, otimizando o tempo e maximizando as propriedades mecânicas dos CPMs.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é estudar o processo de impregnação do monômero metacrilato de metila (MMA) na madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* pelo método de vácuo-pressão, com o intuito avaliar o efeito dos fatores de pressão de impregnação e tempo de permanência, sob pressão, na autoclave em propriedades mecânicas. Para tanto, são previstos os objetivos específicos:

- Avaliar a variação de propriedades mecânicas da madeira de *Pinus*, tratada com diferentes combinações de pressão e tempo de impregnação. As propriedades mecânicas avaliadas serão: a resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}); a resistência ao cisalhamento paralelo às fibras (f_{v0}), a dureza paralela às fibras (f_{H0}); a dureza normal às fibras (f_{H90}); a resistência convencional à flexão estática (f_M); o módulo de elasticidade longitudinal na flexão estática (E_{M0}) e a tenacidade à flexão (W).
- Comparar propriedades mecânicas da madeira impregnada de *Pinus* com outras espécies de uso consagrado, avaliando o aumento das possibilidades de aplicação;
- Definir equações de superfície de resposta para cada propriedade mecânica investigada, avaliando a influência dos efeitos isolados da pressão de impregnação e do tempo de permanência na autoclave, bem como o efeito da interação entre tais fatores;
- Determinar a combinação de tempo e pressão que permite a maximização de cada uma das propriedades mecânicas avaliadas;
- Investigar alterações da microestrutura da madeira impregnada por meio de em fotomicrografias, correlacionando-as com os efeitos da pressão e do tempo nas propriedades mecânicas.

3 JUSTIFICATIVA

As árvores do gênero *Pinus* têm sido muito presentes no mercado de silvicultura brasileira, sendo um dos motivos seu rápido ciclo de corte, visto que seu lenho pode ser considerado adulto com idades a partir de 17 a 23 anos (Palermo *et al.*, 2013). O uso de madeira ainda mais jovem permite uma otimização do plantio de *Pinus*, uma vez que possibilita aumento da produtividade da terra, reduzindo custos de produção e aumentando a oferta.

As propriedades de resistência e rigidez da madeira juvenil de *Pinus* exibem maior variabilidade e menor magnitude se comparadas às da madeira adulta (Ballarin; Palma, 2003). Em relação a espécies tropicais, a madeira de *Pinus* apresenta propriedades mecânicas normalmente inferiores, o que dificulta a ampliação de seu uso no mercado de construção civil.

A modificação da madeira de *Pinus*, por meio da impregnação com monômeros, permite o aumento de sua resistência e rigidez, possibilitando ampliar sua gama de aplicações. Além disso, traz benefícios econômicos (por permitir o uso de madeiras mais jovens com uma qualidade compatível com madeiras de muitas décadas de crescimento) e ambientais, pois os *Pinus* são originários de florestas plantadas. Por esses motivos, há um aumento de interesse na área de CPMs, evidenciado pela tendência de crescimento do seu uso na América do Norte, na Europa e na China, e pela projeção de aumento de sua demanda na América do Sul (Spear; Eder; Carus, 2015).

Entretanto, apesar de já se saber que os CPMs possuem várias vantagens, poucos trabalhos foram realizados no âmbito da otimização do seu processo de fabricação. Muitas pesquisas buscaram encontrar os monômeros e espécies de madeira que fossem mais adequados e, como resultado, encontraram maior leque de espécies adequadas para a fabricação dos compósitos polímero-madeira. Por outro lado, poucas pesquisas avaliaram as variáveis atreladas ao processo de fabricação dos CPMs, a fim de compreender sua influência nas propriedades do produto final.

Dessa forma, a presente pesquisa adota uma abordagem original ao avaliar os efeitos de variáveis inerentes à impregnação da madeira por meio de um planejamento experimental detalhado, permitindo avaliar como regular determinados parâmetros adequadamente. Isso permite que o processo de fabricação seja mais eficiente, reduzindo o tempo de preparação dos CPMs e maximizando as propriedades mecânicas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão detalhados tópicos fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa. A revisão bibliográfica foi subdividida em oito itens. O item 4.1 aborda informações básicas sobre as propriedades anisotrópicas da madeira. O item 4.2 apresenta a classificação das espécies de árvores, cujas madeiras são utilizadas na construção civil. Os itens 4.3 e 4.4 discorrem a respeito das estruturas microscópica e macroscópica da madeira, respectivamente. O item 4.5 aborda os processos de impregnação da madeira. O item 4.6, por sua vez, discute a sustentabilidade e o impacto ambiental dos produtos provenientes da madeira. O item 4.7 trata de pesquisas correlatas ao tema da presente dissertação e tem o intuito de expor o atual conhecimento na área bem como evidenciar os potenciais resultados a serem alcançados. Por fim, o item 4.8 traz considerações finais a respeito de toda a revisão bibliográfica.

4.1 Anisotropia da madeira

A madeira é um material de natureza heterogênea e anisotrópica, pois as propriedades físicas de uma mesma espécie variam de uma árvore para outra, em uma mesma árvore e entre madeiras de idades distintas, como também suas propriedades mecânicas são de diferentes magnitudes dependendo da direção considerada (Dias *et al.*, 2019; Ritter, 1990). Para facilitar a análise, a madeira é normalmente considerada como ortotrópica, isto é, as propriedades em um determinado ponto são distintas ao longo de três eixos ortogonais. Devido à orientação das fibras e ao processo de crescimento em anéis, os eixos são denominados como longitudinal (L), radial (R) e tangencial (T), conforme mostrado na Figura 2.

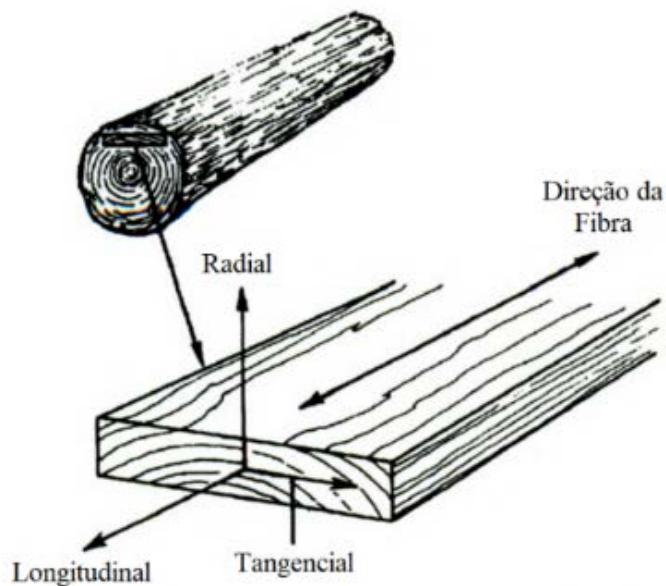
O eixo longitudinal corresponde a direção paralela às fibras, o eixo radial é perpendicular à direção das fibras e normal aos anéis de crescimento, e o eixo tangencial é perpendicular à direção das fibras e tangente aos anéis de crescimento (Ritter, 1990).

4.2 As árvores

As árvores são parte das plantas fanerógamas, cuja característica principal é sua reprodução por meio de sementes. Podem ser subdivididas em dois grupos principais: angiospermas e gimnospermas. Entre as angiospermas, para uso na construção civil, destacam-se as dicotiledôneas, chamadas na literatura internacional de *hardwoods* (madeiras duras) e

constituem quase a totalidade das espécies tropicais (Dias *et al.*, 2019; Pfeil, W.; Pfeil, M., 2003).

Figura 2 – Os três eixos principais da madeira em relação à direção das fibras e aos anéis de crescimento.



Fonte: Adaptado de (Ritter, 1990).

Nas gimnospermas, por sua vez, a classe com maior destaque na construção civil é a das coníferas, chamadas também de *softwoods* (madeiras moles), cujas características principais são as folhas normalmente perenes e com formato de escamas ou agulhas (Calil Jr; Lahr; Dias, 2003; Pfeil, W.; Pfeil, M., 2003), como, por exemplo, as espécies do gênero *Pinus*.

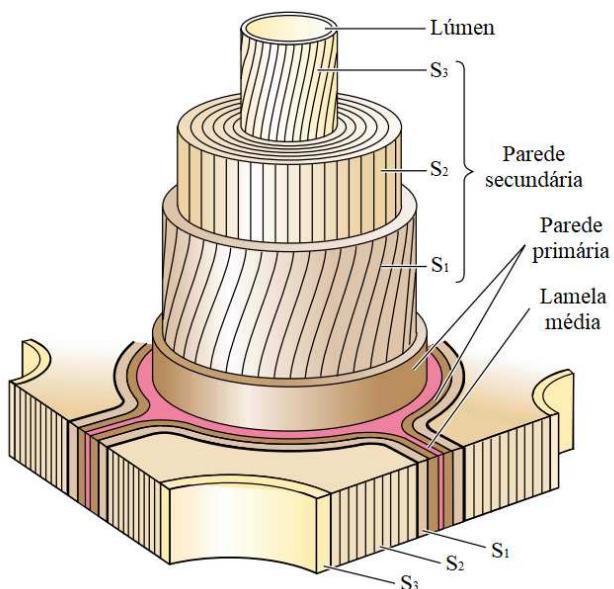
A classificação como madeira dura ou macia não está intimamente relacionada com a dureza da madeira, uma vez que há várias espécies de madeiras macias com maior dureza do que muitas madeiras duras de baixa a média densidade (Ritter, 1990).

4.3 Estrutura microscópica da madeira conífera

A nível microscópico, as coníferas apresentam duas formações básicas nas coníferas: as traqueídes e os raios medulares. As traqueídes são células longas que possuem comunicação umas com as outras por meio das pontoações, que são válvulas por onde ocorre o fluxo de água. As madeiras das coníferas podem ser constituídas por 95% de traqueídes, que possuem a função de conduzir seiva bruta no alburno, de ser depósito de resinas no cerne, além de proporcionar resistência mecânica (Dias *et al.*, 2019). As traqueídes possuem parede celular heterogênea, que

pode ser dividida em parede celular primária, correspondente à porção mais externa, de pequena espessura e com capacidade de crescer em área, e em parede celular secundária, formada no lado interno da parede primária marcando o final do crescimento da parede celular (Calil Jr; Lahr; Dias, 2003). No espaço intracelular, há uma substância - lamela média - responsável por garantir a união entre as células vegetais. O espaço interno dos elementos anatômicos pode ser, de forma geral, denominado como lúmen. A Figura 3 apresenta esquematicamente a estrutura da parede celular e a disposição do lúmen e da lamela média.

Figura 3 – Organização das camadas da parede celular.



Fonte: Adaptado de (Taiz; Zeiger, 2003).

Os raios, por sua vez, podem constituir até 10% da madeira das coníferas e correspondem ao conjunto de células alongadas e achatadas, cuja função principal é conduzir a seiva elaborada horizontalmente, do lenho em direção a medula (Dias *et al.*, 2019).

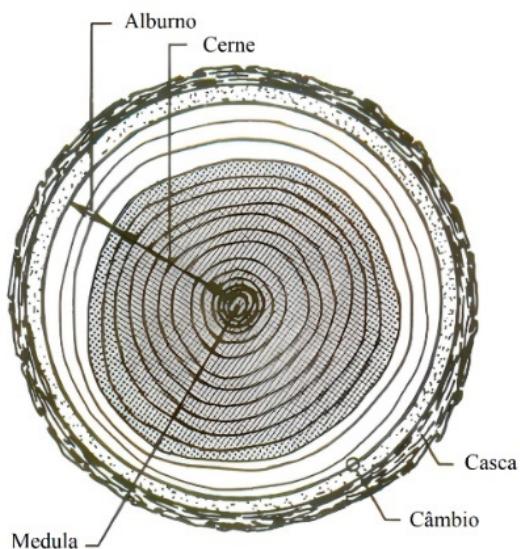
4.4 Estrutura macroscópica

A estrutura macroscópica engloba os elementos que são visíveis a olho nu ou com um aumento máximo de dez vezes (Calil Jr; Lahr; Dias, 2003). Estes elementos podem ser distinguidos em uma seção transversal do tronco da árvore, como mostrado na Figura 4.

A medula está localizada na parte central da seção, é formada durante o crescimento vertical inicial da árvore e, normalmente, apresenta propriedades mecânicas inferiores à madeira propriamente dita (Calil Jr; Lahr; Dias, 2003).

A casca é constituída de células mortas e sua função principal fornecer a proteção externa da árvore. Possui uma fina camada interna de tecido vivo e macio, que realiza a condução de nutrientes (Ritter, 1990). Entre a madeira e a casca, há um anel fino e contínuo que corresponde a uma camada denominada câmbio, formado por tecido meristemático, isto é, com função reprodutiva (Ritter, 1990). As células originadas podem manter a função reprodutiva ou transformar em tecido permanente, proporcionando a regeneração da casca ou a formação da madeira (Dias *et al.*, 2019).

Figura 4 – Seção transversal de um tronco, mostrando os elementos macroscópicos.



Fonte: Adaptado de (Ritter, 1990).

Toda parte interior à camada de câmbio é considerada como madeira, cuja função é, no geral, conduzir e armazenar nutrientes, além de fornecer suporte estrutural à árvore (Ritter, 1990). A madeira é dividida em: o alburno, o cerne e a medula. O alburno corresponde a camadas mais jovens e mais distantes da medula do que a camada do cerne e tem como função conduzir a seiva bruta desde as raízes até as folhas (Calil Jr; Lahr; Dias, 2003). As células vivas do alburno vão se tornando inativas, à medida que a árvore cresce. Esse processo leva a formação do cerne, que é uma camada de coloração mais escura, cuja função principal é sustentar o tronco (Pfeil, W.; Pfeil, M., 2003). Por outro lado, a madeira do alburno é mais higroscópica que a do cerne, o que faz com seja mais suscetível à demanda biológica e, por outro lado, possua maior facilidade para tratamento com preservativos (Calil Junior; Lahr; Dias, 2003; Pfeil, W.; Pfeil, M., 2003).

O tronco da árvore cresce por meio da adição de camadas externas, formando anéis em volta da medula. A formação dos anéis de crescimento depende das estações do ano. Em

estações em que há maior disponibilidade de luz e calor como também um índice de precipitação maior, forma-se uma camada mais clara e mais porosa. Em contrapartida, em estações com menos disponibilidade desses recursos, forma-se uma camada mais escura, menos porosa e mais resistente. Assim, em espécies nativas de clima frios e temperados, como as do gênero *Pinus*, os anéis de crescimento são mais definidos em relação a espécies tropicais, o que facilita a impregnação da madeira (Dias *et al.*, 2019).

4.5 Processos de impregnação da madeira

Existem três métodos principais utilizados para a impregnação da madeira: imersão, vácuo-imersão e vácuo-pressão. O método de imersão consiste na simples imersão da madeira no produto de tratamento, após a deixar inicialmente imersa em solventes, que a incham para facilitar a impregnação na parede celular. No método de vácuo-imersão, a madeira é submetida a vácuo; em seguida, ainda sob vácuo, é introduzido o produto de tratamento e, por fim, a impregnação é feita à pressão atmosférica. O método de vácuo-pressão é semelhante ao método de vácuo-imersão, mas a impregnação é feita sob pressão, isto é, acima da pressão atmosférica (Stolf, 2005).

Além disso, outra classificação pode ser feita para os métodos de pressão para a impregnação da madeira, de uma das seguintes formas: processo de célula vazia ou processo de célula cheia. A principal diferença entre os dois processos é que, no de célula cheia, é aplicado um vácuo inicial na madeira, a fim de remover o máximo de ar que resiste a penetração do impregnante para atingir sua retenção máxima na madeira. Os lúmens ficam supostamente cheios de impregnante, e maiores concentrações de impregnante são encontradas nas paredes celulares quando a madeira é tratada com o processo de célula cheia (Kollmann; Côté Jr., 1968).

O processo de célula vazia utiliza meios de recuperação de grande parte do impregnante, como, por exemplo, a aplicação inicial de ar comprimido, com o objetivo de evitar reter líquido nos lúmens, deixando apenas a paredes impregnadas (Kollmann; Côté Jr., 1968).

4.6 Aspectos de sustentabilidade de produtos provenientes da madeira

O uso de produtos à base de madeira proporciona benefícios pelo reduzido impacto ambiental associado ao processamento do produto bem como pelo carbono armazenado pelos produtos de madeira e pelas florestas, uma vez que a madeira é um material extraído do ciclo natural do carbono, ao contrário dos materiais não renováveis (Hill; Norton; Kutnar, 2015).

Pomponi *et al.* (2020) destacam a importância de a madeira promover o armazenamento do carbono no setor de construção civil, um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes, e propõe estratégias para atender à crescente demanda ao longo das próximas décadas. Entre as estratégias, os autores propõem o plantio de novas áreas florestais, para atender a demanda a longo prazo, a extração de madeira de florestas existentes, mas garantindo o reflorestamento e a sustentabilidade, e otimizar o processo da indústria da construção civil, priorizando o uso da madeira que garantam a maximização dos benefícios ambientais.

Amiri *et al.* (2020) estimaram que até 47% das emissões de gás carbônico da indústria cimentícia europeia pode ser armazenada, caso novos edifícios na Europa sejam construídos em madeira. Os autores ainda concluíram que o tipo de madeira (viga, CLT, MLC etc.) ou as dimensões dos elementos estruturais integrantes do edifício não influenciam na capacidade de armazenamento de carbono, mas sim a quantidade de elementos de madeira usada nos componentes estruturais e não estruturais.

A determinação quanto ao impacto ambiental dos CPMs é diversa e complexa (Hill; Norton; Kutnar, 2015). Essa complexidade é motivada pelas diferentes visões acerca dos componentes dos CPMs. A madeira é considerada um dos pilares do crescimento econômico sustentável, enquanto o uso de termoplásticos de fontes de hidrocarbonetos fósseis tem potencial para ter um impacto ambiental significativo ao longo do ciclo de vida (Stanaszek-Tomal, 2020).

Contudo, estudos específicos sobre o desempenho ambiental dos CPMs nos seus mais diversos usos têm apresentados resultados muito positivos. O processo de modificação da madeira resulta em um material que pode ser descartado no final do ciclo de vida de um produto sem apresentar riscos ambientais maiores do que aqueles associados ao descarte de madeira não modificada (Sandberg; Kutnar; Mantanis, 2017). Segundo Feifel *et al.* (2015), pisos feitos com CPMs são uma alternativa ecologicamente sustentável quando comparados com pisos fabricados com madeira de espécies tropicais. Além disso, por se tratar de um material leve, os CPMs podem ser usados para promover edificações com melhor eficiência energética e com baixa condutividade térmica, compatíveis com o desenvolvimento sustentável (Stanaszek-Tomal, 2020).

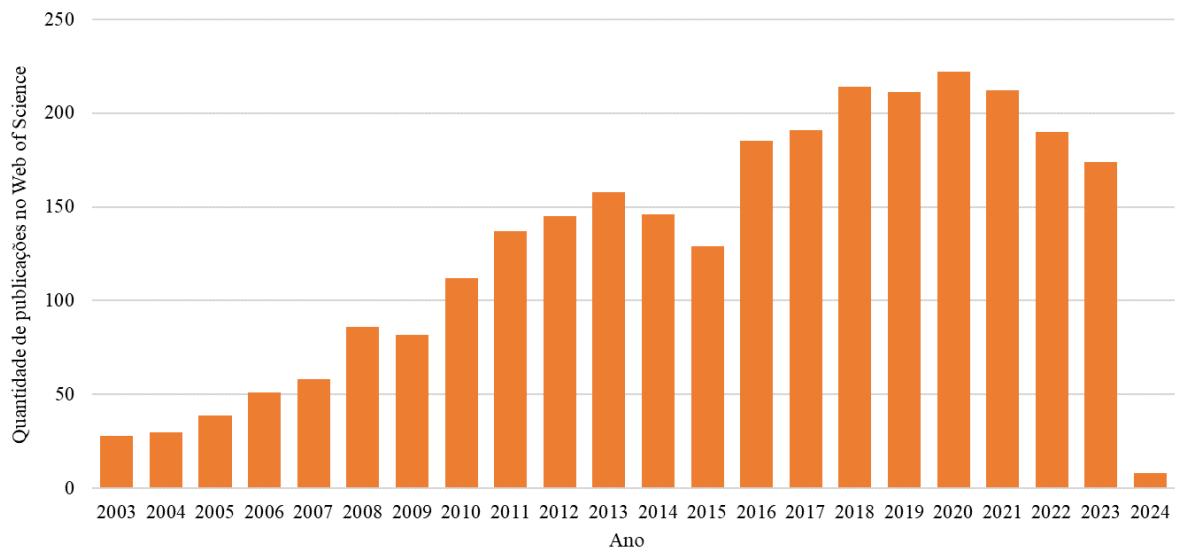
4.7 Contribuições da literatura recente

Foi utilizada como principal fonte para a revisão da literatura os trabalhos contidos na coleção principal da base de dados do Web of Science. Alguns outros trabalhos foram retirados

de outras bases de dados, como a Biblioteca Digital de Teses e Dissertações da USP, uma vez que foram considerados relevantes para o contexto da pesquisa.

Uma análise inicial que pode ser feita a partir da base da Web of Science é a respeito da quantidade de publicações sobre o tema ao longo dos últimos anos. Para tanto, foi escolhido como palavras-chave “wood-polymer composite”, “wood-plastic composite” ou “wood impregnated”, tanto no singular como no plural, e limitado a um período de 20 anos. Para essas palavras-chave e para o período escolhido, são retornadas 2808 publicações. A Figura 5 apresenta a evolução da quantidade de publicações sobre CPMs ao longo dos anos. Com base no gráfico, é possível observar que houve um progressivo aumento de interesse em pesquisas de compósitos de polímero-madeira ao longo dos últimos 20 anos. É importante destacar que última atualização da revisão bibliográfica foi realizada no início de 2024 e, por esse motivo, há ainda poucas pesquisas sobre a área de CPMs nesse ano em relação aos anteriores.

Figura 5 – Evolução das publicações sobre compósitos polímero-madeira ao longo dos últimos 20 anos.



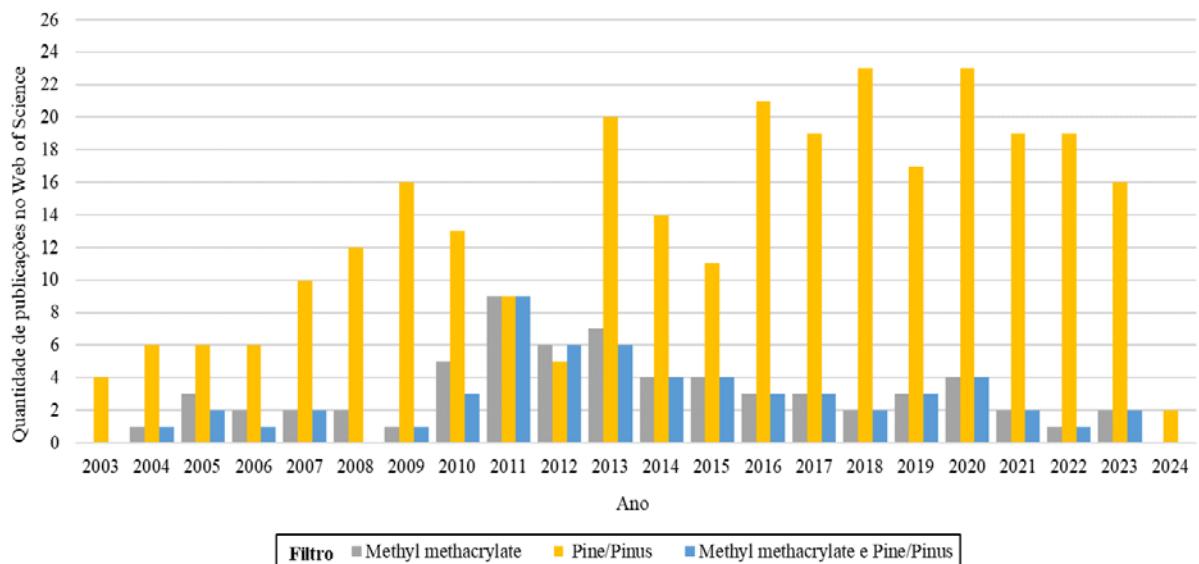
Fonte: De autoria própria.

Essa grande quantidade de publicações se deve ao fato de que os compósitos de polímero-madeira são uma classe de material muito extensa, com aplicações muito distintas. Para restringir a seleção a um conjunto mais relevante de artigos alinhados ao tema da pesquisa em questão, foram incluídas as seguintes palavras-chave na estratégia de busca:

- Pesquisas que utilizaram metacrilato de metila (*methyl methacrylate*);
- Pesquisas que utilizaram madeira do gênero *Pinus*;
- Pesquisas que utilizaram metacrilato de metila e madeira de *Pinus*.

A Figura 6 apresenta a evolução da quantidade de publicações sobre o tema, utilizando as palavras-chave mencionadas anteriormente, além dos filtros indicados. Como o metacrilato de metila é um material já conhecido e utilizado em compósitos há muito tempo, não é observada uma tendência de aumento nas publicações. Entretanto, pesquisas sobre madeira de *Pinus* impregnada com metacrilato de metila ainda são pouco numerosas.

Figura 6 – Evolução das publicações sobre compósitos polímero-madeira ao longo dos últimos 20 anos utilizando filtros de interesse.



Fonte: De autoria própria.

Nos parágrafos seguintes, serão abordados os artigos considerados mais relevantes, encontrados com base na seleção anterior, além de algumas teses e dissertações desenvolvidas no Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeiras (LaMEM), do Departamento de Engenharia de Estruturas (SET), Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), com tema relacionado ao da presente pesquisa.

Gomes (1997) realizou um estudo teórico e experimental sobre ligações de cavilha de madeira de *Pinus* de reflorestamento impregnadas com estireno. Como iniciador de polimerização, o autor utilizou peróxido de benzoíla na proporção volumétrica de 1,5% para 98,5% de estireno. Gomes (1997) utilizou o borbulhamento com nitrogênio líquido durante 10 min para retirar o ar do cilindro de impregnação. A pressão de impregnação foi aplicada durante 30 min nos corpos de prova. Em seguida, retirou o excesso de impregnante, embrulhou os corpos de prova em papel alumínio e os deixou em estufa para a processo de polimerização durante 48 h a uma temperatura de 60°C. Nos ensaios preliminares para a caracterização da madeira impregnada, foram aplicadas pressões de 0,25 MPa, 0,5 MPa, 0,75MPa e 1MPa. A

madeira submetida a 1 MPa durante o processo de impregnação obteve os maiores valores de resistência à compressão paralela às fibras em relação às outras pressões de impregnação. Além disso, foi observado um crescimento progressivo da densidade da madeira impregnada em função do aumento da pressão de impregnação. Gomes (1997) também verificou que a impregnação da madeira proporcionou um aumento na resistência de compressão normal até 292% e um aumento de 80% no limite de proporcionalidade da ligação.

Stolf (2005) avaliou as propriedades mecânicas e físicas bem como suas estruturas microscópicas de duas espécies de reflorestamento e verificou que o *Pinus caribaea* var. *hondurensis* tem uma melhor capacidade de ser impregnado com monômeros em relação ao *Eucalyptus grandis*. Nessa pesquisa, utilizou como impregnantes o monômero de metacrilato de metila e o monômero de estireno e, como iniciador da polimerização, o peróxido de benzoíla. A impregnação foi feita pelo método de vácuo-pressão em autoclave, em que os corpos de prova ficaram sob vácuo por 30 min e, em seguida, sob pressões de 0,22 MPa, 0,44 MPa ou 0,66 MPa por 30 min. Foi observado um crescente aumento na resistência e no módulo de elasticidade na compressão paralela às fibras, na dureza, conforme o aumento da pressão, mantendo o tempo de impregnação fixo. No intervalo entre 0 e 0,66 MPa, um aumento na pressão de 0,1 MPa correspondeu a um aumento de 14% na resistência à compressão paralela às fibras, de 11% no módulo de elasticidade longitudinal na compressão paralela às fibras, de 32% na dureza paralela às fibras e de 44% na dureza normal às fibras. Assim, a autora realizou todos outros ensaios para a pressão de 0,66 MPa. A autora constatou que as propriedades físicas e mecânicas de *Pinus* melhoraram significativamente, tanto com a impregnação de metacrilato de metila ou de estireno.

Ü. Yildiz, S. Yildiz e Gezer (2005) estudaram as propriedades dos compósitos polímero-madeira de duas espécies de crescimento rápido: *Pinus pinaster* Ait. de 28 anos e *Populus x. euramericana* cv. I-214. Foram usadas três soluções de monômeros: estireno (ST), metacrilato de metila (MMA) e estireno/metacrilato de metila na proporção de 65/28 em peso, todas contendo 2% de peróxido de benzoíla e 5% de divinilbenzeno. Para a impregnação, as amostras foram colocadas em uma câmara de vácuo (<70mmHg) por 30 min. As amostras foram então imersas em solução de monômero por 24 h em condições de atmosfera normal e de temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram embaladas em papel alumínio, aquecidas a 90°C por 24 h e, depois de desembrulhadas, aquecidas a 103 ± 2 °C para remover o monômero residual. Os autores constataram que todos os monômeros aumentaram a resistência mecânica da madeira, principalmente a mistura de estireno e metacrilato de metila. As amostras de *Pinus* impregnadas com solução de MMA sem adição de benzeno apresentaram um aumento de

aproximadamente 28% na resistência à compressão paralela às fibras e 10% na resistência convencional à flexão.

Zhang *et al.* (2006a) estudaram a impregnação de monômeros na madeira da espécie *Acer saccharum*, típica da América Norte. Os autores utilizaram três tipos de monômeros: metacrilato de metila (MMA), 2-hidroxietil metacrilato (HEMA) e dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA). As amostras foram inicialmente secas a 105°C por 24 h. Para o processo de impregnação, as amostras foram mantidas sob um vácuo de 635 mmHg por 15 min e, em seguida, a uma pressão de 550 kPa (5,43 atm) por 15 min. Após a liberação da pressão, foi retirado o excesso de impregnante das amostras, e estas foram embaladas em papel alumínio, para, em seguida, serem aquecidas com o intuito de consolidar a polimerização. Os autores verificaram que a maioria dos polímeros do compósito se alocava em cavidades celulares, como vasos e lúmens, reduzindo o volume que poderia ser ocupado por água livre. O tratamento unicamente com MMA atingiu a melhor estabilidade dimensional em comparação à madeira não tratada e aos outros monômeros ou mistura deles, enquanto o tratamento com HEMA levou a uma estabilidade dimensional inferior inclusive à madeira não tratada. Além disso, a madeira tratada apenas com HEMA não apresentou crescimento de bolor na superfície, e a madeira tratada apenas com MMA apresentou menos crescimento de bolor do que as amostras de controle.

Zhang *et al.* (2006b) avaliaram a influência de vários parâmetros de impregnação nas propriedades de retenção de polímero e de dureza nas espécies de Bordo Vermelho (*Acer rubrum*) e Álamo (*Populus sp.*). Os parâmetros estudados foram os seguintes: proporção de polímeros, peso molecular do impregnante, tempo de vácuo, pressão, tempo, temperatura de impregnação e espécie de madeira. Os autores adotaram dois níveis para cada fator. Para a pressão e o tempo de impregnação, foram considerados, respectivamente, os níveis inferiores 0 kPa e 30 min e os níveis superiores 689 kPa e 90 min. Os resultados mostraram que, tanto para a retenção como para a dureza, os fatores mais influentes para o aumento de ambas as propriedades foram a espécie e a pressão de impregnação. O fator do tempo de impregnação proporcionou um aumento menos significativo. Além disso, os autores verificaram que impregnantes podem proporcionar um aumento significativo da dureza após o tratamento, mesmo que a dureza do impregnante seja inferior ou próxima da madeira.

Baysal *et al.* (2007) estudaram compósitos de polímero-madeira feitos a partir da impregnação de monômeros de estireno e de metacrilato de metila como também de uma mistura de 50:50 dos dois monômeros em madeira de *Pinus sylvestris* L. Além disso, os CPMs foram pré-tratados com uma mistura de ácido bórico e bórax, com o intuito de aumentar a

resistência à deterioração e ao fogo. Para a impregnação, a madeira foi mantida sob um vácuo inicial por 30 min e, após colocar a solução de monômero, catalizador (peróxido de benzoíla) e agente de reticulação (divinilbenzeno), a mais 30 min para difusão sob vácuo. Os autores constataram que os monômeros vinílicos melhoraram consideravelmente as propriedades físicas e mecânicas da madeira, como o módulo de resistência à flexão, além de aumentar a proteção à demanda biológica.

Örs *et al.* (2007) estudaram a influência da impregnação no módulo de elasticidade à flexão em elementos laminados de madeira de seis espécies distintas, incluindo *Pinus sylvestris*. Os autores utilizaram como impregnante o Imersol-Aqua, um produto à base de água com pequenas concentrações de compostos orgânicos. O método utilizado para impregnação foi o de imersão, um processo mais simples que o método de vácuo-pressão. Nesse estudo, a imersão foi feita por 2 h, seguindo de uma secagem das amostras por pelo menos 24 h. O módulo de elasticidade à flexão da madeira laminada de coníferas aumentou devido à impregnação, com destaque para a madeira de *Pinus sylvestris*, com o maior aumento (8,07%). Por outro lado, as madeiras laminadas e impregnadas de dicotiledôneas apresentaram diminuição em torno de 5%.

Keskin, Atar e Togay (2008) deram sequência aos estudos de Örs *et al.* (2007) e verificaram a influência da impregnação de Imersol-Aqua na resistência à compressão nas mesmas seis espécies de madeira. Nesse estudo, a imersão foi feita para três tempos diferentes: 10 min em imersão de curto prazo, 2 h para imersão de médio prazo e 5 dias para imersão de longo prazo. Os resultados desse estudo mostraram que, para todas as espécies ensaiadas, quanto maior o tempo de imersão, mais impregnante foi retido, e maior foi a resistência à compressão. No caso do *Pinus sylvestris*, o aumento da resistência à compressão para imersão de longo prazo foi de mais de 20%, enquanto a imersão de curto prazo proporcionou um aumento de aproximadamente 10% apenas.

Islam *et al.* (2011) realizaram a impregnação da madeira de seis espécies tropicais, com o intuito de estudar a estabilidade dimensional e as propriedades mecânicas dos CPMs. Foram feitos dois tratamentos diferentes: um com apenas metacrilato de metila e outro com uma mistura de metacrilato de metila e diisocianato de hexametileno, como agente de reticulação (MMA/HMDIC, proporção de 1:1). Como iniciador da polimerização, foi utilizado o peróxido de benzoíla na proporção de 2%. Para a preparação dos CPMs, todas as amostras, secas inicialmente em estufa, foram colocadas em uma câmara de vácuo de impregnação a uma pressão de vácuo de 75 mmHg por 30 min. Quando o vácuo foi liberado, a solução de monômero-iniciador foi introduzida na câmara, e as amostras mantidas imersas na solução de mistura de monômeros por 6 h à temperatura e pressão ambiente. Em seguida, foi retirado o

excesso de impregnante das amostras, e estas foram envolvidas com papel alumínio e colocadas em estufa por 24 h a 105°C para que ocorresse a polimerização. Além de aumentarem a estabilidade dimensional, o tratamento com apenas MMA e o tratamento com a mistura de MMA/HMDIC fizeram com que o módulo de elasticidade dinâmico da madeira aumentasse, respectivamente, entre 1,25% a 41,22% e 12,85 a 143,73%, dependendo da espécie da madeira.

Com o intuito de estudar a otimização da produção de cercas de madeira de *Pinus*, Vera, Cuevas e Lucas (2013) realizaram um planejamento fatorial para avaliar o efeito de cinco variáveis na retenção do Arseniato de Cobre Cromatado (CCA) no processo de impregnação. As variáveis analisadas foram: concentração da solução de CCA, tempo de vácuo inicial, tempo de permanência na autoclave e teor de umidade da madeira. Os autores verificaram que, para os maiores níveis de concentração e de tempo, a retenção de CCA na madeira atingiu os maiores valores no experimento.

Mattos *et al.* (2014) estudaram as propriedades termoquímicas e a higroscopicidade de madeira de *Pinus taeda* impregnada com a polimerização in situ de várias proporções da mistura de metacrilato de metila (MMA), com glicidil metacrilato (GMA) e ácido metacrílico (MAA) como agentes de reticulação. Estes tinham o objetivo de aprimorar ainda mais as propriedades do compósito. Além disso, foi utilizado o peróxido de benzoila a 1,5% em peso como iniciador da polimerização. Para a impregnação, as amostras foram inicialmente secas em estufa por dois dias até atingirem um peso constante, mantidas sob um vácuo de 600 mmHg por 30 min e, após a introdução da solução de monômero-iniciador, foi aplicada uma pressão de 6 atm por 60 min. Para a polimerização, as amostras de madeira impregnada foram deixadas em estufa a 90°C por 10 h. Os autores verificaram que a madeira impregnada apenas com MMA apresentou melhora nas propriedades de higroscopicidade e estabilidade dimensional acima de 50%, enquanto a madeira impregnada com MMA e agentes de reticulação mostrou efeito maior em todas as propriedades, como no nível de eficiência de repelência à água e na eficiência anti-inchamento, aumentando em torno de 65% a 78%.

Como sequência do estudo anterior, Mattos *et al.* (2015) usaram o mesmo tratamento em amostras de *Pinus taeda*, desta vez para avaliar a tratabilidade, a morfologia e propriedades mecânicas dos compósitos polímero-madeira. Os autores verificaram que, após o tratamento com MMA, o módulo de elasticidade e a resistência convencional à flexão aumentaram aproximadamente 17,1% e 22,6% respectivamente. Quando usados agentes de reticulação junto ao MMA, os autores constataram um aumento respectivamente de 17% a 32% e de 22% a 45%. Contudo, o tratamento provocou enfraquecimento das propriedades plásticas, o que levou ao

aumento da fragilidade da madeira. Além disso, os autores verificaram que o tratamento com apenas MMA fez com que a dureza Shore D aumentasse em 66,9%.

Shang *et al.* (2016) realizaram a impregnação da madeira de *Plectocomia kerrana* com MMA. Para tanto, as peças de madeira foram mantidas em um vácuo de 0,1 MPa (750 mmHg) por 60 min e, sob pressão atmosférica, foram imersas na solução de monômero por 4 h para a impregnação. A madeira tratada apresentou aumentos da resistência à flexão e à compressão paralela às fibras de 206% e 109%, respectivamente. Por outro lado, os autores observaram, por meio das curvas de carga-deslocamento, que a madeira tratada demonstrou uma maior fragilidade frente à madeira não tratada no ensaio de flexão. Por meio de imagens de MEV e dos espectros FTIR, os autores verificaram que nem todos os vazios foram preenchidos e que o MMA penetrou nos vasos e nos parênquimas, mas não nas fibras.

Acosta *et al.* (2020) estudaram amostras de madeira adulta e juvenil da espécie *Pinus elliottii Engelm* impregnadas com estireno. Inicialmente, as amostras de madeira foram secas em estufa a 70 °C até atingirem massa constante. As amostras foram então colocadas em uma autoclave, em que foi aplicado um vácuo inicial de 0,1 MPa por 40 min. Em seguida, com a introdução da solução de estireno e peróxido de benzoíla (1,5% em massa), devido ao vácuo criado foi aplicada uma pressão de 0,8 MPa por 180 min. Para a consolidação da polimerização, as amostras de madeira foram colocadas a 50°C por 24 h e 70°C por mais 72 h. Assim, as amostras foram colocadas em câmara climática até atingir o teor de umidade de equilíbrio. Os autores constataram que o aumento do módulo de elasticidade na flexão não foi significativo, enquanto a resistência convencional à flexão teve aumento de 70,7% e 52,4% para a madeira juvenil e para madeira adulta, respectivamente. Também foi verificado o aumento da dureza na madeira impregnada.

Yang *et al.* (2022) utilizaram outro método de impregnação de metacrilato de metila e do iniciador azobisisobutironitrila (AIBN, em cinco diferentes espécies de coníferas. Os autores realizaram a impregnação e polimerização do monômero por um processo de iniciação térmica na presença de CO₂ supercrítico, liberado após a conclusão da polimerização em temperaturas elevadas. Os resultados mostraram que a impregnação causou um aumento no peso entre 14% e 41%, uma melhor eficiência de repelência à água entre 27,1% e 55,5%, além da melhora de outras propriedades como dureza, estabilidade dimensional e estabilidade térmica.

Jang e Kang (2023) utilizaram a análise de regressão múltipla para avaliar a quantidade de quaternário de cobre alcalino retido na impregnação, considerando o tempo, a temperatura e a pressão como variáveis independentes. Foi utilizada madeira das espécies: Lariço-japonês (*Larix kaempferi*) e Pinheiro Coreano (*Pinus koraiensis*). A pressão de impregnação foi

realizada a partir da injeção de gás nitrogênio na câmara de impregnação, com três níveis diferentes: 100 psi (0,69 MPa), 200 psi (1,38 MPa) e 300 psi (2,07 MPa). A temperatura durante o processo de impregnação foi regulada com um termostato para três diferentes níveis: 25, 50 e 80 °C. O tempo total de impregnação foi de 90 min, sendo que a cada 30 min a quantidade de impregnante retido era medida. Os autores constataram que a taxa de impregnação é muito rápida nos primeiros 30 min e, após esse intervalo de tempo, o aumento é muito mais lento. Para o Pinheiro Coreano, não houve diferença estatística da retenção de impregnante entre 60 min e 90 min. Além disso, os autores concluíram que tanto a pressão como o tempo são significativos para quantidade de impregnante retido, sendo a pressão o parâmetro mais crítico. Por outro lado, a temperatura não é significante para o processo.

4.8 Considerações finais sobre a revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica mostrou que foram desenvolvidas várias pesquisas na área de compósitos polímero-madeira nos últimos anos, sobretudo com o objetivo de testar a eficiência da combinação de diferentes monômeros e espécies de madeira. Nesse sentido, as pesquisas têm observado um melhor desempenho das madeiras de coníferas em CPMs, especialmente do gênero *Pinus*, pois sua estrutura anatômica permite uma penetração facilitada do monômero. Além disso, pesquisas, como Stolf (2005), Ü. Yildiz, S. Yildiz e Gezer (2005), Shang *et al.* (2016), já comprovaram o aumento das propriedades mecânicas da madeira a partir da impregnação com MMA.

Por outro lado, existem poucas pesquisas que buscaram aprimorar os métodos de impregnação. A maioria das pesquisas tem usado parâmetros fixos, sem um estudo prévio acerca de qual seria a melhor combinação de parâmetros a ser adotada para o processo de impregnação. As quatro únicas pesquisas encontradas com o foco no estudo dos parâmetros vinculados ao processo de impregnação foram as de Zhang *et al.* (2006b), Keskin, Atar e Togay (2008), Vera, Cuevas e Lucas (2013) e de Jang e Kang (2023). Contudo, essas pesquisas não fizeram uma análise aprofundada do impacto dos efeitos da mudança dos parâmetros nas propriedades anatômicas da madeira bem como restringiram a análise a poucas propriedades físico-mecânicas. Por exemplo, avaliar apenas a quantidade de impregnante retida na madeira, como nos estudos de Vera, Cuevas e Lucas (2013) e Jang e Kang (2023), não é suficiente para predizer que o tratamento levará à otimização das propriedades mecânicas também.

Apesar de existirem inúmeras variáveis atreladas ao processo de impregnação, a presente pesquisa concentra-se na avaliação de dois parâmetros fundamentais: a pressão e o

tempo de impregnação. A revisão bibliográfica mostrou que existe uma notável disparidade no nível adotado da pressão de impregnação entre estudos anteriores. Por exemplo, Acosta *et al.* (2020) realizou a impregnação com uma pressão de 0,8 MPa, enquanto outras pesquisas, como de Shang *et al.* (2016) e de Ü. Yildiz, S. Yildiz e Gezer (2005), optaram por realizar a impregnação sob pressão atmosférica. Da mesma forma, também existe uma grande variação entre as pesquisas quanto ao tempo de impregnação adotado. Por exemplo, Zhang *et al.* (2006a) adotaram um tempo de impregnação de 15 min, contrastando com os 180 min adotado na pesquisa de Acosta *et al.* (2020).

Portanto, a presente pesquisa apresenta inequívoco caráter de originalidade, uma vez que aborda esses dois parâmetros de forma conjunta para estudar seus efeitos nas propriedades mecânicas, ligadas à resistência e à rigidez. Além disso, a pesquisa permite estabelecer modelos que estimem essas propriedades, permitindo atingir os níveis previamente desejados, para cada aplicação específica, evitando a aplicação de pressões muito elevadas ou o uso de autoclaves por um tempo muito longo.

5 METODOLOGIA

Nesta seção, serão detalhados os materiais previstos, os procedimentos dos ensaios a serem realizados bem como os procedimentos de análise dos resultados experimentais.

5.1 Materiais

Para a realização dos ensaios, foi utilizada a madeira da espécie *Pinus caribaea* var. *hondurensis* para a confecção dos corpos de prova. Além disso, foi utilizado o monômero metacrilato de metila (MMA) para a impregnação na madeira.

5.1.1 *Pinus caribaea* var. *hondurensis*

O gênero *Pinus* pertence à família das coníferas e é muito presente na silvicultura brasileira, especialmente na região Sul e Sudeste. As espécies de *Pinus* são originárias do sul dos Estados Unidos ou de regiões tropicais centro-americanas e são dotadas de madeira macia com “fibras” longas (Rizzini, 1978). Segundo Zenid (2009), é uma madeira de fácil trabalhabilidade e fácil secagem, além de apresentar uma excelente tratabilidade química. A madeira utilizada para a presente pesquisa foi de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, com idade entre 15 e 16 anos, proveniente do município de Itapetininga, Estado de São Paulo.

5.1.2 Monômero metacrilato de metila

O monômero de metacrilato de metila (MMA) é um líquido incolor em temperatura ambiente, cuja temperatura de ebulação é por volta de 101°C. Sua fórmula molecular é C₅H₈O₂. A polimerização do monômero MMA forma o poli(metacrilato de metila) (PMMA), um polímero sintético, amorfó, transparente, termoplástico e pertencente à família dos acrilatos. Este polímero foi primeiramente sintetizado por Otto Röhm, em 1901, mas começou a ser desenvolvido em maior escala, em 1928, e sua comercialização se iniciou em 1933 pela companhia Rohm and Haas (Phillips, 2015).

Há uma enorme gama de aplicações do MMA, como em aplicações biomédicas, em separações moleculares, aplicações óticas (Ali; Karim; Buang, 2015), além de fabricação de chapas acrílicas e tintas, vernizes e resinas para papéis (Stolf, 2005).

O metacrilato de metila é considerado moderadamente tóxico, de odor forte, irritante e corrosivo. Portanto, é preciso o uso de luvas e máscaras durante seu manuseio. Por outro lado, não há dados de que o MMA seja cancerígeno, o que mostra que pode ser utilizado em escala industrial, desde que tomada as devidas precauções.

Para a presente pesquisa, o monômero de metacrilato de metila (Figura 7) foi adquirido na empresa Rudnik Comércio de Produtos Químicos LTDA, estabelecida no município de Cotia em São Paulo. O Quadro 1 apresenta algumas características fornecidas pela empresa sobre o monômero de metacrilato de metila utilizado.

Quadro 1 – Características do monômero de metacrilato de metila utilizado na pesquisa.

Característica	Especificações
Nome do produto	Metil Metacrilato HQ-40 - (N)
Aspecto	Líquido, incolor, transparente
Odor	Irritante característico
Inibidor	Hidroquinona a 40 ppm
Ponto de ebulição	101°C
Ponto de fusão	-48°C
Massa específica	0,94 g/cm ³ a 20°C
Calor específico	0,45 cal/g °C
Viscosidade	0,5 cP (absoluta)
Solubilidade em água	1,6 g/l a 20° C
Solubilidade em álcool	Completa
pH	7,0 para uma solução aquosa 5%
Pressão de vapor	46,7 mmHg 20 °C

Fonte: De autoria própria.

Figura 7 – Barril contendo metacrilato de metila utilizado na pesquisa.



Fonte: De autoria própria.

5.1.3 Peróxido de benzoíla

Foi escolhido como iniciador da polimerização o peróxido de benzoíla (fórmula molecular: C₁₄H₁₀O₄), uma vez que foi utilizado em várias pesquisas da área (Acosta *et al.*,

2020; Baysal *et al.*, 2007; Gomes, 1997; Islam *et al.*, 2011; Mattos *et al.*, 2014; Stolf, 2005), sempre mostrando ser bem eficiente. Foi adquirido o peróxido de benzoíla da marca Éxodo Científica (Figura 8), com características fornecidas pela empresa, apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 - Características do peróxido de benzoíla utilizado na pesquisa.

Característica	Especificações
Teor (concentração)	Mín. 73% – Máx. 77%
Peso molecular	242,23 g/mol
Água	Mín. 23% – Máx. 27%
Oxigênio ativo	Mín. 4,82% – Máx. 5,09%
Acidez total	Máx. 1,66%

Fonte: De autoria própria.

Figura 8 – Frasco contendo peróxido de benzoíla da marca Éxodo Científica.



Fonte: De autoria própria.

É importante destacar que todo o resíduo químico, tanto do metacrilato de metila como do peróxido de benzoíla, foi encaminhado para o Laboratório de Resíduos Químicos, localizado dentro do campus da Universidade de São Paulo (USP) na cidade de São Carlos, para ter o descarte correto.

5.2 Métodos

Os métodos envolvem toda a preparação dos corpos de prova, impregnação da madeira, polimerização e realização dos ensaios experimentais.

5.2.1 Planejamento experimental

Para avaliar o efeito das variáveis de tempo e pressão de impregnação no tratamento da madeira pelo método de vácuo-pressão, foi utilizado o planejamento fatorial, que é uma das maneiras mais eficientes de conduzir um experimento que analisa os efeitos de dois ou mais fatores (Montgomery, 2012).

Os fatores e os níveis associados a serem considerados na impregnação do metacrilato de metila nas madeiras de *Pinus* consistiram na pressão [P] (3; 6 atm) e no tempo [T] (30; 60 min) de permanência das amostras na autoclave, o que resultou em um planejamento fatorial completo (2^2) composto por quatro tratamentos experimentais distintos, assim como explicitado na Tabela 2, além da condição de referência (madeira não impregnada). Para cada propriedade a ser determinada, foram consideradas 12 réplicas para cada um dos tratamentos. A escolha dessa quantidade de réplicas foi baseada nas recomendações do item 4.5 da NBR 7190-3 (ABNT, 2022), o que permite um tamanho amostral suficiente para as análises estatísticas subsequentes.

Tabela 2 – Tratamentos experimentais estipulados.

Tratamento (Tr)	Pressão [P] (atm)	Tempo [T] (min)
Controle	-	-
1	3	30
2	3	60
3	6	30
4	6	60

Fonte: De autoria própria.

O valor de 3 atm foi definido com base em Gomes (1997) e Stolf (2005), enquanto o valor de pressão 6 atm foi adotado com base em Acosta *et al.* (2020), Mattos *et al.* (2014) e Zhang *et al.* (2006a), uma vez que esses estudos utilizaram pressões próximas a esses valores. Quanto ao tempo de impregnação, os valores admitidos foram baseados em Gomes (1997), Mattos *et al.* (2014) e Stolf (2005), levando em consideração que, segundo os estudos de Jang e Kang (2023), o tempo mínimo para que a retenção do impregnante seja eficiente é de 30 min.

5.2.2 Preparação dos corpos de prova

Segundo o item 5.4.3 “Preparação dos corpos de prova” da NBR 7190 (ABNT, 2022), para ensaios de compressão paralela às fibras, pode-se utilizar corpos de prova com seção transversal quadrada com lado igual à espessura do elemento delgado, com pelo menos 1,8 cm, e comprimento igual a três vezes o lado da seção transversal. No ensaio de compressão paralela às fibras e de dureza, foram utilizados corpos de prova com seção transversal de 2 cm x 2 cm e

comprimento na direção das fibras de 6 cm. Desses corpos de prova, também foi medida a densidade aparente.

Os corpos de prova para o ensaio de cisalhamento foram confeccionados conforme as indicações da NBR 7190 (ABNT, 2022), mas com uma espessura reduzida para 2 cm. Os corpos de prova para o ensaio de flexão estática foram confeccionados com seção de 1,8 cm x 1,8 cm e comprimento na direção das fibras de 40 cm. O Quadro 3 apresenta esquematicamente as dimensões nominais dos corpos de prova utilizados.

Para cada tratamento, foram fabricados 12 corpos de prova por tipo de ensaio (compressão paralela às fibras, cisalhamento, dureza e flexão estática), o que resultou em 240 corpos de prova ao todo, incluindo o grupo de controle.

Quadro 3 - Desenhos mostrando as dimensões nominais dos corpos de prova utilizados em cada um dos ensaios.

Ensaio	Dimensões dos corpos de prova
Compressão paralela às fibras Dureza	
Cisalhamento paralelo às fibras	
Flexão estática	

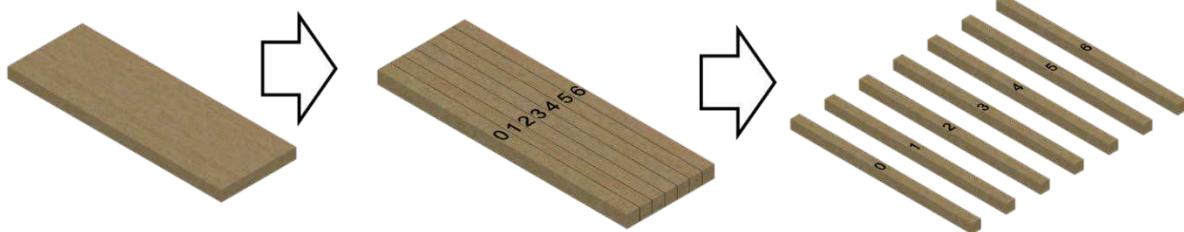
Fonte: De autoria própria.

Nota: Desenhos sem escala.

A fim de mitigar a influência da heterogeneidade entre distintas regiões da madeira de *Pinus*, os corpos de prova foram retirados sistematicamente de forma consecutiva da peça, de forma que cada um correspondia a um grupo experimental diferente ou ao grupo de controle, como mostrado esquematicamente na Figura 9. Essa prática permitiu a comparação direta entre os efeitos dos diferentes tratamentos, ao passo que as variações anatômicas entre as tábuas não

precisaram ser consideradas. Também foram fabricados corpos de prova extras para compor uma reserva, garantindo amostras adicionais para eventuais análises complementares ou replicação dos experimentos, conforme necessário.

Figura 9 – Esquematização da retirada dos corpos de prova de cada peça de *Pinus*.



Fonte: De autoria própria.

5.2.3 Processo de impregnação e polimerização

A primeira etapa realizada foi a secagem dos corpos de prova em estufa, a fim de retirar parte da água da madeira. Para tanto, os corpos de prova foram colocados em estufa a uma temperatura em torno de 50°C, até atingirem uma umidade próxima de 12%, com base nos procedimentos adotados por Stolf (2005). A estufa utilizada para a secagem da madeira está apresentada na Figura 10.

Figura 10 – Estufa utilizada para a secagem da madeira: a) a estufa; b) o painel de regulação da temperatura.



Fonte: De autoria própria.

A impregnação da solução de monômero-iniciador na madeira foi realizada pelo método de vácuo-pressão. Entre as variáveis que podem ser modificadas nesse método, citam-se:

pressão de impregnação, tempo de permanência da madeira na autoclave sob pressão, dosagem dos impregnantes, tempo de secagem, temperatura da estufa, entre outras. Essa pesquisa focou apenas nas duas primeiras citadas, visto que, a cada variável analisada, a quantidade necessária de corpos de prova aumenta significativamente.

Foi utilizada a autoclave (Figura 11a), com capacidade de 159 L, disponível no Laboratório de Madeiras e de Estruturas de Madeira, do SET/EESC/USP). A Figura 11b mostra o sistema de bomba que trabalha em conjunto com a autoclave, gerando tanto vácuo como pressão.

Quanto à dosagem da solução monômero-iniciador, definiu-se utilizar o peróxido de benzoíla na proporção 2,5% em massa, com base nos trabalhos de Islam *et al.* (2011) e Ü. Yildiz, S. Yildiz e Gezer (2005).

Figura 11 – Autoclave utilizada na pesquisa: a) a autoclave; b) o sistema de bomba que gera vácuo ou pressão no interior da autoclave.



a)

b)

Fonte: De autoria própria.

Inicialmente, os corpos de prova foram colocados no interior da autoclave e foram mantidos em um vácuo de 580 mmHg por 30 min. Em seguida, enquanto ainda mantido o vácuo, foi aberto um registo de forma que a solução de monômero-iniciador, contida em um reservatório situado ao lado da autoclave, sofresse sucção para seu interior.

Na etapa seguinte, imersos na solução de monômero-iniciador, os corpos de prova foram submetidos à pressão para se consumar a impregnação. A pressão aplicada e o tempo de permanência na autoclave foram diferentes para cada tratamento. Conforme detalhado no item 5.2.1, foram definidos quatro grupos de tratamento experimental, a partir da combinação de dois tempos de impregnação (3 e 6 atm) com dois tempos de impregnação (30 e 60 min).

Retirados os corpos de prova da autoclave, foi removido com papel toalha o excesso de impregnante das suas superfícies. Em seguida, os mesmos foram envoltos de papel alumínio e colocados em estufa para a consolidação da polimerização no interior da madeira, à temperatura de

60°C por 120 h (Figura 12). O uso do papel alumínio é adequado para evitar perda excessiva de MMA por evaporação. A temperatura de cura escolhida atendeu às recomendações de Meyer (1984).

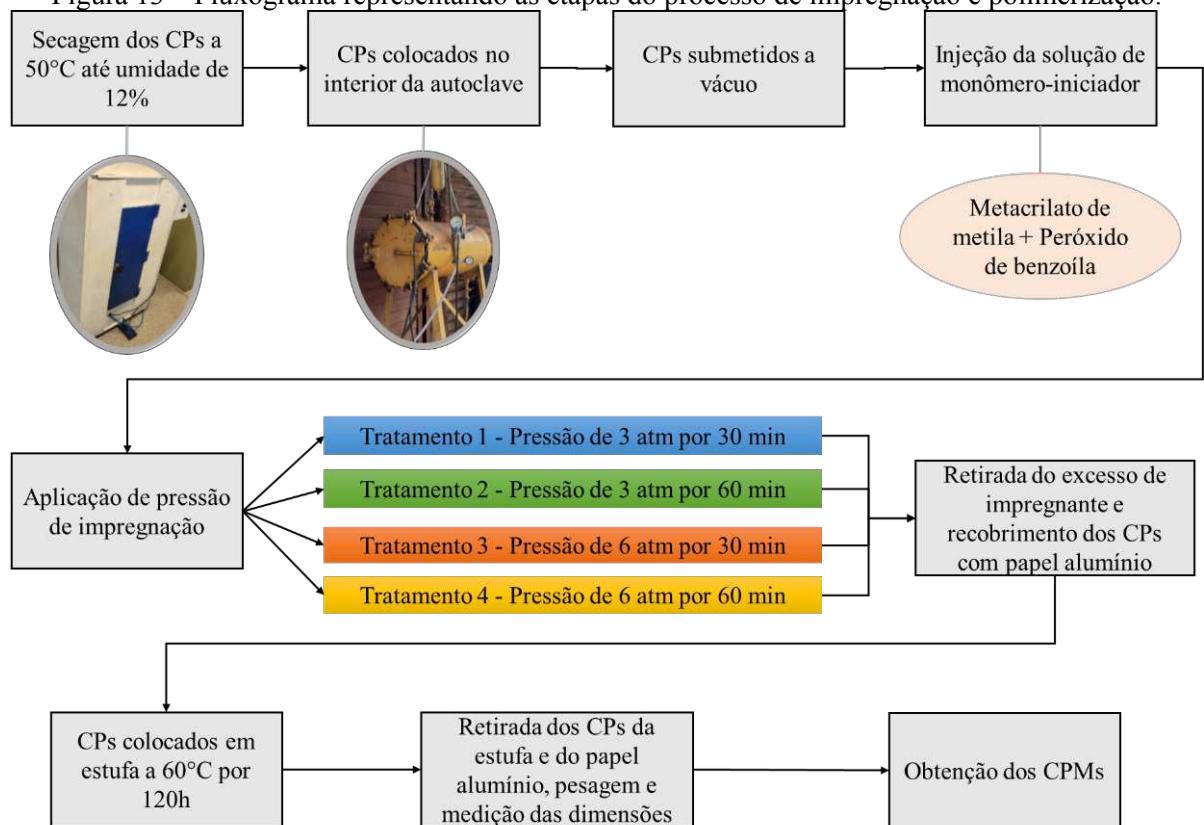
Em seguida, os corpos de prova foram retirados da estufa, desembrulhados, pesados e foram tomadas as medidas de suas dimensões após a finalização do processo de impregnação. Na Figura 13, encontra-se um fluxograma que resume o processo feito para a impregnação e obtenção dos CPMs.

Figura 12 – Corpos de prova embrulhados em papel alumínio dentro da estufa à 60°C.



Fonte: De autoria própria.

Figura 13 – Fluxograma representando as etapas do processo de impregnação e polimerização.



Fonte: De autoria própria.

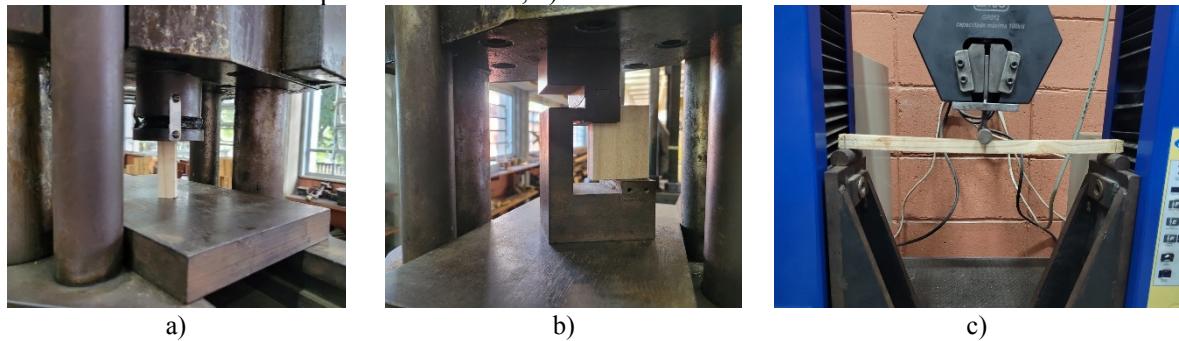
5.2.4 Ensaios para a determinação das propriedades da madeira

A NBR 7190 (ABNT, 2022) serviu como diretriz para a realização dos ensaios e determinação das propriedades físico-mecânicas da madeira sem tratamento e da madeira impregnada. Foram realizadas pelo menos doze replicações de ensaios para a determinação de cada propriedade, listadas a seguir:

- Densidade aparente (ρ_{ap});
- Resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0});
- Resistência ao cisalhamento paralelo às fibras (f_{v0});
- Dureza paralela às fibras (f_{H0});
- Dureza normal às fibras (f_{H90});
- Resistência convencional à flexão estática (f_M);
- Módulo de elasticidade longitudinal na flexão estática (E_{M0});
- Tenacidade à flexão (W).

Além disso, foi avaliada a microestrutura da madeira, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 14 mostra a configuração dos ensaios de compressão paralela às fibras, de cisalhamento paralelo às fibras e de flexão estática.

Figura 14 – Ensaios realizados: a) ensaio de compressão paralela às fibras; b) ensaio de cisalhamento paralelo às fibras; c) ensaio de flexão estática.



Fonte: De autoria própria.

5.2.5 Densidade aparente

Segundo a NBR 7190 (ABNT, 2022), a densidade aparente da madeira é obtida pelo quociente da massa pelo volume, ambos à mesma umidade. Para realizar o ensaio, a norma prevê que a massa e o volume devem ser medidos em corpos de prova à umidade de 12 %. A densidade aparente pode ser representada pela Equação 1.

$$\rho_{ap} = \frac{m_{12}}{V_{12}} \quad (1)$$

Em que:

m_{12} é a massa do corpo de prova a 12 % de umidade, expressa em quilogramas (kg);
 V_{12} é o volume do corpo de prova a 12 % de umidade, expressa em metros cúbicos (m³).

5.2.6 Ensaio de compressão paralela às fibras

O ensaio de compressão paralela às fibras (f_{c0}) é previsto no Anexo B da NBR 7190-3 (ABNT, 2022). Matematicamente, a resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}) pode ser calculada conforme a Equação 2.

$$f_{c0} = \frac{F_{c0,max}}{A} \quad (2)$$

Em que:

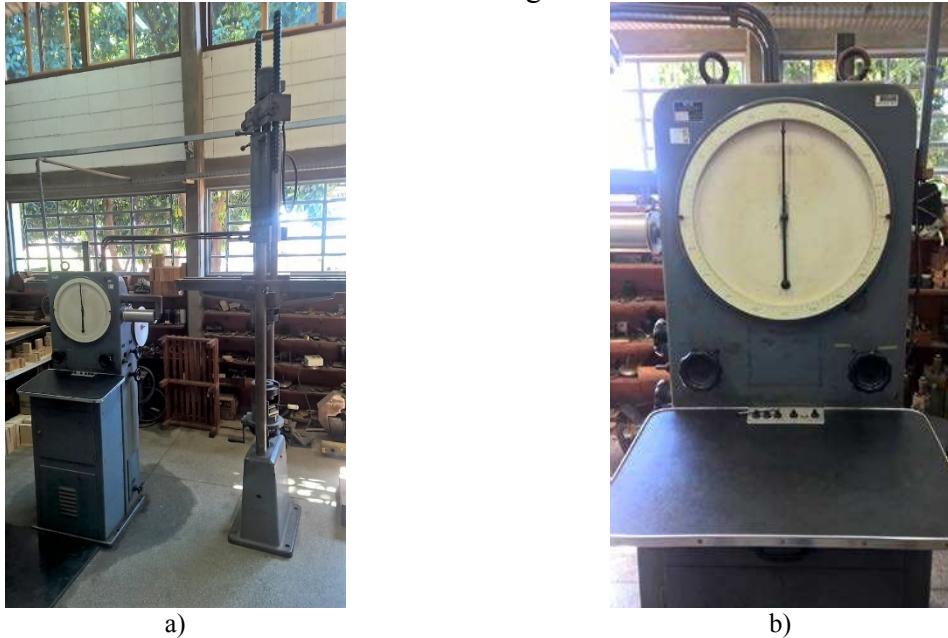
f_{c0} é a resistência à compressão paralela às fibras, expressa em megapascal (MPa);
 $F_{c0,max}$ é a máxima força de compressão aplicada ao corpo de prova durante o ensaio, expressa em Newtons (N);
 A é a área inicial da seção transversal comprimida, expressa em milímetros quadrados (mm²).

A máquina universal de ensaios AMSLER, mostrada na Figura 15, foi usada para a realização do ensaio de compressão paralela às fibras.

5.2.7 Ensaio de cisalhamento paralelo às fibras

O ensaio de cisalhamento paralelo às fibras (f_{v0}) também é previsto no Anexo B da terceira parte da NBR 7190 (ABNT, 2022) e corresponde a máxima tensão que pode atuar na seção crítica de um corpo de prova prismático, calculada conforme a Equação 3. A máquina universal de ensaios AMSLER também foi usada para a realização deste ensaio.

Figura 15 – Máquina de ensaio universal AMSLER: a) visão geral do equipamento; b) painel de controle de carregamento.



Fonte: De autoria própria.

$$f_{v0} = \frac{F_{v0,max}}{A_{v0}} \quad (3)$$

Em que:

f_{v0} é a resistência ao cisalhamento paralelo às fibras, expressa em megapascal (MPa);

$F_{v0,max}$ é a máxima força cisalhante aplicada ao corpo de prova, expressa em Newtons (N);

A_{v0} é a área inicial da seção crítica do corpo de prova, em um plano paralelo às fibras, expressa em milímetros quadrados (mm^2).

5.2.8 Dureza

O Anexo B da terceira parte da NBR 7190 (ABNT, 2022) traz orientações sobre o ensaio de dureza da madeira proposto por Janka. Esse ensaio consiste em determinar de dureza da madeira (f_H) por meio da tensão aplicada pela penetração de uma semiesfera de aço com área diametral de 1 cm^2 em uma das faces de um corpo de prova prismático. A Equação 4 apresenta a forma de se calcular a dureza da madeira (f_H). A máquina universal de ensaios AMSLER foi usada para a realização do ensaio de dureza.

$$f_H = \frac{F_{max}}{A_{seção\ diametral}} \quad (4)$$

Em que:

F_{max} é a máxima força aplicada ao corpo de prova necessária à penetração de uma semiesfera de seção diametral com 1 cm² de área na profundidade igual ao seu raio, expressa em Newtons (N);

$A_{seção\ diametral}$ é a área da seção diametral da esfera, igual a 1 cm² (100 mm²).

5.2.9 Ensaio de flexão estática

Segundo a NBR 7190 (ABNT, 2022), a resistência convencional da madeira à flexão corresponde ao valor da máxima tensão que pode atuar em um corpo de prova no ensaio de flexão simples, determinado com a hipótese de a madeira ser um material elástico. O valor da resistência à flexão pode ser calculado a partir da Equação 5.

$$f_M = \frac{M_{max}}{W_e} \quad (5)$$

Em que:

f_M é a resistência convencional da madeira à flexão, expressa em megapascal (MPa);

M_{max} é o máximo momento aplicado ao corpo de prova, expresso em Newtons vezes milímetros (N.mm);

W_e é o módulo de resistência elástico da seção transversal do corpo de prova, dado por $b \cdot h^2/6$, expresso em milímetros cúbicos (mm³).

Este ensaio foi realizado na máquina universal de ensaios EMIC (Figura 16), modelo DL 3000, cuja capacidade é de 30 kN. Esse equipamento dispensa a necessidade de relógio comparador, uma vez que a movimentação do atuador gera o registro da deformação sofrida pelo corpo de prova ensaiado. Para tanto, antes do ensaio, são inseridas informações a respeito das dimensões do corpo de prova, além da taxa de carregamento requerida.

O módulo de elasticidade longitudinal na flexão estática (E_{M0}) é determinado pela Equação 6. Como a máquina universal de ensaios EMIC registra os deslocamentos até a ruptura do corpo de prova, não é preciso a prévia estimativa da força máxima para o cálculo do E_{M0} .

$$E_{M0} = \frac{(F_{M,50\%} - F_{M,10\%}) \cdot L^3}{(v_{50\%} - v_{10\%}) \cdot 4bh^3} \quad (6)$$

Em que:

E_{M0} é o módulo de elasticidade à flexão, expresso em megapascal (MPa);

$F_{M,50\%}$ e $F_{M,10\%}$ são as forças correspondentes a 10% e 50% da força máxima, aplicada ao corpo de prova, expressas em Newtons (N);

$v_{10\%}$ e $v_{50\%}$ são os deslocamentos no meio do vão correspondentes a 10% e 50% da força máxima, expressa em milímetros (mm);

L é o comprimento do corpo de prova, expresso em milímetros (mm);

b é a largura da seção transversal do corpo de prova, expressa em milímetros (mm);

h é a altura da seção transversal do corpo de prova, expressa em milímetros (mm).

Figura 16 – Máquina de ensaio EMIC DL3000.



Fonte: De autoria própria.

No ensaio de flexão estática é possível estabelecer uma medida da tenacidade a partir da área abaixo da curva de força vs. deflexão, conforme

Figura 17. Essa área corresponde ao trabalho requerido para a ruptura (W) e é calculada com base na Equação 7. Essa abordagem foi baseada nos estudos de Kubojima, Okano e Ohta (2000) e de Teixeira (2010).

$$W = \int P \, d\delta \quad (7)$$

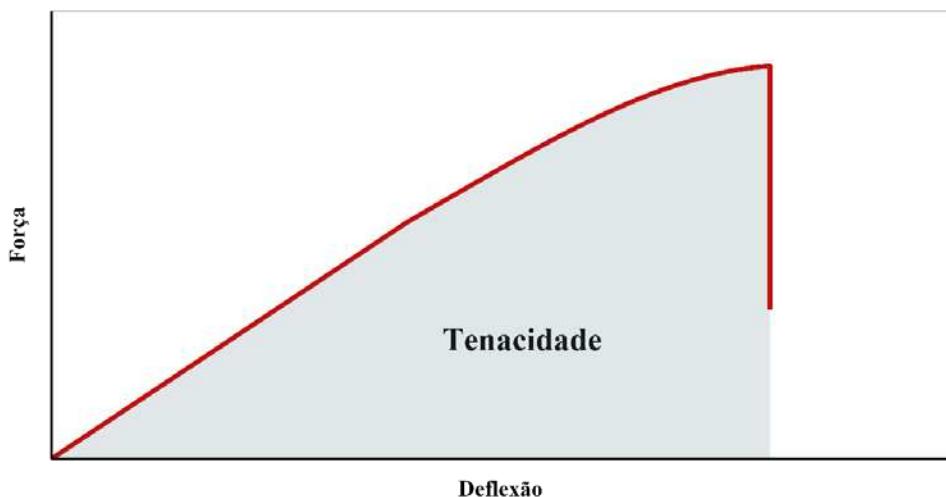
Em que:

W é trabalho requerido para a ruptura;

P é a força aplicada durante o ensaio de flexão estática;

δ é a deflexão.

Figura 17 – Tenacidade determinada a partir da área sob a curva de força vs. deflexão.



Fonte: De autoria própria.

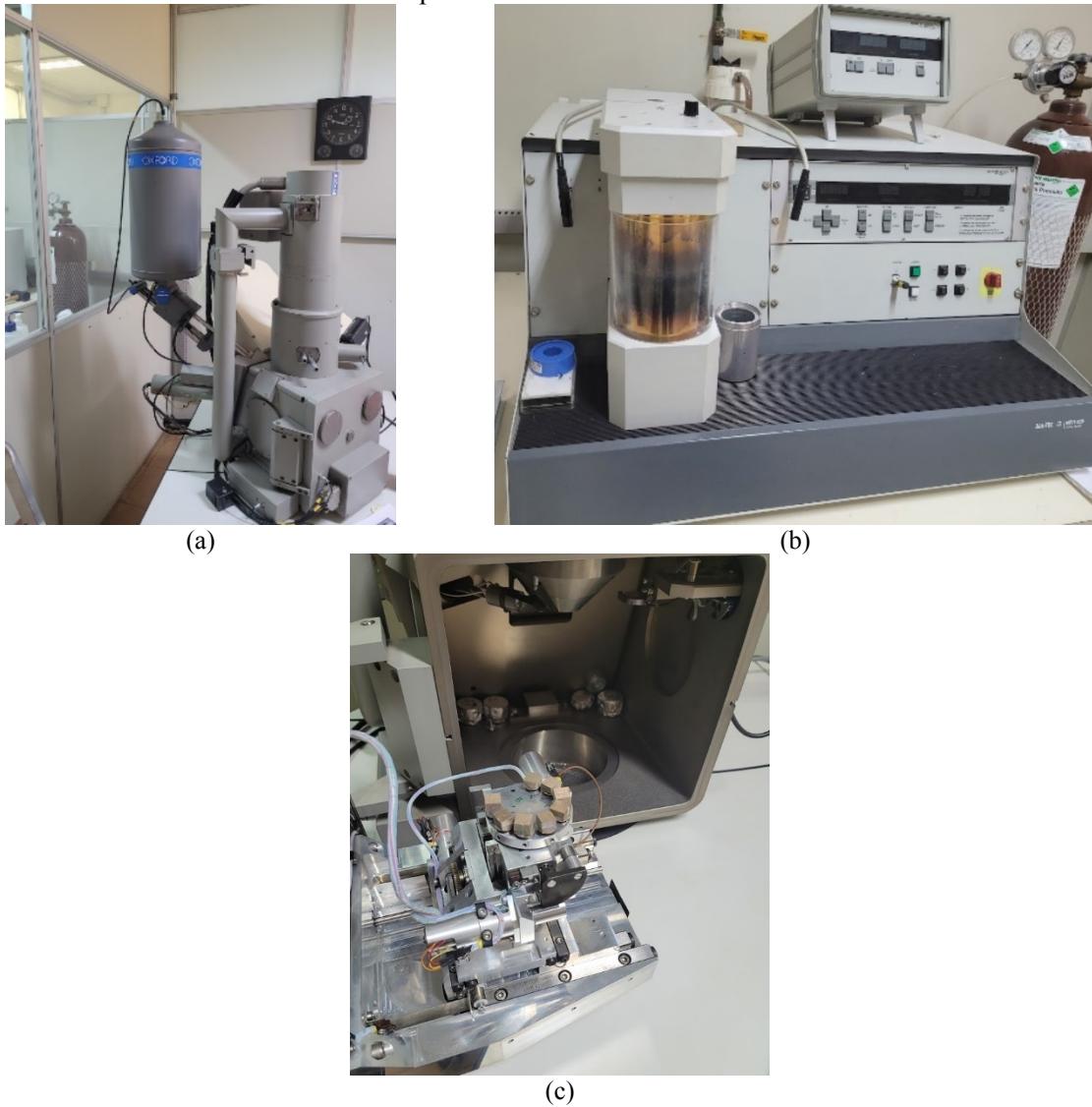
5.2.10 Microscopia eletrônica de varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) permite a observar e caracterizar materiais orgânicos e inorgânicos heterogêneos em escala de nanômetro (nm) a micrômetro (μm) (Goldstein *et al.*, 2003). O princípio de funcionamento desse equipamento consiste na detecção de imagens por meio da irradiação de feixe de elétrons de pequeno diâmetro que é varrido sobre a amostra, produzindo elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos e outros fôtons de várias energias (Dedavid; Gomes; Machado, 2007). Dessa forma, o MEV permite avaliar a impregnação a nível celular, permitindo verificar se o monômero penetrou todos os traqueídes, se houve impregnação tanto do lúmen como da parede celular, além de ser possível verificar se houve alteração na estrutura anatômica da madeira.

Para o presente trabalho, foi utilizado o microscópio de varredura eletrônica ZEISS LEO 440 (Figura 18a), localizado no Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). Para tirar fotomicrografias, o feixe de elétrons foi mantido em 15 kV, e a distância de trabalho (WD) variou entre 22 mm e 32 mm. Para ser possível a análise de MEV, foram preparadas amostras

cúbicas de 1 cm³. Estas foram inicialmente secas em estufa por 48 h e, posteriormente recobertas com ouro no metalizador BAL-TEC MED 020 (Figura 18b). A Figura 18c mostra as amostras posicionadas na câmara do MEV.

Figura 18 – Equipamentos utilizados para a obtenção de fotomicrografias das amostras de madeira: (a) microscópio de varredura eletrônica ZEISS LEO 440; (b) BAL-TEC MED 020 e (c) amostras posicionadas na câmara.



Fonte: De autoria própria.

5.2.11 Análise estatística

5.2.11.1 *Comparações multiplas de médias*

Como exposto no item 5.2.1, foram considerados quatro grupos de tratamentos experimentais e um grupo de controle. Dessa forma, foi aplicada a metodologia de comparações

múltiplas de médias, com o intuito de avaliar se tratamentos distintos proporcionam uma variação igual ou diferente de cada propriedade mecânica estudada.

Para tanto, com o auxílio do software Minitab® (versão 18), foi utilizada a análise de variância de uma via (ANOVA), ao nível de 5% de significância, para avaliar os efeitos dos tratamentos em cada propriedade mecânica. Um valor-p (probabilidade p) inferior ao nível de significância indica que há uma diferença significativa entre dois ou mais grupos. Caso valor-p seja superior ao nível de significância, não é possível inferir de que haja uma diferença significativa entre os grupos.

Para validar a ANOVA, foi necessário verificar dois pressupostos: normalidade e homocedasticidade dos resíduos. Para o primeiro pressuposto, foi utilizado o teste de Anderson-Darling. Caso o valor-p desse teste seja superior ao nível de 5% de significância, considera-se que os resíduos seguem a distribuição normal, validando a ANOVA. Para verificar a homogeneidade das variâncias, foi utilizado o teste de Bartlett. Nesse caso, quando o valor-p é superior ao nível de 5% de significância, considera-se que há homogeneidade de variâncias, validando o segundo pressuposto da ANOVA.

Como complemento da ANOVA, foi realizado o teste de Tukey para comparar todos os pares possíveis de médias, permitindo verificar se há equivalência entre as médias de cada grupo. Isso possibilita verificar se há houve um incremento das propriedades mecânicas promovidas pelos tratamentos em relação ao grupo de controle. Outra abordagem realizada foi aplicar o teste de Tukey fixando um dos dois fatores (tempo ou pressão) e variando o outro, comparando pares de tratamento. Isso permite que seja avaliado o efeito isolado de cada um dos fatores na propriedade analisada.

5.2.11.2 Metodologia de superfície de resposta

Com o software Minitab® (versão 18), a análise de variância (ANOVA), ao nível de 5% de significância, foi utilizada para investigar a influência de cada um dos fatores assim como da interação ($P \times T$) entre esses em cada propriedade mecânica avaliada (f_{c0} , f_{v0} , f_M , E_{M0} , W , f_{H0} , f_{H90}). Da análise de variância, valor-p (probabilidade p) inferior ao nível de significância adotado implica que os fatores isolados ou que a interação entre esses afeta de forma significativa uma determinada propriedade, não sendo significativo (fatores isolados ou a interação entre esses) em caso contrário (valor-p $\geq 0,05$).

Para apresentar os efeitos significativos em cada modelo, foram apresentados gráficos de Pareto dos efeitos padronizados. Esse tipo de gráfico contém os valores absolutos dos efeitos

padronizados e a linha de referência, que indica os efeitos estatisticamente significantes e os que não são. Caso o valor do efeito seja superior ao nível da linha de referência, tal efeito é tido como significativo. Caso contrário, o efeito não é relevante para o modelo.

Compreendida a influência de cada fator e da interação entre esses em cada uma das propriedades mecânicas, na sequência, é considerado o método de superfície de resposta (Equação 8) para elaborar um modelo de estimativa das propriedades mecânicas da madeira impregnada a partir da combinação entre pressão de impregnação e tempo na autoclave.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot P + \beta_2 \cdot T + \beta_3 \cdot P \cdot T + \varepsilon \quad (8)$$

Da Equação 8, Y é a variável resposta (f_{c0} , f_{v0} , f_M , E_{M0} , W , f_{H0} , f_{H90}), β_i são os coeficientes a ajustar pelo método dos mínimos quadrados e ε consiste no erro aleatório. Cabe destacar que o coeficiente de determinação (R^2) é considerado na avaliação da qualidade dos ajustes obtidos.

Para validação da ANOVA utilizam-se: teste de Anderson-Darling (para avaliar a normalidade); teste de comparações múltiplas para avaliar a homogeneidade das variâncias dos resíduos. Pela formulação desses testes, ambos considerados ao nível de 5% de significância, valor-p superior a 0,05 implica a validação da análise de variância.

Para a plotagem dos gráficos do presente trabalho, foram elaborados scripts na linguagem de programação R. Os gráficos de superfície de resposta foram gerados utilizando o pacote *rgl* que permite produzir gráficos tridimensionais. Já os gráficos de Pareto e os gráficos de interação dos efeitos foram produzidos a partir dos pacotes *ggplot2*, *scales*, *ggpubr* e *dplyr*.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Essa seção apresenta e analisa os resultados dos ensaios do grupo de controle bem como dos corpos de prova dos quatro tratamentos realizados e está dividida em três partes. O item 6.1 apresenta os valores de cada uma das propriedades físico-mecânicas estudadas. Além disso, esse item traz os resultados da análise de variância.

O item 6.2 mostra os resultados da análise dos efeitos dos fatores tempo e pressão de impregnação bem como da interação entre eles em cada propriedade mecânica estudada, por meio da técnica de superfície de resposta.

O item 6.3 apresenta uma análise do efeito de cada tratamento na microestrutura da madeira, por meio de imagens microscópicas, relacionando-as com os resultados apresentados nos itens 6.1 e 6.2.

6.1 Comparação das propriedades entre os grupos

6.1.1 Avaliação da densidade aparente

A Tabela 3 apresenta os valores médios da densidade aparente antes do tratamento (ρ_i) e após a impregnação (ρ_f). Como os corpos de prova de cada grupo foram retirados de uma mesma peça, os valores médios da densidade da madeira *in natura* são muito próximos. Com a realização da impregnação, há um aumento entre 60% e 75% dos valores médios da densidade, mostrando que todos os quatro tratamentos proporcionaram eficiente absorção e polimerização do metacrilato de metila no interior da madeira.

Os corpos de prova preparados com os fatores de pressão e tempo de impregnação de 3 atm e 30 min (Tratamento 1) apresentaram a menor densidade média, indicando uma menor quantidade de metacrilato impregnado nesse caso. Ao manter a pressão em 3 atm, mas com um tempo de permanência na autoclave de 60 min (Tratamento 2), observou-se maior retenção do metacrilato em comparação com o Tratamento 1, corroborando o estudo de Vera, Cuevas, Lucas (2013) e de Jang e Kang (2023).

Dificilmente a taxa de conversão de polimerização alcança 100%, fazendo com que parte dos monômeros ou pré-polímeros residuais não fiquem retidos na madeira (Zhang *et al.*, 2006b). Por esse motivo, a porcentagem retida em cada corpo de prova pode variar, uma vez que a taxa de polimerização pode ser diferente.

Tabela 3 – Valores médios da densidade aparente antes do tratamento (ρ_i) e após a impregnação (ρ_f).

Propriedade	Controle	Tratamentos			
		1 3 atm/30 min	2 3 atm/60 min	3 6 atm/30 min	4 6 atm/60 min
ρ_i (kg/m ³)	463	424	473	461	455
ρ_f (kg/m ³)	-	679	830	785	785

Fonte: De autoria própria.

6.1.2 Avaliação das propriedades mecânicas

A Tabela 4 apresenta resumo dos resultados da ANOVA para cada propriedade analisada, apresentando os p-valores obtidos. Para todos os casos, exceto E_{M0} , o p-valor resultou em valor inferior ao nível de significância de 5%, mostrando haver efeito dos tratamentos sobre as médias de cada propriedade. No caso de E_{M0} , como o p-valor superou o nível de significância de 5%, não é possível inferir que há diferença significativa entre as médias dos grupos.

A Tabela 4 traz os resultados do teste de normalidade de Anderson-Darling (AD) e do teste de homogeneidade de variâncias de Bartlett. Como, para ambos os testes, os p-valores foram superiores ao nível de significância de 5%, a normalidade e a homogeneidade de variâncias foram confirmadas, e a ANOVA pôde ser validada em todos os casos.

Tabela 4 – Resultados da análise de variância.

Propriedade	ANOVA ¹	AD ²	Bartlett ³
f_{c0}	0,000*	0,660	0,402
f_{v0}	0,000*	0,509	0,075
f_M	0,000*	0,113	0,085
E_{M0}	0,060	0,276	0,171
W	0,000*	0,783	0,098
f_{H0}	0,000*	0,557	0,159
f_{H90}	0,000*	0,290	0,317

Fonte: De autoria própria.

Nota: *Valor-p < 0,001.

6.1.2.1 Resistência à compressão paralela às fibras

A Tabela 5 apresenta os resultados do ensaio de compressão paralela às fibras, mostrando que todos os tratamentos permitiram um aumento da propriedade em relação ao controle. A Tabela 6 mostra que os Tratamentos 2, 3 e 4 proporcionaram um aumento estatisticamente equivalente da resistência paralela às fibras (f_{c0}). Por outro lado, embora tenha

¹ Valor-p encontrado na ANOVA.

² Valor-p encontrado no teste de normalidade de Anderson-Darling.

³ Valor-p encontrado no teste de homoscedasticidade de Bartlett.

promovido um aumento em relação ao Controle, o valor médio de f_{c0} do Tratamento 1 é estatisticamente inferior ao dos outros grupos de tratamento. Isso já era esperado, visto que a incorporação de impregnante foi menor nos corpos de prova do Tratamento 1, resultando em uma densidade menor (Tabela 3).

Tabela 5 – Resultados do ensaio de compressão paralela às fibras.

Propriedade	Índices	Tratamentos				
		Controle	1 3 atm/30 min	2 3 atm/60 min	3 6 atm/30 min	4 6 atm/60 min
f_{c0} (MPa)	Média	31,30	52,28	74,21	68,19	62,60
	CV (%) ⁴	16,7	11,4	15,1	15,8	13,0
	Máximo	39,55	58,99	89,89	83,82	78,40
	Mínimo	26,32	42,99	58,36	55,31	55,49
AG ⁵		C	B	A	A	A

Fonte: De autoria própria.

Tabela 6 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a resistência à compressão paralela às fibras.

Fator fixo	Efeito do tempo		Efeito da pressão		
	Tempo de 30 min	Tempo de 60 min	Fator fixo	Pressão de 3 atm	Pressão de 6 atm
Pressão de 3 atm	B	A	Tempo de 30 min	B	A
Pressão de 6 atm	A	A	Tempo de 60 min	A	A

Fonte: De autoria própria.

Além disso, foram avaliadas as formas de ruptura dos corpos de prova. Nos corpos de prova de *madeira in natura*, o predomínio foi pelo esmagamento unicamente. Por outro lado, nos corpos de prova em madeira impregnada, além de ocorrer o esmagamento, a ruptura acontecia de forma mais abrupta, isto é, mais frágil, e, em alguns casos, dada a excentricidade da força criada com o deslizamento das camadas, a ruptura também ocorreu por tração normal.

6.1.2.2 Resistência ao cisalhamento

A mesma tendência não foi observada para a resistência ao cisalhamento (f_{v0}), como mostrado na Tabela 7 e Tabela 8. Para esta propriedade, o Tratamento 4 proporcionou um aumento menos eficiente do que os Tratamentos 2 e 3. Acredita-se que a pressão de 6 atm por

⁴ Abreviatura de coeficiente de variação.

⁵ Agrupamentos determinados com base no teste de Tukey.

um tempo maior que o necessário para preencher todos os vazios proporcionou mudanças na estrutura anatômica.

Li *et al.* (2021) afirmam que, em contraste com os ensaios de tração e flexão, o modo de ruptura por cisalhamento paralelo às fibras se concentra principalmente no lenho inicial das coníferas, por meio do rompimento da parede celular. Além disso, a resistência ao cisalhamento está fortemente relacionada com ângulo das microfibrilas (Li *et al.*, 2021). Dessa forma, acredita-se que a impregnação do metacrilato de metila nas paredes celulares, com uma pressão elevada por um período maior, ocasionou reorientação das microfibrilas em um grau mais elevado em comparação com os outros tratamentos, o que fez com que a resistência ao cisalhamento fosse reduzida.

Tabela 7 – Resultados do ensaio de cisalhamento.

Propriedade	Índices	Tratamentos				
		Controle	1 3 atm/30 min	2 3 atm/60 min	3 6 atm/30 min	4 6 atm/60 min
f_{v0} (MPa)	Média	6,97	9,40	17,29	15,76	10,13
	CV (%)	9,4	11,6	13,5	12,2	11,0
	Máximo	7,94	10,81	20,95	17,78	11,04
	Mínimo	6,27	8,06	14,21	13,24	8,02
	AG	C	B	A	A	B

Fonte: De autoria própria.

Tabela 8 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a resistência ao cisalhamento.

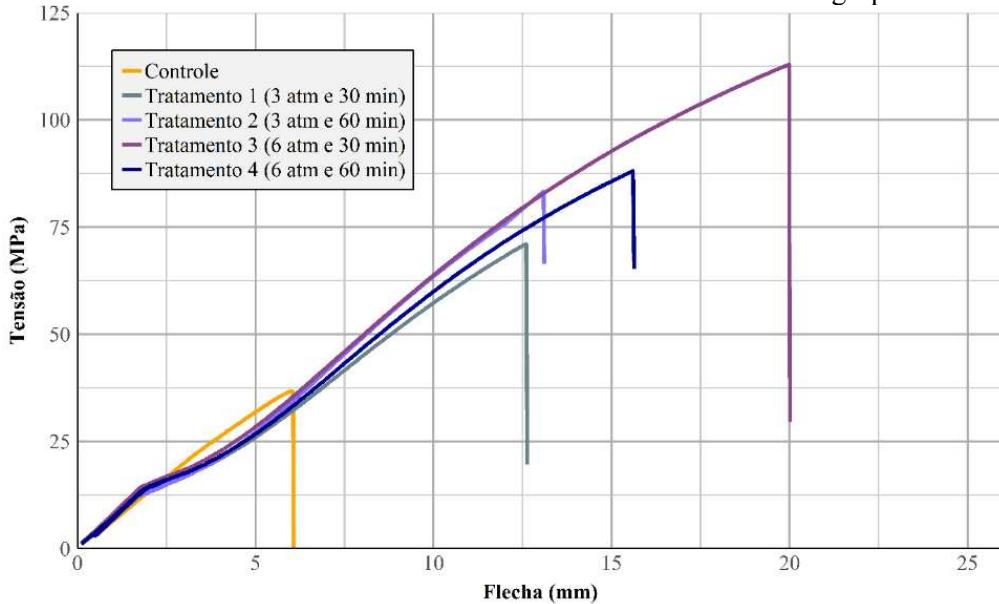
Fator fixo	Efeito do tempo		Efeito da pressão		
	Tempo de 30 min	Tempo de 60 min	Fator fixo	Pressão de 3 atm	Pressão de 6 atm
Pressão de 3 atm	B	A	Tempo de 30 min	B	A
Pressão de 6 atm	A	B	Tempo de 60 min	A	B

Fonte: De autoria própria.

6.1.2.3 Resistência convencional à flexão estática

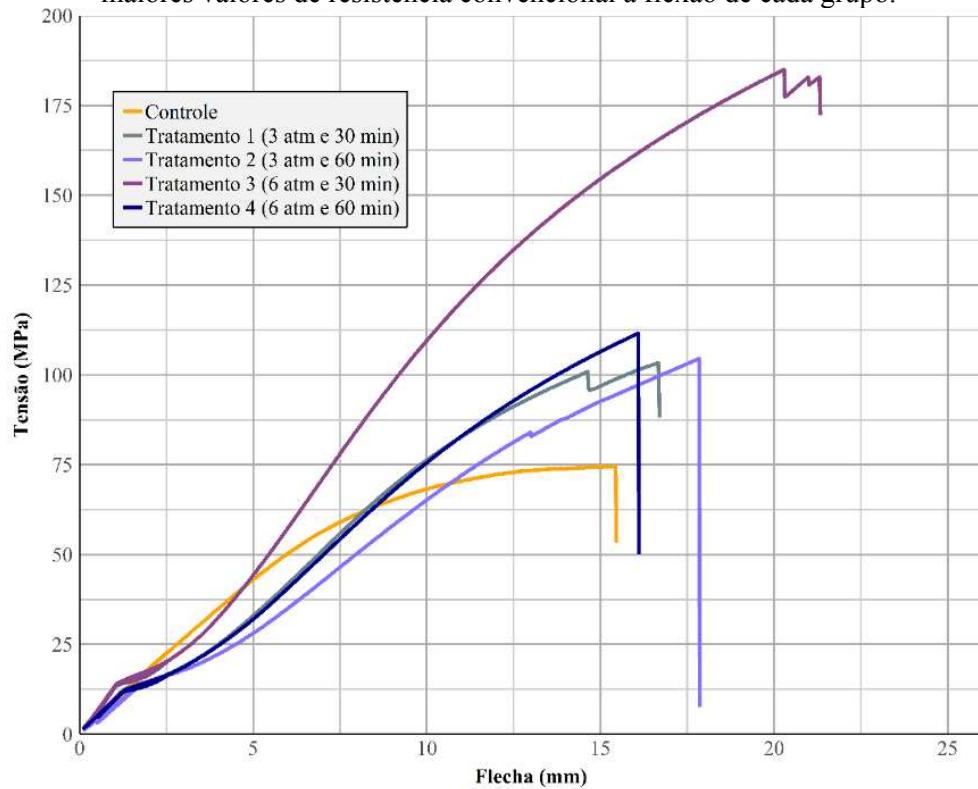
A Tabela 9 apresenta os valores da resistência convencional à flexão (f_{M0}). Além disso, as Figura 19 e Figura 20 apresentam gráficos dos corpos de prova que resultaram nos mínimos e máximos valores de resistência para cada um dos grupos. Todos os quatro Tratamentos promoveram um aumento significativo da propriedade (entre 50% e 137%). Acosta *et al.* (2020) atribui o aumento da resistência convencional à flexão às possíveis ligações covalentes que o polímero faz com a parede celular da madeira e ao suporte mecânico do interior dos poros da madeira, inibindo a formação de microfissuras durante a aplicação da força.

Figura 19 – Curva de tensão vs. deflexão no ensaio de flexão estática para os corpos de prova com os menores valores de resistência convencional à flexão de cada grupo.



Fonte: De autoria própria.

Figura 20 – Curva de tensão vs. deflexão no ensaio de flexão estática para os corpos de prova com os maiores valores de resistência convencional à flexão de cada grupo.



Fonte: De autoria própria.

Apesar do aumento da resistência, a madeira impregnada também proporcionou rupturas mais frágeis na flexão, corroborando com os resultados de Shang *et al.* (2016). Como visto na

Figura 20, o limite de proporcionalidade da região elástica da madeira *in natura* equivale a aproximadamente 65% do valor da tensão de ruptura. Por outro lado, para madeira impregnada, é mais difícil definir visualmente um valor para o limite de proporcionalidade, já que este é mais próximo ao ponto de ruptura. Tanto a madeira *in natura* como impregnada tiveram formas de ruptura muito similares, sendo predominante a ruptura por tração simples em ambos os casos.

A Tabela 10 indica que o efeito do aumento do tempo de permanência na autoclave não é significativo em níveis baixos de pressão. Por outro lado, esse efeito passa a ser significativo sob níveis de pressão mais elevados, atuando de forma a reduzir a resistência convencional à flexão. O efeito do aumento da pressão, por sua vez, garante um aumento significativo da referida propriedade quando o tempo de impregnação é mantido em um nível inferior.

Observa-se também que o Tratamento 3 (6 atm e 30 min) proporcionou os maiores valores de resistência, com valor médio próximo de 141 MPa. Isso corresponde a um aumento em torno de 137% em relação à madeira sem tratamento. Acredita-se que o Tratamento 3 proporcionou um aumento consideravelmente superior frente aos outros devido à maior homogeneidade na distribuição do polímero ao longo de todo o corpo de prova de flexão, que possui maiores dimensões do que os corpos de prova usados nos outros ensaios.

Tabela 9 – Resultados do ensaio de flexão estática quanto à resistência convencional à flexão.

Propriedade	Índices	Tratamentos				
		Controle	1 3 atm/30 min	2 3 atm/60 min	3 6 atm/30 min	4 6 atm/60 min
f_{M0} (MPa)	Média	59,79	89,66	90,77	141,68	100,13
	CV (%)	23,3	14,6	8,7	18,1	9,7
	Máximo	74,46	103,34	104,59	184,98	111,56
	Mínimo	36,73	71,03	83,30	113,01	88,09
	AG	C	B	B	A	B

Fonte: De autoria própria.

Tabela 10 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a resistência convencional à flexão estática.

Fator fixo	Efeito do tempo		Efeito da pressão		
	Tempo de 30 min	Tempo de 60 min	Fator fixo	Pressão de 3 atm	Pressão de 6 atm
Pressão de 3 atm	A	A	Tempo de 30 min	B	A
Pressão de 6 atm	A	B	Tempo de 60 min	A	A

Fonte: De autoria própria.

6.1.2.4 Módulo de elasticidade na flexão estática

A Tabela 11 apresenta os valores do módulo de elasticidade estimado no ensaio de flexão estática. Como a ANOVA mostrou que não há diferenças significativas entre os grupos de tratamento e o grupo de controle, conclui-se que a impregnação somente com o monômero de metacrilato de metila não proporciona aumento das propriedades elásticas da madeira. Isso também foi constatado nas pesquisas de Yalinkilic *et al.* (1999) e Baysal *et al.* (2007). Além disso, Acosta *et al.* (2020) também verificou que a impregnação com estireno também não provocou aumentos significativos no módulo de elasticidade na flexão.

Apesar de a impregnação proporcionar aumento considerável das resistências, a mesma tendência não é observada para o módulo de elasticidade devido às propriedades mecânicas do PMMA. Segundo Brandrup, Immergut e Grulke (1999, p. V /88), o PMMA apresenta resistência convencional na flexão de 145 MPa e dureza de 195 MPa, enquanto o módulo de elasticidade na flexão é de 3300 MPa, inferior ao da própria madeira de *Pinus*. Carlo *et al.* (2020) realizaram ensaios de flexão em pequenas amostras de PMMA e encontraram valores médios do módulo de elasticidade e da resistência de 2880 MPa e 96,32 MPa respectivamente.

Nos trabalhos de Mattos *et al.* (2015) e Stolf (2005), foram constatados aumentos das propriedades elásticas na flexão. Entretanto, os grupos de controle dessas duas pesquisas possuíam um valor médio de E_{M0} de 5267,6 MPa e 7814 MPa respectivamente, inferiores ao do Controle do presente trabalho (9336 MPa). Este valor do Controle é superior ao encontrado por Mattos *et al.* (2015) para madeira tratada com MMA (6167,5 MPa) e não muito inferior ao encontrado por Stolf (2005) (11045 MPa), também para madeira tratada. No trabalho de Baysal *et al.* (2007), em que o aumento não foi significativo, a madeira de *Pinus* não tratada apresentou valor médio para E_{M0} de 11250 MPa.

Portanto, acredita-se que o tratamento com MMA leva ao aumento nas propriedades elásticas do *Pinus* de classes de resistência inferiores (módulo de elasticidade de pequena magnitude). Porém, nas espécies com módulos de elasticidades maiores, o efeito da impregnação não é significativo.

Tabela 11 – Resultados do ensaio de flexão estática quanto ao módulo de elasticidade.

Propriedade	Índices	Tratamentos				
		Controle	1 3 atm/30 min	2 3 atm/60 min	3 6 atm/30 min	4 6 atm/60 min
E_{M0} (MPa)	Média	9336	7490	7802	10546	8353
	CV (%)	22,7	13,4	17,9	26,6	15,0
	Máximo	12281	8762	10546	15240	10487
	Mínimo	6781	6278	6774	7448	7009
AG		A	A	A	A	A

Fonte: De autoria própria.

6.1.2.5 Tenacidade na flexão estática

A Tabela 12 e Tabela 13 apresentam os resultados da tenacidade (W) obtida por meio do ensaio de flexão estática. Observa-se que os resultados seguem uma tendência muito similar aos obtido para a resistência convencional à flexão (f_{M0}). Ou seja, o efeito do tempo é significativo em níveis de pressão altos, influindo negativamente no valor da resistência. Enquanto isso, o efeito da pressão é significativo em níveis de tempo baixos, garantindo o aumento da resistência.

Tabela 12 – Resultados do ensaio de flexão estática quanto à tenacidade.

Propriedade	Índices	Tratamentos				
		Controle	1 3 atm/30 min	2 3 atm/60 min	3 6 atm/30 min	4 6 atm/60 min
W (N.m)	Média	4,13	8,91	11,11	15,46	10,29
	CV (%)	20,0	30,5	29,5	11,3	17,4
	Máximo	5,38	12,43	16,88	17,73	12,15
	Mínimo	3,05	5,17	8,29	13,08	7,97
	AG	C	B	B	A	B

Fonte: De autoria própria.

Tabela 13 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a tenacidade.

Fator fixo	Efeito do tempo		Efeito da pressão		
	Tempo de 30 min	Tempo de 60 min	Fator fixo	Pressão de 3 atm	Pressão de 6 atm
Pressão de 3 atm	A	A	Tempo de 30 min	B	A
Pressão de 6 atm	A	B	Tempo de 60 min	A	A

Fonte: De autoria própria.

6.1.2.6 Dureza paralela às fibras

A dureza paralela às fibras resultou em valores equivalentes estatisticamente para os quatro grupos de tratamento e maiores do que o grupo de controle, como mostrado nas Tabela 14 e Tabela 15. Isso se deve ao fato de que a dureza é uma propriedade relacionada à superfície do corpo de prova. Dessa forma, da mesma forma observado por Stolf (2005), a formação de uma fina camada de polímero na superfície da madeira garante o aumento da dureza.

Verifica-se que mesmo apresentando uma absorção menor do monômero, o Tratamento 1 proporcionou valores equivalentes ao dos outros grupos de tratamento. Isso mostra que a magnitude da dureza atingiu níveis tão elevados que a madeira acabou sendo crítica frente ao

polímero. Para todos os grupos de tratamento, a maioria dos corpos de prova apresentou trincas superficiais (Figura 21), sendo o aumento da dureza limitado pela matriz de madeira.

Essa equivalência dos resultados do ensaio de dureza pode ser explicada por meio dos estudos de Wright e Mathias (1993), que constataram que a dureza superficial depende mais do preenchimento do lúmen do que da modificação da parede celular. Este fato permite grande aumento da dureza mesmo com aumento menor na estabilidade dimensional, na resistência ou na tenacidade. Ou seja, o aumento da dureza está relacionado principalmente à incorporação do polímero nos lúmens da madeira e consequente aumento da densidade.

Os resultados do presente estudo confirmam os obtidos por Zhang *et al.* (2006b), pois o tempo de impregnação maior não permitiu aumento correspondente na dureza, dado que os Tratamentos 2, 3 e 4 proporcionaram absorção de polímero muito próxima, assim como verificado pela densidade após tratamento (Tabela 3). Por outro lado, é necessário que haja um mínimo gradiente de pressão na impregnação da madeira para se alcançar aumento máximo da dureza. Por exemplo, Zhang *et al.* (2006b) obtiveram uma dureza significativamente menor para o tratamento sob pressão atmosférica em comparação ao tratamento com pressão de 6,8 atm.

No presente estudo, um tratamento com pressão a partir de 3 atm já garante o máximo aumento da dureza, mas acredita-se que um tratamento com uma pressão inferior poderia fazer com que os lúmens da madeira próxima da superfície do corpo de prova não fossem completamente preenchidos, proporcionando um ganho reduzido da dureza.

Tabela 14 – Resultados do ensaio de dureza paralela às fibras (f_{H0}).

Propriedade	Índices	Tratamentos				
		Controle	1 3 atm/30 min	2 3 atm/60 min	3 6 atm/30 min	4 6 atm/60 min
f_{H0} (MPa)	Média	25,25	69,01	76,66	70,69	71,22
	CV (%)	14,8	7,5	10,5	10,8	4,0
	Máximo	29,91	78,45	88,26	78,45	76,49
	Mínimo	20,59	63,25	66,69	57,86	68,65
	AG	B	A	A	A	A

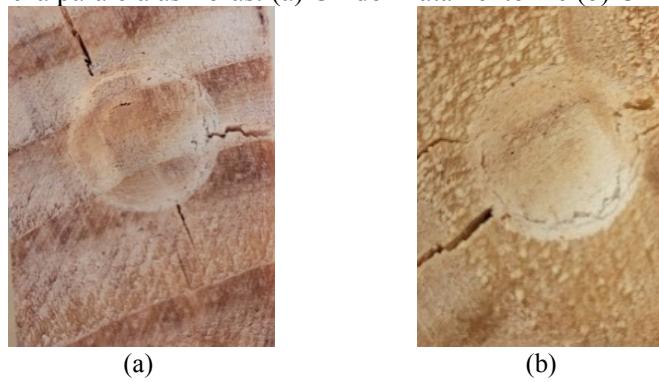
Fonte: De autoria própria.

Tabela 15 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a dureza paralela às fibras.

Fator fixo	Efeito do tempo		Efeito da pressão		
	Tempo de 30 min	Tempo de 60 min	Fator fixo	Pressão de 3 atm	Pressão de 6 atm
Pressão de 3 atm	A	A	Tempo de 30 min	A	A
Pressão de 6 atm	A	A	Tempo de 60 min	A	A

Fonte: De autoria própria.

Figura 21 – Fissuras na região da penetração de uma semiesfera de aço com área diametral de 1 cm² no ensaio de dureza paralela às fibras: (a) CP do Tratamento 2 e (b) CP do Tratamento 3.



Fonte: De autoria própria.

6.1.2.7 Dureza perpendicular às fibras

A dureza perpendicular às fibras, conforme apresentado na Tabela 16, demonstrou um aumento significativo em todas as condições de tratamento, variando entre aproximadamente 350% e 650% em relação ao grupo de controle. Em contraste com o ensaio de dureza paralela às fibras, neste caso, os ensaios puderam ser conduzidos até o limite de penetração da semiesfera, sem que ocorressem fissuras que pudessem comprometer os resultados. Conforme os resultados do teste de Tukey da Tabela 17, os efeitos isolados do aumento do tempo ou da pressão atuam de forma negativa na dureza perpendicular às fibras.

Tabela 16 – Resultados do ensaio de dureza perpendicular às fibras (f_{H90}).

Propriedade	Índices	Tratamentos				
		Controle	1 3 atm/30 min	2 3 atm/60 min	3 6 atm/30 min	4 6 atm/60 min
	Média	14,87	70,36	85,81	111,39	66,69
	CV (%)	39,3	13,3	13,5	14,6	14,8
f _{H90} (MPa)	Máximo	21,08	78,94	98,07	134,84	83,85
	Mínimo	7,85	52,47	63,74	93,65	55,41
	AG	D	C	B	A	C

Fonte: De autoria própria.

Tabela 17 – Resultado do teste de contraste de médias de Tukey para a dureza perpendicular às fibras.

Efeito do tempo			Efeito da pressão		
Fator fixo	Tempo de 30 min	Tempo de 60 min	Fator fixo	Pressão de 3 atm	Pressão de 6 atm
Pressão de 3 atm	B	A	Tempo de 30 min	B	A
Pressão de 6 atm	A	B	Tempo de 60 min	A	B

Fonte: De autoria própria.

6.1.2.8 Aumento percentual médio das propriedades mecânicas

A Tabela 18 apresenta a variação porcentual dos valores médios das propriedades mecânicas dos CPMs (Tratamentos 1, 2, 3 e 4) em relação aos da madeira sem impregnação (Controle). No presente trabalho, o aumento de f_{c0} foi entre 67,0 % e 137,1%. Em outros estudos, como Stolf (2005), o aumento foi de 106,7%, enquanto Ü. Yildiz, S. Yildiz e Gezer (2005) obtiveram aumento 17% e 75%, dependendo da solução de monômero e proporção utilizada, para um tratamento sob pressão atmosférica por 24 h. Isso mostra que a impregnação realizada com um mínimo gradiente de pressão pode possibilitar a melhor incorporação do monômero e dobrar o ganho da resistência quando comparada ao tratamento por simples imersão no monômero (sem pressão).

Além disso, o aumento percentual de f_{c0} para o Tratamento 2 (3 atm e 60 min) foi superior ao de Stolf (2005), que realizou um tratamento de 6,5 atm por 30 min. A mesma autora constatou um aumento de 61,4% de f_{v0} , bem inferior ao Tratamento 2 da presente pesquisa, mas ligeiramente superior ao do Tratamento 4. Isso reforça a ideia de que pressão elevada realmente pode ser prejudicial às propriedades mecânicas da madeira.

Tabela 18 – Variação porcentual dos valores médios das propriedades mecânicas dos CPMs em relação aos da madeira sem impregnação (Controle).

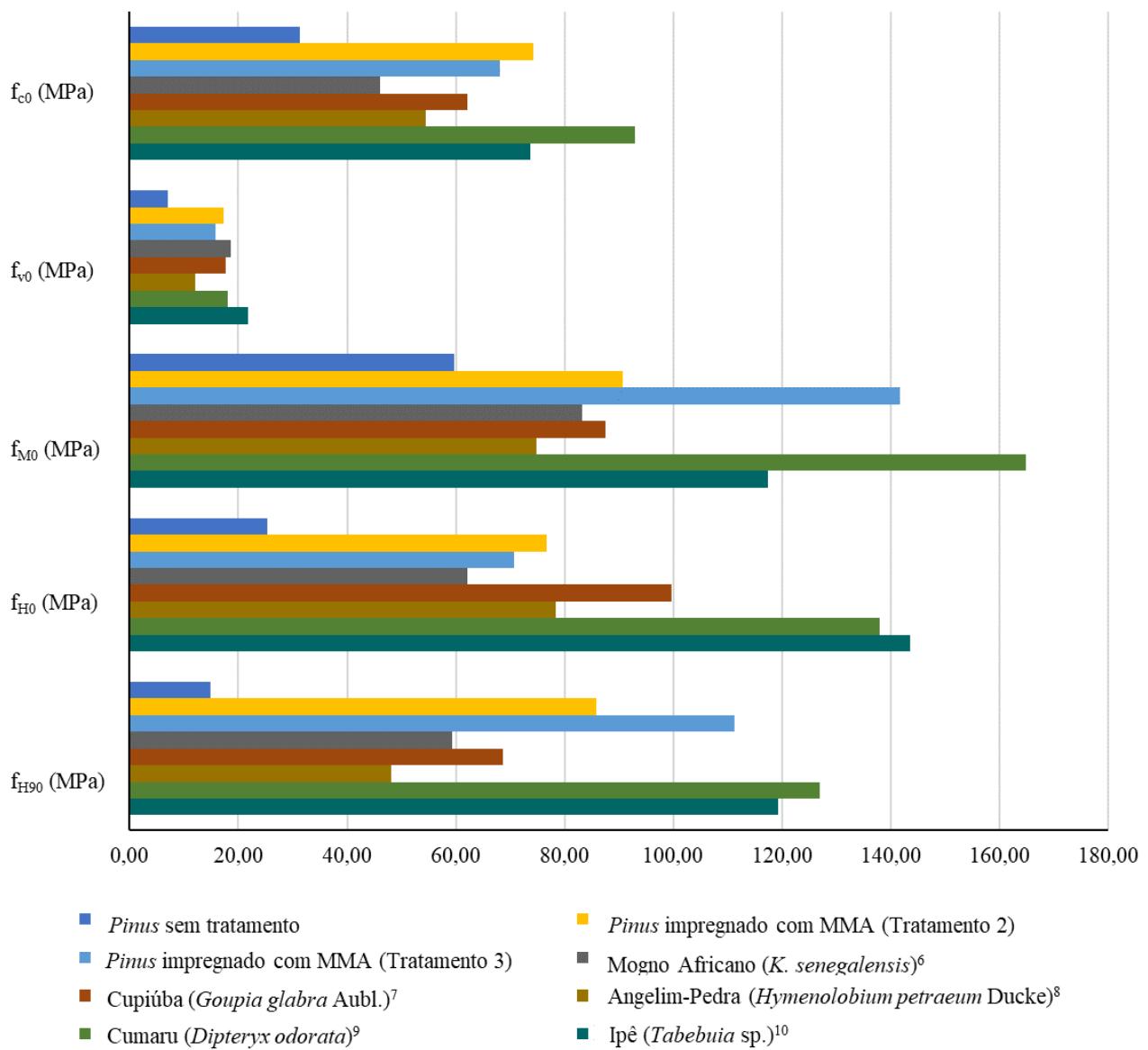
Propriedade	Tratamentos			
	1 (3 atm e 30 min)	2 (3 atm e 60 min)	3 (6 atm e 30 min)	4 (6 atm e 60 min)
f_{c0}	67,0%	137,1%	117,9%	100,0%
f_{v0}	34,9%	148,2%	126,3%	45,4%
f_{M0}	49,9%	51,8%	137,0%	67,5%
E_{M0}	-19,8%	-16,4%	13,0%	-10,5%
W	115,6%	168,8%	273,8%	148,9%
f_{H0}	173,3%	203,6%	179,9%	182,0%
f_{H90}	350,3%	476,9%	648,9%	348,4%

Fonte: De autoria própria.

6.1.2.9 Comparação com outras espécies de madeira

A Figura 22 apresenta uma comparação dos valores médios de algumas propriedades mecânicas entre o *Pinus in natura*, o *Pinus* tratado e outras espécies de uso consagrado. Para essa análise, os valores considerados para o *Pinus* tratado correspondem aos resultados obtidos pelo Tratamento 2 (3 atm e 60 min) e pelo Tratamento 3 (6 atm, 30 min), que corresponderam aos grupos com melhores desempenhos.

Figura 22 – Comparação das propriedades mecânicas com outras espécies de uso comercial.



Fonte: De autoria própria.

A partir dessa comparação, verifica-se que todos os menores valores das propriedades de resistência correspondem ao *Pinus* sem tratamento. No entanto, a impregnação com MMA possibilitou que a madeira de *Pinus* atingisse propriedades muito superiores àquelas do *Pinus* sem tratamento. Em alguns casos, as propriedades do *Pinus* tratado ultrapassaram as de outras espécies originalmente mais resistentes. Por exemplo, os valores médios de f_{c0} , f_{M0} e f_{H90} do *Pinus* tratado superaram os da madeira de Cupiúba (*Gouphia glabra* Aubl.), Mogno Africano

⁶ Propriedades mecânicas da madeira de Mogno Africano baseadas em França *et al.* (2015).

⁷ Propriedades mecânicas da madeira de Cupiúba baseadas em um dos lotes avaliados por Silva *et al.* (2018).

⁸ Propriedades mecânicas da madeira de Angelim-Pedra baseadas em um dos lotes avaliados por Teixeira (2021).

⁹ Propriedades mecânicas da madeira de Cumaru baseadas em Duarte, Lahr e Curvelo (2020).

¹⁰ Propriedades mecânicas da madeira de Ipê baseadas em um dos lotes avaliados por Santos *et al.* (2022).

(*K. senegalensis*) e Angelim-Pedra (*Hymenolobium petraeum* Ducke.). Além disso, o *Pinus* tratado apresentou valores médios de f_{v0} tão elevados quanto do Cumaru (*Dipteryx odorata*).

Na presente pesquisa, foi utilizada madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, com idade entre 15 e 16 anos, isto é, com um ciclo de corte muito mais curto do que as espécies de madeira tropical. Mesmo assim, a partir da impregnação com MMA, as propriedades mecânicas do *Pinus* tratado foram compatíveis com madeira de muitas décadas de crescimento para o corte. Portanto, além de permitir que a madeira aumente sua resistência e dureza, ampliando a gama de aplicações na construção civil e na indústria de pisos, a impregnação permite aumentar a produtividade da silvicultura, uma vez que torna possível antecipar o ciclo de corte do *Pinus* como também o torna tão resistente comparado a madeira de espécies tropicais.

6.2 Superfície de resposta

6.2.1 Equações de regressão de superfície de resposta

Como abordado no item 5.2.11, a metodologia de superfície de resposta tem como objetivo verificar a influência dos fatores de tempo e pressão de impregnação nas variáveis de resposta, permitindo elaborar um modelo matemático para estimar cada uma das propriedades.

A partir do método dos mínimos quadrados, foram ajustados os coeficientes dos modelos de estimativas de cada uma das propriedades. A Tabela 19 apresenta os resultados da ANOVA, mostrando que para todas as propriedades, exceto f_{H0} , o p-valor é inferior ao nível de significância de 5%, validando o ajuste do modelo. Foram realizados testes de normalidade de Anderson–Darling para os resíduos de todos os modelos, e todos os valores-p resultaram acima do nível de significância de 5%, validando a análise de variância em todos os casos.

Os modelos de regressão encontram-se apresentados de duas formas: em forma de equação e de gráficos de superfície de resposta. As equações de regressão e os coeficientes de determinação ajustados estão apresentados no Quadro 4. Os gráficos de superfície de resposta correspondentes se encontram na Figura 23. Além disso, os gráficos Pareto dos efeitos padronizados estão apresentados na Figura 24, mostrando quais efeitos são significativos ou não. O modelo com melhor ajuste é referente à resistência ao cisalhamento (f_{v0}), cujo R^2 ajustado do modelo é de 80,39%. Enquanto isso, a resistência convencional à flexão (f_{M0}) e a dureza perpendicular às fibras (f_{H90}) apresentaram modelos cujo R^2 ficou na faixa entre 60 e 70%, indicando ajustes com qualidade razoável.

Tabela 19 – Resultados da ANOVA e dos testes de normalidade e de homogeneidade dos resíduos do modelo de regressão de superfície de resposta.

Propriedade	ANOVA	AD	CM ¹¹
f_{c0}	0,004	0,638	0,593
f_{v0}	0,000*	0,535	0,407
f_{M0}	0,000*	0,136	0,202
E_{M0}	0,035	0,143	0,227
W	0,002	0,538	0,837
f_{H0}	0,206	0,345	0,183
f_{H90}	0,000*	0,247	0,640

Fonte: De autoria própria.

Nota: *Valor-p < 0,001.

Quadro 4 – Equações dos modelos de superfície de resposta e os respectivos coeficientes de determinação ajustados (P em atm e T em min).

Equação	R ² ajustado (%)
$f_{c0} = (-13,100 + 14,480 \cdot P + 1,648 \cdot T - 0,3057 \cdot P \cdot T) \text{ MPa}$	39,88
$f_{v0} = (-18,380 + 6,630 \cdot P + 0,7139 \cdot T - 0,1503 \cdot P \cdot T) \text{ MPa}$	80,39
$f_{M0} = (4,000 + 29,870 \cdot P + 1,290 \cdot T - 0,4460 \cdot P \cdot T) \text{ MPa}$	63,59
$E_{M0} = (2193 + 1758 \cdot P + 84,3 \cdot T - 26,2 \cdot P \cdot T) \text{ MPa}$	24,53
$W = (-4,70 + 4,22 \cdot P + 0,277 \cdot T - 0,0749 \cdot P \cdot T) \text{ N.m}$	45,65
$f_{H0} = (52,6 + 2,93 \cdot P + 0,492 \cdot T - 0,0790 \cdot P \cdot T) \text{ MPa}$	8,02
$f_{H90} = (-46,3 + 33,72 \cdot P + 2,520 \cdot T - 0,668 \cdot P \cdot T) \text{ MPa}$	67,50

Fonte: De autoria própria.

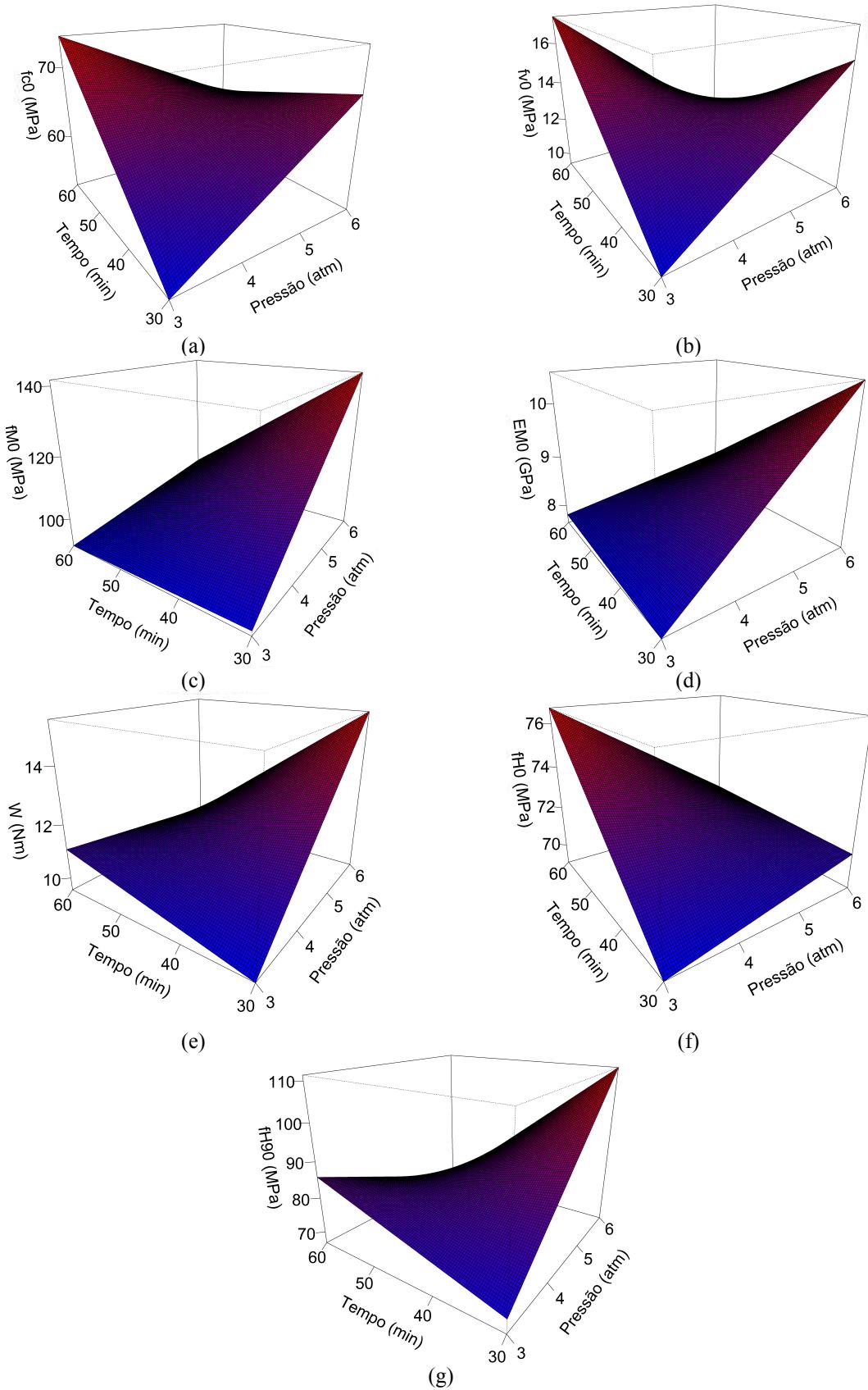
Por outro lado, os modelos para a resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}), o módulo de elasticidade na flexão (E_{M0}) e a dureza paralela às fibras (f_{H0}) não apresentam uma grande representatividade, dado que os respectivos valores do R^2 ajustado foram todos inferiores a 50%. Depreende-se disso que os modelos elaborados para essas três propriedades não permitem uma estimativa com grande precisão dentro do domínio dos fatores de tempo e pressão do presente trabalho.

A Tabela 20 apresenta um resumo dos efeitos significativos para cada propriedade, conforme estabelecido pelos gráficos de Pareto dos efeitos padronizados apresentados na Figura 24. Da Tabela 20, depreende-se que o efeito da interação dos fatores só não é significativo para o módulo de elasticidade na flexão estática (E_{M0}) e para a dureza paralela às fibras (f_{H0}).

Quanto ao E_{M0} , já era esperado que o efeito da interação não fosse significativo, uma vez que, conforme apresentado no item 6.1.2.4, não foi houve um aumento das propriedades elásticas após a impregnação com PMM. Em relação à f_{H0} , tanto os efeitos isolados quanto da interação dos fatores não foram significativos.

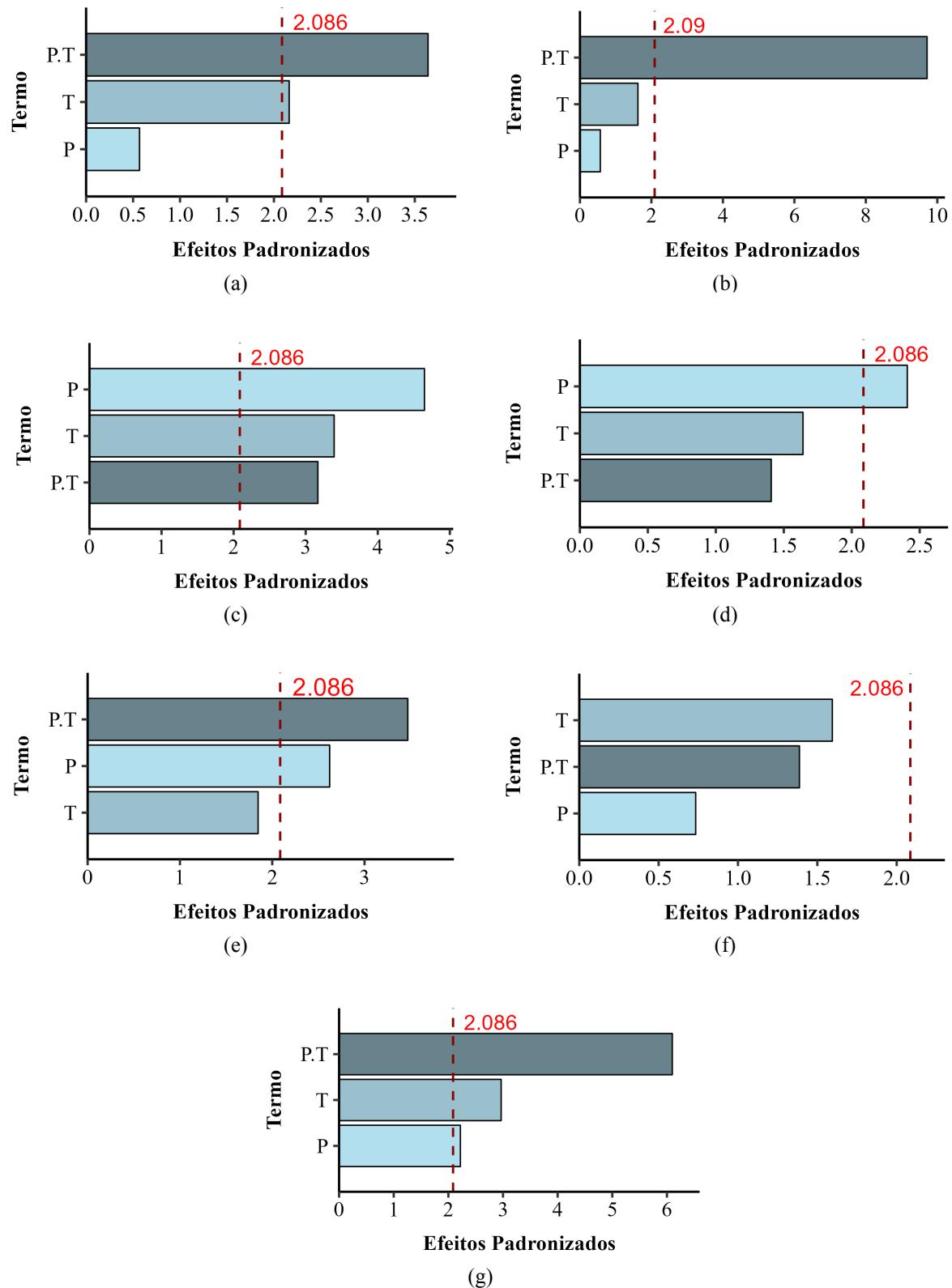
¹¹ Valor-p determinado encontrado no teste de homoscedasticidade de comparações múltiplas.

Figura 23 – Gráficos de superfície de resposta: (a) resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}); (b) resistência ao cisalhamento (f_{v0}); (c) resistência convencional à flexão (f_{M0}); (d) módulo de elasticidade na flexão (E_{M0}); (e) tenacidade (W); (f) dureza paralela às fibras (f_{H0}); (g) dureza perpendicular às fibras (f_{H90}).



Fonte: De autoria própria.

Figura 24 – Gráfico Pareto dos efeitos padronizados: (a) resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}); (b) resistência ao cisalhamento (f_{v0}); (c) resistência convencional à flexão (f_{M0}); (d) módulo de elasticidade na flexão (E_{M0}); (e) tenacidade (W); (f) dureza paralela às fibras (f_{H0}); (g) dureza perpendicular às fibras (f_{H90}).



Fonte: De autoria própria.

Contudo, não é possível fazer maiores inferências a respeito dos efeitos no caso de f_{H0} , uma vez que corresponde ao modelo com o menor valor de R^2 ajustado (8,02%). Além disso, acredita-se que, por se tratar de uma propriedade relacionada principalmente à superfície do corpo de prova, diferentemente das propriedades de resistência à compressão, cisalhamento e flexão, os efeitos dos fatores não interferem da mesma forma na propriedade de dureza paralela às fibras (f_{H0}).

Tabela 20 – Efeitos significativos para cada propriedade.

Propriedade	Efeitos		
	Pressão [P]	Tempo [T]	Interação [P.T]
f_{c0} (MPa)	Não	Sim	Sim
f_{v0} (MPa)	Não	Não	Sim
f_{M0} (MPa)	Sim	Sim	Sim
E_{M0} (MPa)	Sim	Não	Não
f_{H0} (MPa)	Não	Não	Não
f_{H90} (MPa)	Sim	Sim	Sim

Fonte: De autoria própria.

Com base nos modelos de superfície de resposta, foram determinados os máximos e mínimos, mostrados na Tabela 21, a fim de se chegar a uma otimização do processo de impregnação. Os resultados mostram que a maioria das propriedades atinge os valores mínimos quando a impregnação é feita com a combinação de menor magnitude dentro do domínio dos níveis dos fatores utilizados (3 atm e 30 min).

Por outro lado, para nenhuma propriedade o valor máximo correspondeu à combinação dos maiores níveis dos fatores tempo e pressão. Para as propriedades de resistência à compressão paralela às fibras, de resistência ao cisalhamento e de dureza paralela às fibras, a maximização ocorreu ao prolongar o tempo de permanência na autoclave, mas sob uma pressão reduzida. Para as propriedades de resistência e elasticidade na flexão, com também de dureza perpendicular às fibras, os valores máximos correspondem a uma aplicação de uma pressão de maior magnitude em um intervalo de tempo mais curto.

Tabela 21 – Máximos e mínimos dos modelos de superfície de resposta.

Propriedade	Máximo	Mínimo
f_{c0} (MPa)	74,21 (3 atm, 60 min)	52,28 (3 atm, 30 min)
f_{v0} (MPa)	17,29 (3 atm, 60 min)	9,40 (3 atm, 30 min)
f_{M0} (MPa)	141,68 (6 atm, 30 min)	90,77 (3 atm, 60 min)
E_{M0} (MPa)	10546 (6 atm, 30 min)	7634 (3 atm, 30 min)
W (N.m)	15,46 (6 atm, 30 min)	9,54 (3 atm, 30 min)
f_{H0} (MPa)	76,66 (3 atm, 60 min)	69,01 (3 atm, 30 min)
f_{H90} (MPa)	111,39 (6 atm, 30 min)	66,69 (6 atm, 60 min)

Fonte: De autoria própria.

6.2.2 Interação entre a pressão e o tempo de permanência na autoclave

Conforme evidenciado pelos gráficos de Pareto e pela Tabela 20, para as propriedades f_{c0} , f_{v0} , f_{M0} , f_{H90} e W , a interação entre os fatores de tempo e pressão é significativa, ou seja, o efeito combinado dos fatores não corresponde simplesmente à soma de seus efeitos isolados. Nesses casos, efeito da interação promove uma “torção” da superfície de resposta. Conseguir compreender o comportamento e a causa da interação dos fatores é mais relevante do que o conhecimento dos efeitos principais (Montgomery, 2012).

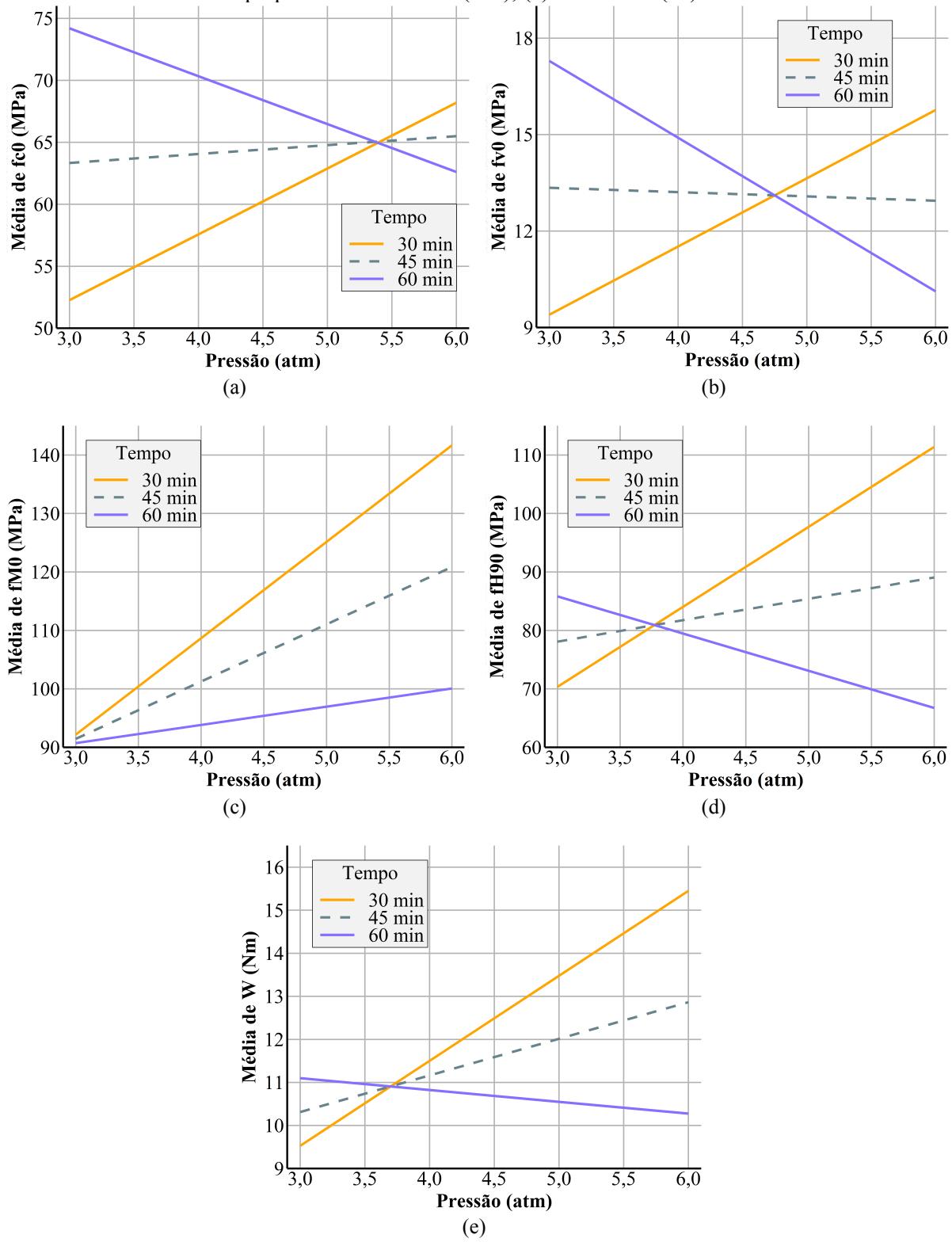
A Figura 25 apresenta os gráficos da interação entre pressão e tempo para cada uma das propriedades mecânicas para as quais o efeito da interação foi significativo. É importante destacar que todas as propriedades mecânicas, o coeficiente correspondente ao efeito da interação no modelo de regressão resultou em um valor negativo. Isso significa que, ao aumentar as variáveis de tempo e pressão conjuntamente, o efeito da interação causa um efeito negativo na variável resposta do modelo.

Caso o efeito da interação seja mais significativo do que ambos os efeitos isolados, mesmo que positivos, o valor da variável resposta pode diminuir ao elevar a magnitude das variáveis de tempo e pressão simultaneamente, assim como constatado para as propriedades f_{c0} , f_{v0} , f_{H90} e W .

Por outro lado, para a resistência convencional à flexão estática (f_{M0}), os efeitos isolados são mais significativos do que o efeito da interação, como observado na Figura 25. Porém, a interação promove um efeito negativo de tal forma que, embora o aumento conjunto do tempo e da pressão promova um aumento de f_{M0} , o aumento da propriedade é muito mais acentuado caso seja mantido um nível baixo de um dos fatores e um nível alto para o outro fator.

Como mostrado nos gráficos, o efeito interação da pressão de impregnação e do tempo de permanência da madeira na autoclave afeta negativamente as propriedades mecânicas do CPM. Segundo Schneider, Morrell e Levien (2005), os gradientes de pressão durante o tratamento da madeira podem se tornar prejudiciais ao material. Caso esses gradientes ultrapassem as propriedades de resistência da madeira, há o risco de colapso ou de fratura. Ou seja, acredita-se, que após todos os vazios serem preenchidos, caso a pressão seja mantida, o impregnante é forçado a penetrar nos poros da madeira, mesmo não havendo mais espaço. Dessa forma, a estrutura anatômica passa a ser afetada para que haja caminhos para que o impregnante percole no interior da madeira, surgindo rupturas nas traqueídes.

Figura 25 – Gráfico factorial da interação entre os fatores: (a) resistência à compressão paralela às fibras (f_{c0}); (b) resistência ao cisalhamento (f_{v0}); (c) resistência convencional à flexão (f_{M0}); (d) dureza perpendicular às fibras (f_{H90}); (e) tenacidade (W).



Fonte: De autoria própria.

Outra possibilidade é de que houve formação de microfissuras na parede celular. Por exemplo, a técnica de modificação da madeira por meio de microondas é utilizada para

aumentar a permeabilidade e, consequentemente, facilitar a impregnação (Torgovnikov; Vinden, 2009; Vongpradubchai; Rattanadecho, 2009). Contudo, Ganguly *et al.* (2021) mostraram que uma intensidade energética muito elevada, juntamente com o tempo, pode levar a danos severos a estrutura da madeira, provocando redução das propriedades mecânicas. Os autores atribuem os danos à elevada pressão de vapor gerado no tratamento. Dessa forma, acredita-se que, de forma semelhante, a pressão muito elevada durante o tratamento na autoclave provoca o surgimento de microfissuras na parede celular, o que pode levar à redução da resistência mecânica da madeira.

Isto é, acredita-se que, quanto mais tempo a madeira permanecer na autoclave, o gradiente de pressão vá aumentando até os pontos mais internos dos corpos de prova. Essa seria uma explicação para que o tratamento com uma pressão de 6 atm e um tempo e 30 min promova um aumento das propriedades superior ao tratamento com a mesma pressão, mas com um tempo de 60 min. Ou seja, quanto mais tempo a madeira permanecer sob pressão mesmo com os poros já preenchidos, mais fissuras se formam nas paredes celulares. Por esse motivo, o efeito da interação entre a pressão e o tempo corresponde a coeficientes negativos, que levam a redução das propriedades mecânicas.

6.3 Análise microscópica

A análise das propriedades mecânicas realizadas nos itens 6.1 e 6.2 podem ser complementadas com as imagens de MEV tiradas para amostras de cada um dos tratamentos realizados. A Figura 26 mostra uma fotomicrografia de uma amostra de madeira de *Pinus in natura*, mostrando as traqueídes e as paredes celulares, além das pontoações.

A Figura 27 apresenta duas fotos de MEV de uma amostra impregnada com PMMA, fabricada com os parâmetros do Tratamento 1 (3 atm e 30 min). Em comparação com a Figura 26, pode-se perceber que o Tratamento 1 permitiu a impregnação tanto do lúmen como da parede celular, mantendo a forma da estrutura das traqueídes. Contudo, é possível verificar que há regiões das traqueídes que não foram preenchidas com o PMMA, com várias pontoações ainda evidentes, na Figura 27a, evidenciando que a distribuição do PMMA ao longo da amostra não foi totalmente igualitária. Isso corrobora com os resultados de densidade aparente mostrados no item 6.1.1, uma vez que, dentre todos os quatro tratamentos, o Tratamento 1 promoveu o menor valor de densidade aparente média após a impregnação.

Com os vazios presentes em maior quantidade nos corpos de prova do Tratamento 1 em decorrência da menor retenção do PMMA, as propriedades mecânicas corresponderam em geral

a valores menores em relação aos outros tratamentos, como discutido no item 6.1.2. Esse fenômeno ocorre porque nesses pontos das traqueídes que não foram preenchidos com o PMMA se tornam regiões críticas, em que a resistência é inferior em relação às demais regiões. Dessa forma, os planos de fratura possuem a tendência de passar justamente nessas regiões de menor preenchimento de PMMA.

A Figura 28 mostra duas fotos de MEV de uma amostra que recebeu o Tratamento 2 (3 atm e 60 min). Na Figura 28a, verifica-se que, para aquela região da amostra, a impregnação foi completa, preenchendo todos os lúmens e as paredes celulares das traqueídes. A Figura 28b mostra outra região da mesma amostra, com uma ampliação de 2500x. Nessa imagem, possível notar que a maioria das pontoações também foram impregnadas e que a estrutura da parede celular ficou íntegra, isto é, sem fissuras ou deformações aparentes.

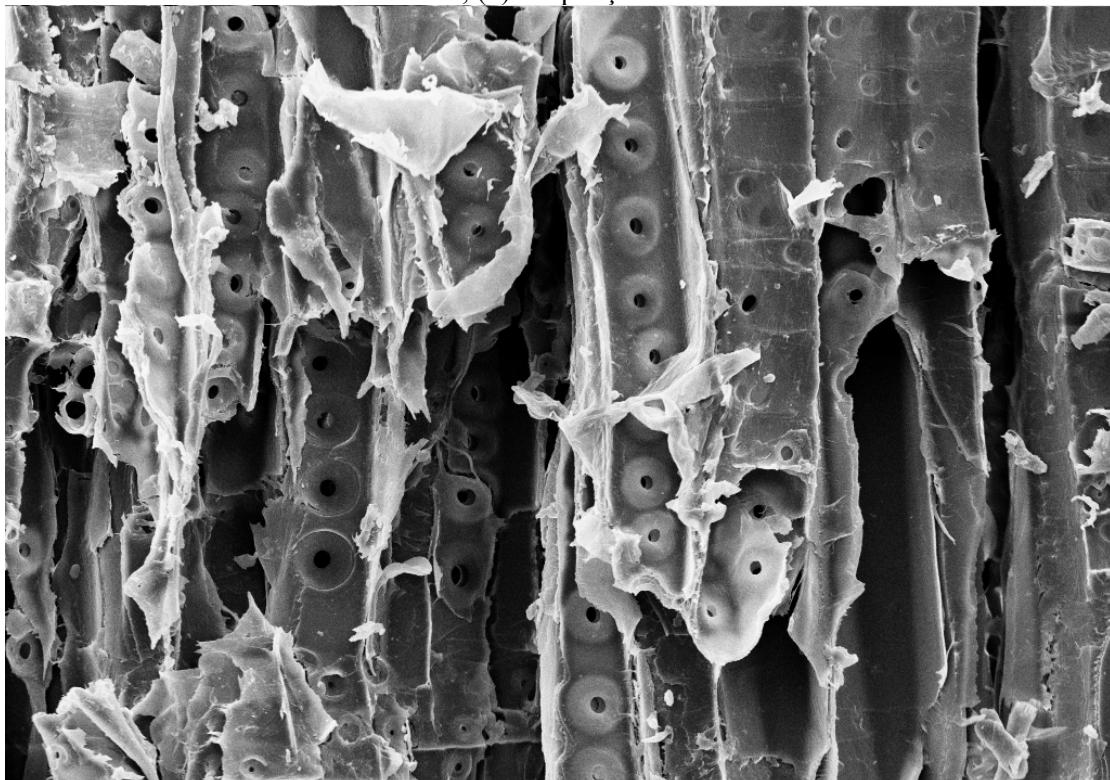
A Figura 29 apresenta fotos de MEV de uma amostra que recebeu o Tratamento 3 (6 atm e 60 min). Com a ampliação de 1000x (Figura 29a), verifica-se que os traqueídes também foram totalmente preenchidos, tanto na região do lúmen como da parede celular.

A Figura 30, por sua vez, apresenta fotos de MEV de uma amostra que recebeu o Tratamento 4 (6 atm e 60 min). Da Figura 30, é possível verificar que, apesar das traqueídes estarem totalmente impregnadas, a sua estrutura original se encontra afetada. Neste caso, não é evidente a diferenciação entre as traqueídes. Atribui-se ao aumento simultâneo do tempo e da pressão a alteração na microestrutura, promovendo a redução das propriedades mecânicas.

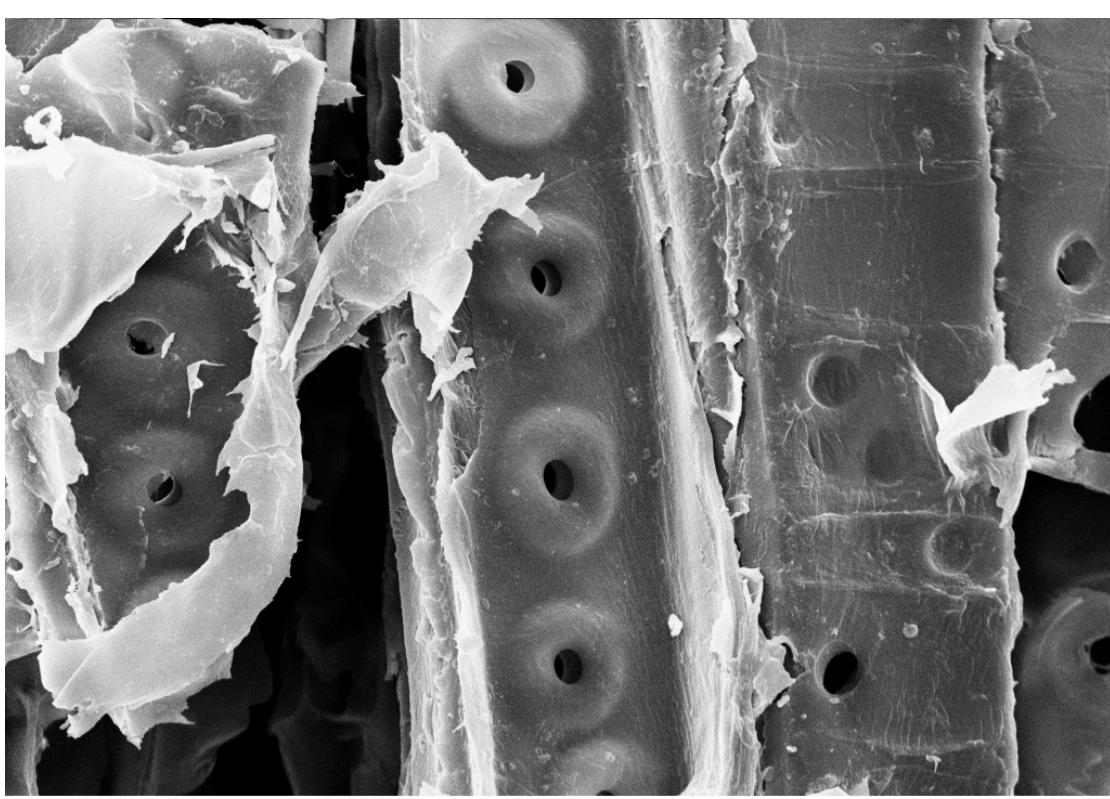
Ou seja, em determinado ponto, a partir do qual os lúmens e a parede já se encontram totalmente impregnados, a aplicação da pressão força o monômero a penetrar na madeira, mesmo não havendo espaço para ser preenchido. Com a pressão igual ou acima de 6 atm, ou seja, 0,6 MPa aproximadamente, o valor de resistência à tração perpendicular de 0,4 MPa previsto para a madeira de coníferas pela NBR 7190 (ABNT, 2022) é ultrapassado.

Dessa forma, ao manter a pressões iguais ou acima desse nível ao longo do tempo, ocorre a deformação das traqueídes e rupturas de suas paredes, criando regiões com microfissuras. Na Figura 30a, a fotomicrografia mostra algumas traqueídes que apresentam parede celular com fraturas, decorrente do aumento da pressão interna, assim como previsto por Schneider, Morrell e Levien (2005). Por esse motivo, as propriedades mecânicas não tiveram seus máximos valores ao se elevar os níveis de pressão e tempo simultaneamente. Na realidade, esses danos promoveram o surgimento de regiões pontuais menos resistentes, diminuindo dessa forma a magnitude das propriedades mecânicas.

Figura 26 – Fotomicrografia da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* in natura: (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 2500x.



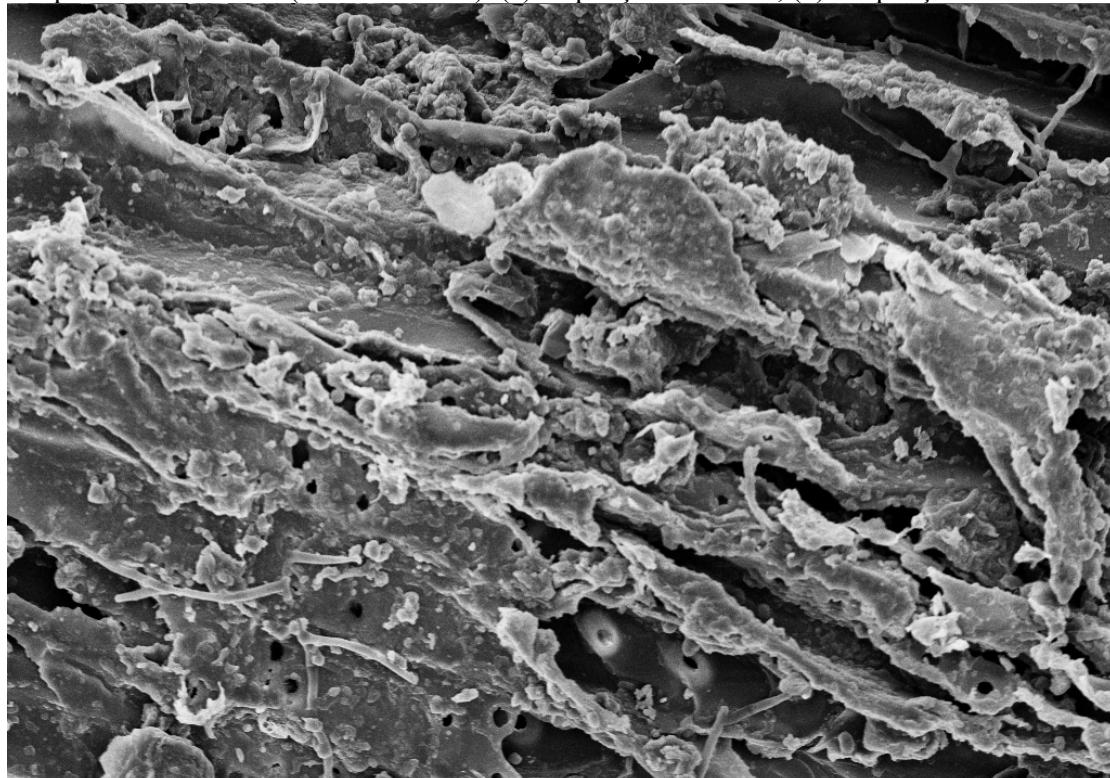
(a)



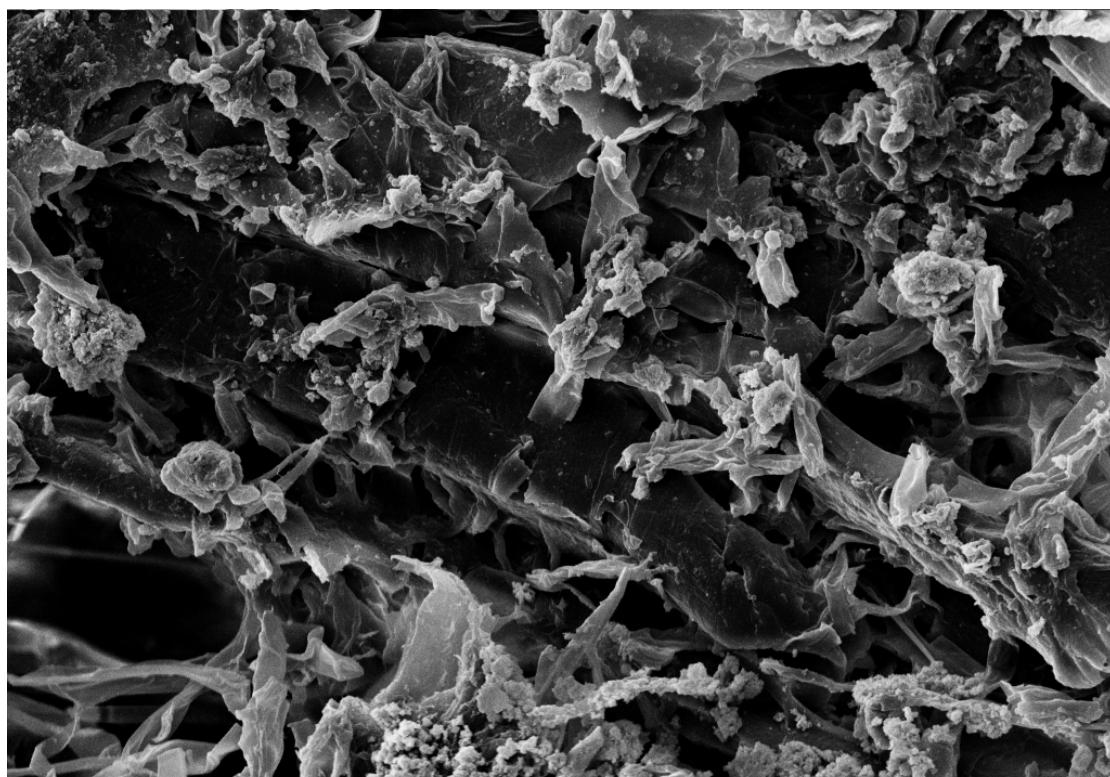
(b)

Fonte: De autoria própria.

Figura 27 – Fotomicrografia da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* impregnada com PMMA após o Tratamento 1 (3 atm e 30 min): (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 2500x.



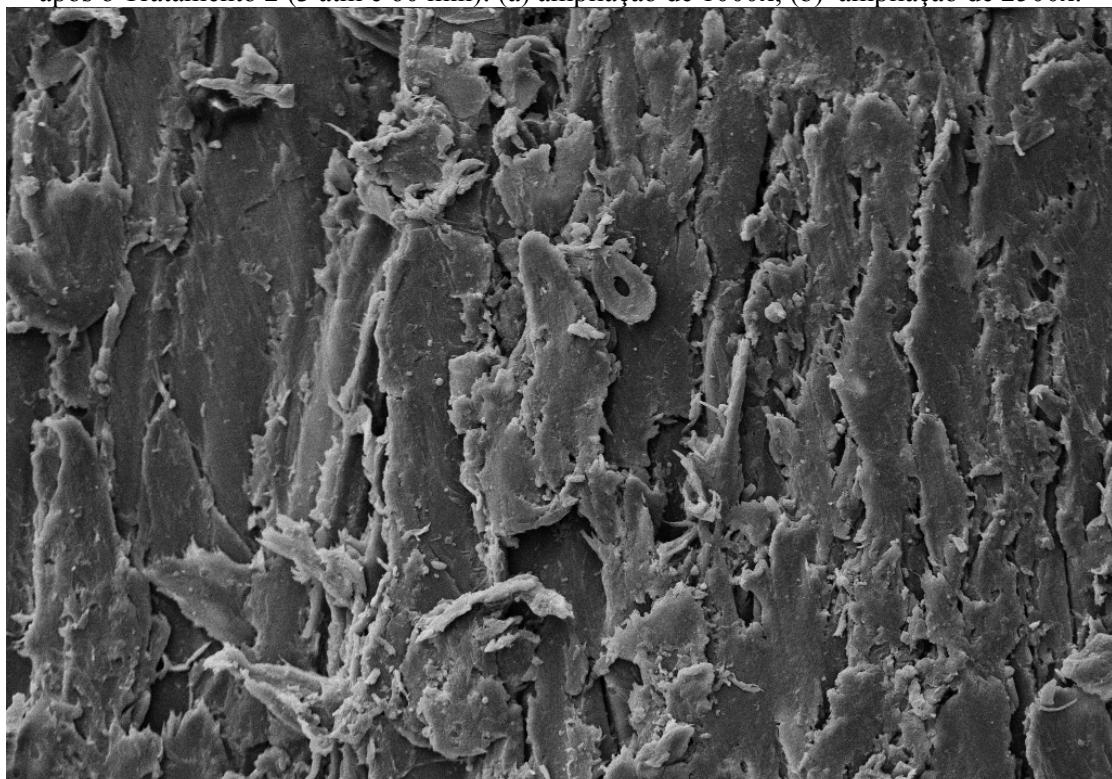
(a)



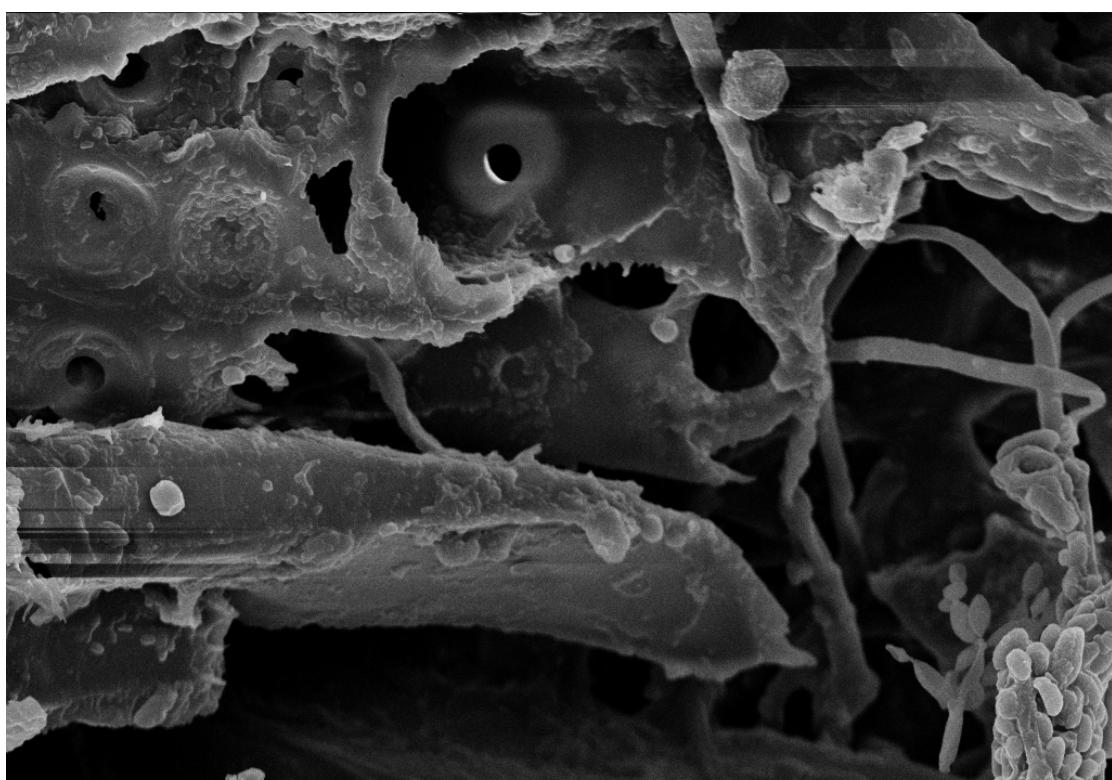
(b)

Fonte: De autoria própria.

Figura 28 – Fotomicrografia da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* impregnada com PMMA após o Tratamento 2 (3 atm e 60 min): (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 2500x.



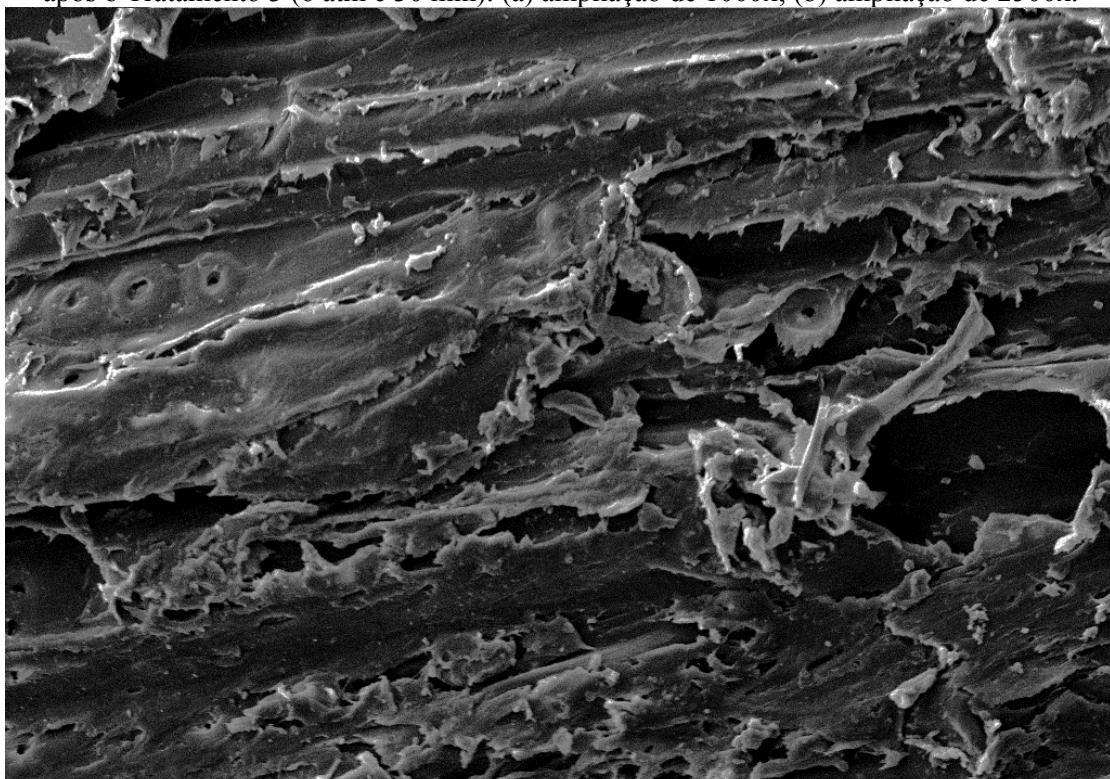
(a)



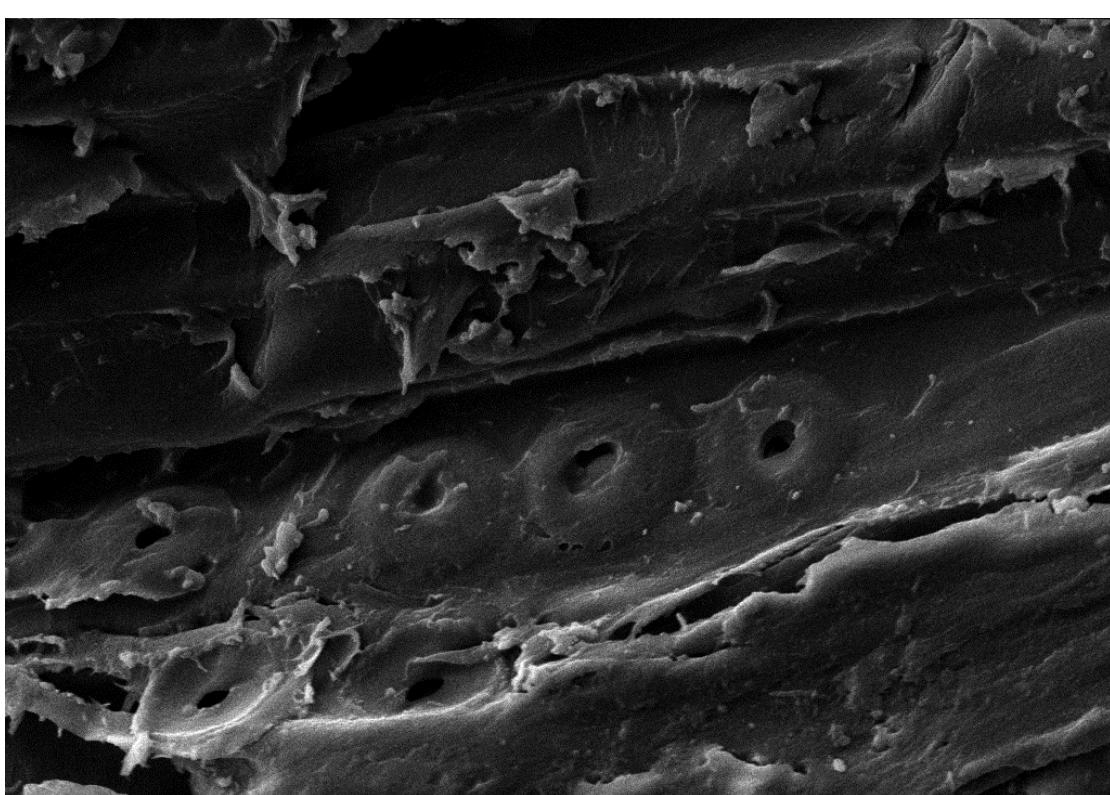
(b)

Fonte: De autoria própria.

Figura 29 – Fotomicrografia da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* impregnada com PMMA após o Tratamento 3 (6 atm e 30 min): (a) ampliação de 1000x; (b) ampliação de 2500x.



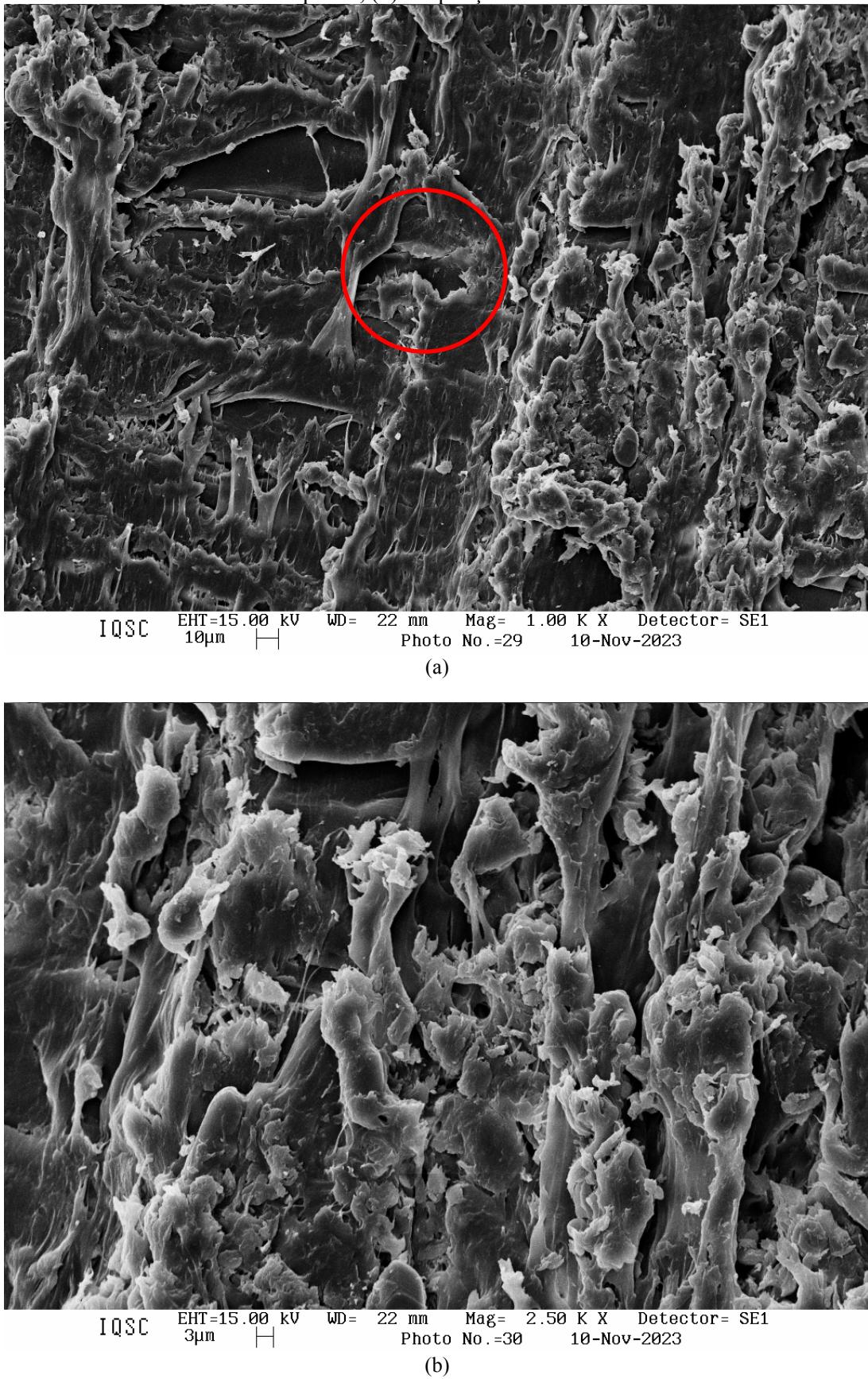
(a)



(b)

Fonte: De autoria própria.

Figura 30 – Fotomicrografia da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* impregnada com PMMA após o Tratamento 4 (6 atm e 60 min): (a) ampliação de 1000x, com indicação da ruptura da parede da traqueíde; (b) ampliação de 2500x.



Fonte: De autoria própria.

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho promoveu uma análise do tratamento da madeira de *Pinus caribaea* var. *hondurensis*, a partir da impregnação com metacrilato de metila (MMA) pelo método de vácuo pressão, avaliando dois fatores inerentes ao processo de fabricação: pressão de impregnação e o tempo de permanência na autoclave. Foram realizadas duas abordagens estatísticas distintas para avaliar o efeito dos referidos fatores: a partir da análise por comparações múltiplas de médias e a partir da metodologia de superfície de resposta.

A análise de comparações múltiplas de médias permitiu avaliar o desempenho de cada um dos grupos separadamente e comparar um com os outros, com o intuito de verificar como cada tratamento influiu nas propriedades mecânicas. Dessa análise, conclui-se:

- A densidade da madeira aumentou para todos os quatro grupos de tratamento em relação à madeira *in natura*, confirmando a retenção do PMMA no processo de impregnação;
- Para os quatro grupos de tratamento, todas propriedades mecânicas aumentaram em relação ao grupo de controle, exceto o módulo de elasticidade na flexão estática, pois o polímero é mais deformável que a madeira;
- No geral, o Tratamento 2 (3 atm e 60 min) e o Tratamento 3 (6 atm e 30 min) promoveram os maiores aumentos porcentuais das propriedades mecânicas, enquanto o Tratamento 1 (3 atm e 30 min), os menores aumentos. Mesmo com os maiores níveis dos fatores, o Tratamento 4 (6 atm e 60 min) proporcionou, no geral, valores médios das propriedades mecânicas inferiores aos dos Tratamentos 2 e 3.

Além disso, foram realizadas comparações das propriedades mecânicas entre a madeira de *Pinus* impregnada com MMA e outras espécies de uso consagrado. Essa análise permitiu que fossem feitas as seguintes conclusões:

- A impregnação com MMA promove um aumento das propriedades mecânicas do *Pinus*, de tal forma com que possam ser quase equivalentes ou até mesmo superiores às de espécies tropicais, como, por exemplo, Cupiúba, Angelim-Pedra e Cumaru, que, *in natura*, possuem resistências mais elevadas do que o *Pinus* não tratado;
- Além de apresentar vantagens para aplicações de elementos estruturais devido ao aumento da resistência, o uso de *Pinus* impregnado em pisos também se torna mais

atrativo. Isso se deve ao aumento superior a 4 vezes da dureza perpendicular às fibras em relação ao *Pinus in natura*;

- A impregnação permite que madeiras de *Pinus* jovens possam ser utilizadas tendo um desempenho compatível com madeiras com muitas décadas de crescimento.

A metodologia de superfície de resposta permitiu analisar conjuntamente os resultados, de tal forma que foi possível obter equações de regressão que possibilitam estimativas das propriedades mecânicas estudadas em função das variáveis de tempo e pressão. Além disso, com as equações de regressão, foi possível compreender os efeitos de cada um dos fatores em cada propriedade, além de verificar a existência do efeito da interação entre eles. Da análise por meio da metodologia de superfície de resposta, admite-se que:

- As equações de regressão de superfície de resposta possuem coeficientes de determinação ajustado (R^2) entre 8% e 80% aproximadamente;
- O efeito da interação entre a pressão e o tempo ($P \times T$) foi significativo para a maioria das propriedades mecânicas avaliadas (f_{c0} , f_{v0} , f_{M0} , f_{H90} e W). Esse efeito atua de forma a diminuir a magnitude das propriedades, quanto maior o produto de ambos os fatores;
- Os valores máximos das propriedades mecânicas obtidos pelos modelos não corresponderam à combinação com os maiores níveis de pressão e de tempo, mostrando que a maximização ocorre quando um dos fatores foi mantido em seu nível mais baixo.

As imagens tiradas com microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram fundamentais para compreender como os efeitos da pressão, do tempo e da interação atuam na estrutura anatômica e como isso influi nas propriedades mecânicas da madeira. A análise das imagens de MEV permitiu que fossem feitas as seguintes conclusões:

- Com auxílio das imagens de MEV, foi possível identificar deformações e fraturas nas traqueídes das amostras tratadas com pressão de 6 atm e 60 min;
- Quanto mais tempo a madeira fica submetida a um nível elevado de pressão na autoclave, mesmo todos seus vazios já terem sido preenchidos, mais deformações e fraturas surgem nas traqueídes, uma vez que a pressão interna supera o valor da resistência à tração perpendicular;
- Esse efeito foi mais evidente nos menores corpos de prova, utilizados nos ensaios de compressão, cisalhamento e dureza. No caso dos corpos de prova de flexão, acredita-se

que a proporção da microestrutura afetada seja menor, de tal forma que o reflexo nas propriedades de flexão seja menos intenso.

Diante dessas conclusões, recomenda-se que, para estudos futuros, a escolha dos níveis da pressão e o tempo de impregnação para o tratamento da madeira com o método de vácuo-pressão seja realizada cuidadosamente, mediante ensaios preliminares. Acredita-se que o aumento do tempo de permanência na autoclave seja a abordagem mais garantida de que a retenção do impregnante seja maior, sem que haja o risco de danos à microestrutura da madeira. Contudo, há um limite de tempo máximo em que a absorção do impregnante já será completa, e prolongar o tempo de impregnação não resultará em ganhos adicionais nas propriedades mecânicas da madeira.

Além disso, recomenda-se que seja utilizado um tempo de impregnação superior a 30 min. Sob uma pressão baixa em um tempo igual ou inferior a 30 min, os lúmens das traqueídes podem não ser totalmente preenchidos. O tempo de 60 min mostrou já ser o suficiente para que as paredes e os lúmens sejam totalmente impregnados com o polímero, não sendo necessário o uso de tempos superiores.

A partir dos ensaios, resultados e conclusões desenvolvidos no presente trabalho, seguem sugestões de temas que podem vir a serem desenvolvidas em pesquisas futuras:

- Realizar a impregnação em peças estruturais de madeira de *Pinus*, a fim de averiguar se os mesmos níveis dos fatores utilizados no presente trabalho podem ser aplicados, maximizando as propriedades mecânicas, além de possibilitar a análise da influência dos defeitos de madeira de reflorestamento nas propriedades dos CPMs;
- Utilizar outros produtos de impregnação em conjunto ao MMA, para averiguar se as propriedades elásticas podem ser incrementadas nos CPMs;
- Realizar o mesmo planejamento experimental, mas utilizando outras espécies de madeira, com o intuito de averiguar se o mesmo comportamento é observado;
- Realizar tratamento em madeiras de *Pinus* ainda mais novas, para confirmar a possibilidade de encurtar o ciclo de corte, aumentando a produtividade da terra na silvicultura.

REFERÊNCIAS

- ACOSTA, A. P. *et al.* Wood-polymer composites produced by in situ polymerization of styrene into juvenile and mature pine woods. **International Wood Products Journal**, v. 11, n. 4, p. 204–210, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/20426445.2020.1776486>.
- ALI, U.; KARIM, K. J. B. A.; BUANG, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). **Polymer Reviews**, v. 55, n. 4, p. 678–705, 2015.
- AMIRI, A. *et al.* Cities as carbon sinks—classification of wooden buildings. **Environmental Research Letters**, v. 15, n. 9, p. 094076, 2020. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/aba134>.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7190: Projeto de estruturas de madeira**. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.
- BALLARIN, A. W.; PALMA, H. A. L. Propriedades de resistência e rigidez da madeira juvenil e adulta de *Pinus taeda* L. **Revista Árvore**, v. 27, n. 3, p. 371–380, 2003.
- BASTERRA, L.-A. *et al.* Identification and Trend Analysis of Multistorey Timber Buildings in the SUDOE Region. **Buildings**, v. 13, n. 6, p. 1501, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-5309/13/6/1501>.
- BAYSAL, E. *et al.* 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.
- BLASS, A. **Processamento de polímeros**. 1. ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1985.
- BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**. 4. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1999.
- CALIL JUNIOR, C.; LAHR, F. A. R.; DIAS, A. A. **Dimensionamento de Elementos Estruturais de Madeira**. 1^aed. Barueri: Manole, 2003.
- CARLO, S. Di *et al.* Flexural strength and elastic modulus evaluation of structures made by conventional PMMA and PMMA reinforced with graphene. **Eur Rev Med Pharmacol Sci**, v. 24, n. 10, p. 5201–5208, 2020.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007-. ISSN 1098-6596.
- DIAS, A. A. *et al.* **Estruturas de Madeira : projetos, dimensionamento e exemplos de cálculo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2019.
- DUARTE, B. B.; LAHR, F. A. R.; CURVELO, A. A. S Caracterização física-mecânica e composição química da madeira de Cumaru (*Dipteryx odorata*). In: **Engenharia Industrial Madeireira: Tecnologia, Pesquisa e Tendências**. Guarujá: Científica Digital, 2020. p. 110–111. Disponível em: <http://www.editoracientifica.com.br/articles/code/201102101>.

- FEIFEL, S. *et al.* Comparing wood–polymer composites with solid wood: the case of sustainability of terrace flooring. **European Journal of Wood and Wood Products**, v. 73, n. 6, p. 829–836, 2015. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00107-015-0953-6>.
- FRANÇA, T. S. F. A. *et al.* Características anatômicas e propriedades físico-mecânicas das madeiras de duas espécies de Mogno Africano. **CERNE**, v. 21, n. 4, p. 633–640, 2015. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-77602015000400633&lng=pt&tlang=pt.
- GANGULY, S. *et al.* Effects of Different Energy Intensities of Microwave Treatment on Heartwood and Sapwood Microstructures in Norway Spruce. **Forests**, v. 12, n. 5, p. 598, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1999-4907/12/5/598>.
- GOLDSTEIN, J. I. *et al.* **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3. ed. New York, EUA: Springer US, 2003.
- GOMES, O. F. **Estudo das ligações cavidhadas impregnadas com resinas estirênicas empregadas em estruturas de madeira**. 1997. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- SILVA, C. E. G. *et al.* Influence of the Procurement Site on Physical and Mechanical Properties of Cupiúba Wood Species. **BioResources**, v. 13, n. 2, 2018. Disponível em: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/influence-of-the-procurement-site-on-physical-and-mechanical-properties-of-cupiuba-wood-species/>.
- HILL, C.; NORTON, A.; KUTNAR, A. Environmental impacts of wood composites and legislative obligations. In: ANSELL, M. P. (Ed.). **Wood Composites**. Waltham, EUA: Elsevier, 2015. p. 311–333. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781782424543000123>.
- INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. Relatório Anual da Indústria Brasileira de Árvores Ibá 2021.** São Paulo, 2021.
- IQBAL, A. Developments in Tall Wood and Hybrid Buildings and Environmental Impacts. **Sustainability**, v. 13, n. 21, p. 11881, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/21/11881>.
- ISLAM, M. S. *et al.* 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.
- JANG, E.-S.; KANG, C.-W. Effects of pressure and temperature on wood impregnation – Focusing on larch (*Larix kaempferi*) and Korean pine (*Pinus koraiensis*). **BioResources**, v. 18, n. 2, p. 3208–3216, 2023. Disponível em: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/effects-of-pressure-and-temperature-on-wood-impregnation-focusing-on-larch-larix-kaempferi-and-korean-pine-pinus-koraiensis/>.

- KARPOV, V. L. *et al.* Radiation makes better woods and copolymers. **Nucleonics**, v. 18, n. 3, p. 88–90, 1960.
- KESKIN, H.; ATAR, M.; TOGAY, A. Impacts of impregnation with Imersol-Aqua on the compression strength of some solid wood materials. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1402–1408, 2008.
- KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÉ JR., W. A. **Principles of Wood Science and Technology**. v. 1 Solided. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1968.
- KUBOJIMA, Y.; OKANO, T.; OHTA, M. Bending strength and toughness of heat-treated wood. **Journal of Wood Science**, v. 46, n. 1, p. 8–15, 2000. Disponível em: <https://jwoodscience.springeropen.com/articles/10.1007/BF00779547>.
- LANINI, T. L. S. *et al.* Relação entre módulos de elasticidade na flexão de peças estruturais e de corpos da espécie caixeta. **Contribuciones a Las Ciencias Sociales**, v. 16, n. 10, p. 20827–20841, 2023. Disponível em: <https://ojs.revistacontribuciones.com/ojs/index.php/ccls/article/view/2516>.
- LI, M. *et al.* Effect of Microstructures on the Shear Strength of *Larix kaempferi*. **Forests**, v. 12, n. 7, p. 830, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1999-4907/12/7/830>.
- MATTOS, B. *et al.* Thermochemical and hygroscopicity properties of pinewood treated by in situ copolymerisation with methacrylate monomers. **Thermochimica Acta**, [s. l.], v. 596, p. 70–78, 2014.
- MATTOS, B. D. *et al.* Wood-polymer composites prepared by free radical in situ polymerization of methacrylate monomers into fast-growing pinewood. **Wood Science and Technology**, v. 49, n. 6, p. 1281–1294, 2015. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/s00226-015-0761-5>.
- MAYA-RODRÍGUEZ, F. J.; HERNÁNDEZ-RAMÍREZ, M. El proyecto Metropol-Parasol: de la negación a la apropiación. **Zainak. Cuadernos de Antropología-Etnografía**, v. 36, p. 463–481, 2013.
- MEYER, J. A. Wood-Polymer Materials. In: ROWELL, R. (Ed.). **The Chemistry of Solid Wood**. Washington, D.C., EUA: ACS Publications, 1984. v. 207, p. 257–289. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ba-1984-0207.ch006>.
- MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments Eighth Edition**. 8. ed: John Wiley & Sons, Inc., 2012-. ISSN 00401706.
- ÖRS, Y. *et al.* Effects of impregnation with Imersol-aqua on the modulus of elasticity in bending of laminated wood materials. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 8, p. 1647–1655, 2007.
- PALERMO, G. P. M. *et al.* Delimitation the juvenile and mature wood of *Pinus elliottii* Engelm. **Revista Arvore**, v. 37, n. 1, p. 191–200, 2013.
- PFEIL, W.; PFEIL, M. S. **Estruturas de Madeira**. 6^aed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2003.

PHILLIPS, G. O. **Legal basis of global tissue banking: a proactive clinical perspective**: World Scientific, 2015.

POMPONI, F. *et al.* Buildings as a Global Carbon Sink? A Reality Check on Feasibility Limits. **One Earth**, v. 3, n. 2, p. 157–161, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2590332220303626>.

RITTER, M. A. **Timber bridges: Design, construction, inspection, and maintenance**: US Department of Agriculture, Forest Service, Engineering Staff, 1990.

RIZZINI, C. T. **Arvores e madeiras úteis do Brasil: manual de dendrologia brasileira**. 2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1978.

SAFARIK, D.; ELBRECHT, J.; MIRANDA, W. State of Tall Timber 2022. **CTBUH Journal**, v. 2022, n. I, p. 22–31, 2022.

SANDBERG, D; KUTNAR, A; MANTANIS, G. Wood modification technologies - a review. **iForest - Biogeosciences and Forestry**, v. 10, n. 6, p. 895–908, 2017. Disponível em: <https://iforest.sisef.org/?doi=ifor2380-010>.

SANTOS, H. F. *et al.* Influence of the Harvesting Region on Batch Homogeneity of Ipe Wood (*Tabebuia* sp.) Based on Its Physical and Mechanical Properties. **Forests**, v. 13, n. 9, p. 1385, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1999-4907/13/9/1385>.

SCHNEIDER, M. H. Wood-Polymer Composites - Society of Wood Science and Technology State-of-the-Art Review Paper. **Wood and Fiber Science**, v. 26, n. 1, p. 142–151, 1994.

SCHNEIDER, P. F; MORRELL, J. J; LEVIEN, K. L. INTERNAL PRESSURE DEVELOPMENT DURING SUPERCRITICAL FLUID IMPREGNATION OF WOOD. **Wood and Fiber Science**, v. 37, n. 3, p. 413–423, 2005.

SHANG, L. *et al.* Effect of Modification with Methyl Methacrylate on the Mechanical Properties of *Plectocomia kerrana* Rattan. **BioResources**, v. 11, n. 1, p. 2071–2082, 2016. Disponível em: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/effect-of-modification-with-methyl-methacrylate-on-the-mechanical-properties-of-plectocomia-kerrana-rattan/>.

SHIGUE, E. Z. **Difusão da Construção em Madeira no Brasil: Agentes, Ações e Produtos**. 2018. 247 f. - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

SPEAR, M.J.; EDER, A.; CARUS, M. Wood polymer composites. In: ANSELL, M. P. (Ed.). **Wood Composites**. Waltham, EUA: Elsevier, 2015. p. 195–249. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978178242454300010X>.

STANASZEK-TOMAL, E. Recycling of Wood-Polymer Composites in Relation to Substrates and Finished Products. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 960, n. 2, p. 022053, 2020.

STOLF, D. O. **Impregnação com estireno e com metacrilato de metila em propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Eucalyptus grandis* e de *Pinus caribaea* var.**

hondurensis. 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-30102005-180057/en.php>.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant Physiology**. 3. ed.: Sinauer Associates, 2003.

TEIXEIRA, Julia Naves. **Propriedades físicas e mecânicas da madeira de *Angelim* sp obtidas de árvores provenientes de regiões distintas do país**. 2021. 57p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, 2021.

TEIXEIRA, R. S. **Utilização de resíduos sucro-alcooleiros na fabricação de fibrocimento pelo processo de extrusão**. 2010. 131p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-18112010-112218/>.

TORGONNIKOV, G.; VINDEN, P. High-intensity microwave wood modification for increasing permeability. **Forest Products Journal**, v. 60, n. 2, p. 84–92, 2009. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/292000301>.

VERA, P. V.; CUEVAS, E. U.; LUCAS, A. C. Optimization of a quality model for CCA industrial impregnation of *Pinus radiata* D. Don agricultural fencing stakes. **Wood Research**, v. 58, n. 1, p. 131–140, 2013.

VONGPRADUBCHAI, S.; RATTANADECHO, P. The microwave processing of wood using a continuous microwave belt drier. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 5, p. 997–1003, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0255270109000105>.

WRIGHT, J. R.; MATHIAS, L. J. Physical characterization of wood and wood-polymer composites: An update. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 48, n. 12, p. 2225–2239, 1993. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.1993.070481216>.

YALINKILIC, M. K. *et al.* Biological, mechanical, and thermal properties of compressed-wood polymer composite (CWPC) pretreated with boric acid. **Wood and Fiber Science**, v. 31, n. 2, p. 151–163, 1999.

YANG, L. *et al.* Softwood impregnation by MMA monomer using supercritical CO₂. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 189, n. August, p. 105712, 2022.

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. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852404003311>.

ZENID, G. J. **Madeira: uso sustentável na construção civil**. 2. ed. São Paulo: IPT, 2009.

ZHANG, Y. *et al.* Dimensional stability of wood-polymer composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 6, p. 5085–5094, 2006a.

ZHANG, Y. *et al.* Wood plastic composites by melt impregnation: Polymer retention and hardness. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, n. 2, p. 1672–1680, 2006b.
Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.24120>.

