



**PROPRIEDADES DE PAINEL BIOCMPÓSITO
PRODUZIDO COM FIBRAS DE COCO-DA-BAÍA E
ÁCIDO CÍTRICO COMO ADESIVO**

Ana Paula Diniz Nakamura

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Faculdade de Tecnologia

Brasília- DF, 2018



Ana Paula Diniz Nakamura

**PROPRIEDADES DE PAINEL BIOCAMPÓSITO
PRODUZIDO COM FIBRAS DE COCO DA BAÍA E
ÁCIDO CÍTRICO COMO ADESIVO.**

Orientador: Cláudio Henrique Soares Del Menezzi

PUBLICAÇÃO: PPGEFL.DM – 01/2018

Brasília/DF: março, 2018

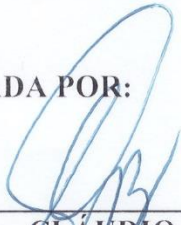
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS

“PROPRIEDADES DE PAINEL BIOCAMPÓSITO PRODUZIDO COM FIBRAS
DE COCO-DA-BAÍÁ E ÁCIDO CÍTRICO COMO ADESIVO”

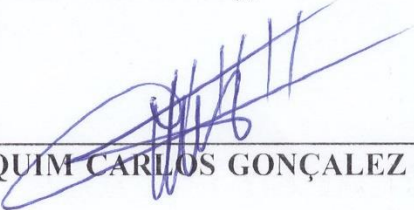
ANA PAULA DINIZ NAKAMURA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS FLORESTAIS, DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA FLORESTAL, DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE.

APROVADA POR:



Prof. Dr. CLAUDIO HENRIQUE SOARES DEL MENEZZI (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB);
(Orientador)



Prof. Dr. JOAQUIM CARLOS GONÇALEZ (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB);
(Examinador Interno)



Prof. Dr. DIVINO ETERNO TEIXEIRA (Serviço Florestal Brasileiro – SFB);
(Examinador Externo)

Prof. Dr. ALEXANDRE FLORIAN DA COSTA (Departamento de Engenharia Florestal – EFL/UnB).
(Examinador Suplente)

Brasília-DF, 09 de março de 2018.

FICHA CATALOGRÁFICA

NAKAMURA, Ana Paula Diniz.

Propriedades de painel biocompósito produzido com fibras de coco da baía e ácido cítrico como adesivo. / Ana Paula Diniz Nakamura; orientador Cláudio Henrique Soares Del Menezzi. – Brasília, 2018.

118 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Faculdade de Tecnologia – Universidade de Brasília, 2018.

1. Painel particulado MDP. 2. Adesivo natural livre de formaldeído. 3. Compósitos lino celulósicos. 4. Fibras de coco da baía. 5. Produtos florestais não-madeireiros. I. EFL/FT/UNB. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

NAKAMURA, A.P.D. (2018). Propriedades de painel biocompósito produzido com fibras de coco da baía e ácido cítrico como adesivo. Dissertação de Mestrado em Ciências Florestais, Publicação PPGEFL.DM - 01/2018, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 118 p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTORA: Ana Paula Diniz Nakamura.

TÍTULO: Propriedades de painel biocompósito produzido com fibras de coco da baía e ácido cítrico como adesivo.

GRAU: Mestre

ANO: 2018

É concedida à Universidade de Brasília, permissão para reproduzir e divulgar cópias totais ou parciais desta dissertação de mestrado, para fins acadêmicos e científicos, desde que citada a fonte.

Ana Paula Diniz Nakamura
ana.nakamura@florestal.gov.br.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Cláudio Henrique Soares Del Menezzi, pela orientação sempre precisa e objetiva, pela confiança e pelo apoio.

Ao Serviço Florestal Brasileiro, pelo apoio institucional.

Aos amigos e às amigas do Laboratório de Produtos Florestais do Serviço Florestal Brasileiro, em especial:

Ao pesquisador Dr. Divino Teixeira, quem primeiro me mostrou um trabalho com ácido cítrico, agradeço pela generosidade em compartilhar um pouco do seu enorme conhecimento na área, contribuindo muito para a realização deste trabalho. Por ter me mostra

À Dra. Tereza Pastore por ter disponibilizado o espectrofotômetro, pelas orientações e acompanhamento da análise do material em MIR.

Ao pesquisador Dr. Alessandro Moreira pelo auxílio na área de química, pelas conversas informais cheias de orientações, pela gentileza em ceder o espaço, materiais e equipamentos do setor de química para os trabalhos de laboratório.

Getúlio e Fernando (Feféu) pela condução dos ensaios de biodegradação.

Luiz Domiciano (Lula), Greg, Sérgio Martinez e João Anacleto pelo auxílio em toda a realização do trabalho.

Aos profissionais da marcenaria, Ricardo, Júnior e Francisco pela preparação dos corpos de prova, com rapidez e precisão.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálises do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília, sobretudo à Ingrid da Silva quem realizou a preparação das amostras e análises em MEV. À Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília, pela realização das análises termogravimétricas, especialmente à Danielle Pereira.

Dedico este trabalho a meus pais, Alcilene e Paulo, e à “*batian*” Tiekó, grandes vencedores exemplos de dedicação, responsabilidade e determinação. Dedico também ao meu filho, Iúca, e ao meu esposo, Flávio, amores, alegrias e inspirações da minha vida, gratidão por existirem! Aos amigos e familiares, que de muitas formas contribuíram para este trabalho.

“Seja simples até o último grau e, portanto, infinitamente capaz”

(Sri Ram)

RESUMO

Atualmente, o processo produtivo de painéis de partículas utiliza adesivos a base de formaldeído, de origem não renovável, e partículas de madeiras de florestas plantadas, fatores relacionados à baixa sustentabilidade ambiental do produto e problemas à saúde humana. Neste contexto, o trabalho propõe a confecção de painéis particulados utilizando fibras de coco-da-baía e adesivo bioderivado, livre de formaldeído, a base de ácido cítrico. Quantificou-se a influência de diferentes temperaturas de prensagem (170°C 185°C e 200°C), porcentagens de ácido cítrico (0%, 6%, 12% e 18%) e densidades (0,65g/cm³, 0,75g/cm³ e 0,9 g/cm³), e da adição de partículas de Pinus com maior espessura sobre as propriedades físicas e mecânicas dos painéis. Adicionalmente, foi realizado ensaio de apodrecimento acelerado para aferição da influência do ácido cítrico sobre a resistência à biodeterioração, com fungos de prodridão parda e branca. Constatou-se que os painéis prensados a 185°C (10 min), com 18% de ácido cítrico e densidade de 0,9 g/cm³ apresentaram as melhores propriedades físicas e mecânicas, com IE de 7%, AA de 31%, MOR de 13 MPa, MOE de 2241 MPa, TP de 0,43 MPa e TP'' (após ensaio de água em ebulição) de 0,43 MPa. Este tratamento atingiu todos os requisitos mínimos da norma NBR 14810-2 para painéis tipo P2, de uso não estrutural em ambientes secos. A adição de ácido cítrico conferiu ao material maior resistência à deterioração por fungos, especialmente para o fungo de podridão branca (*Tramedes versicolor*). Os resultados da análise de FTIR indicaram reações de esterificação nos painéis com ácido cítrico. Como destaque deste trabalho está a alta resistência à água dos painéis produzidos com ácido cítrico, um adesivo natural e livre de formaldeído.

Palavras-chave: painel particulado MDP; adesivo natural livre de formaldeído; compósitos linocelulósicos; fibras de coco da baía; produtos florestais não-madeireiros.

ABSTRACT

Currently, the production of particleboard uses non-renewable formaldehyde-based adhesives and planted wood particles, which is related to the product's low environmental sustainability and to human health problems, due to the formaldehyde release. In this context, this work proposes the production of particleboard using coconut fibers and a biobased adhesive, composed by citric acid. It was measured the influence of pressing temperatures (170 °C 185°C and 200°C), citric acid content (0%, 6%, 12% and 18%), densities (0.65 g/cm³, 0.75g/cm³ and 0.9 g/cm³) and addition of pinus particles with higher diameter over physical and mechanical properties of panels. Additionally, it was measured the influence of citric acid in the biodeterioration of browns and white rot fungi. The results indicated that panels pressed at 185 °C (10 min), with 18% of citric acid and density of 0.9 g/cm³ presented best physical and mechanical properties, with TS - 7%, WA- 31%, MOR- 13 MPa, MOE- 2241 MPa, IB- 0.43 MPa and IB'' (after boiling water test)- 0.43 MPa. This treatment reached all the minimum requirements of the standard NBR 14810-2 (2013), to grade of P2 particleboard. The addition of citric acid enhanced the material's resistance to biodeterioration by fungi, especially white rot (*Trametes versicolor*). The results of the FTIR analysis indicated esterification reactions on panels with citric acid. The high water resistance of the particleboard with citric acid, a natural and formaldehyde free adhesive, was the highlight of this study.

Key words: medium density particleboards; natural formaldehyde-free adhesive; composites; coconut fibers; non-timber forest products.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Avanço do cultivo de coco-da-baía nos estados brasileiros de 1990 a 2014.	24
Figura 2 - Corte longitudinal do coco verde e as partes do fruto.	25
Figura 3 -Esquema de estrutura de fibra vegetal. Fonte: Bessadok et al., (2009b).	26
Figura 4 - Fórmula do ácido cítrico.	32
Figura 5 – Equipamento utilizado para triturar as fibras de coco-da-baía. Moinho de martelo (a), peneira acoplada ao triturador (b), parte interna do triturador (c). Material antes (a) e depois (b) do processamento em moinho de martelo e com peneira de 4mm acoplada.	40
Figura 6 - Preparação da solução de ácido cítrico. Água e ácido cítrico anidrido em pó (a). Solução formada após a mistura na proporção 1:1 (b).	41
Figura 7 - Fibras tratadas, após aspersão de AC e acondicionamento em estufa.	41
Figura 8 - Molde utilizado para confecção do colchão (a); colchão formado delimitado por barras de ferro de 1cm de espessura (b).	42
Figura 9 - Corpos de prova colados nos blocos de tração de madeira (a). Corpos de prova sendo ensaiados (b). Corpos de prova após o rompimento (c).	44
Figura 10 - Curva termogravimétrica (TG) e derivada primeira da variação de massa em função do tempo (DTG) de fibras de coco-da-baía não tratadas.	46
Figura 11 - Grânulos formados por fibras (a); Painéis A9 após prensagem (b).	48
Figura 12- Distribuição das classes de (a) comprimento, (b) espessura, (c) razão de esbeltez das fibras de coco-da-baía processadas em moinho com peneira 4mm (tratamento A4)...	49
Figura 13 - Temperaturas registradas dentro dos painéis A durante a prensagem às temperaturas de 170°C, 185°C e 200°C.	50
Figura 14 - Painéis produzidos às temperaturas de 170°C, 185°C e 200°C com as respectivas densidades médias.	51
Figura 15- Médias e desvios padrão de (a)Inchamento em espessura (IE) e (b) absorção de água (AA) para os tratamentos B 170°C, B 185°C e B 200°C.	51
Figura 16 – Médias, desvios padrão de (a) tração perpendicular (TP), (b) módulo de elasticidade (MOE) e (c) módulo de ruptura (MOR) para os tratamentos A (170°C, 185°C, 200°C).	52
Figura 17 - Modelo de regressão linear simples, equações, coeficientes de determinação (r ²) e correlação de Pearson (r) entre Módulo de Elasticidade Dinâmico (MOEd) e Módulo de Elasticidade (MOE) e entre MOEd e Módulo de Ruptura.	54
Figura 18- Esquema proposto por Vukusic et al. (2006) de reticulação da madeira com AC. Ligações cruzadas tipo éster entre o AC e cadeiras poliméricas de celulose.	57

Figura 19 - Esquema de esquadreamento de painéis para a retirada de corpos de prova para os ensaios de caracterização.	61
Figura 20 - Sequência dos ensaios de imersão de água em ebulição.	64
Figura 21 - Equipamento espectrofotometria utilizado (a). Amostra de painel após triturada e inserida no compartimento de amostras (b). Incidência da radiação de MIR sobre amostra de fibra triturada (c).	65
Figura 22 - Análise de MEV de fibra de coco-da-baía não tratada (a) e tratada com 18% de AC (b).	67
Figura 23 - Médias das temperaturas no interior dos painéis ao longo do tempo de prensagem dos tratamentos AC.	68
Figura 24 - Imagens de MEV da lateral e fotos das superfícies dos painéis prensados com 0% de AC (esquerda, letras a e c) e à 18% de AC (à direita, letras b e d).	69
Figura 25 - Corpos de prova do tratamento AC 0% após ensaio de imersão em água por 24 horas.	70
Figura 26 - Médias e desvios padrão para (a) inchamento em espessura e (b) absorção de água, dos tratamentos AC 6%, ac 12% e AC 18%.	70
Figura 27- Médias e desvios padrão para (a) tração perpendicular, (b)módulo de elasticidade e (c) módulo de ruptura para os tratamentos AC 6%, AC 12% e AC 18%	72
Figura 28 - Modelo de regressão linear simples de Módulo de Elasticidade Dinâmico (MOEd) com (a) Módulo de Elasticidade (b) e Módulo de Ruptura.	73
Figura 29 - Espectros de MIR dos painéis e da fibra de coco-da-baía não tratada	74
Figura 31 - Espectros dos painéis AC 18% (vermelho) e da fibra de coco-da-baía tratada com 18% de AC, antes da prensagem (roxo).	75
Figura 32- Médias, desvios padrão e coeficientes de variação de densidade (a), inchamento em espessura 24 h (b) e absorção de água 24 h (c) dos tratamentos “AC 18%(0,9)” e “AC 18% (0,75)”.	76
Figura 33- Médias de tração perpendicular (a), módulo de ruptura (b) e módulo de elasticidade (c) dos tratamentos “AC 18% (0,9)” e “AC 18% (0,75)”.	77
Figura 34- Foto dos painéis AC18% (0,9) (a) e AC18%+PIN (0,75) (b); médias, desvios padrão e coeficiente de variação das densidades dos tratamentos AC18%+PIN (0,75) e AC18%.	78
Figura 35- Médias de inchamento em espessura 24 horas (a) e absorção de água 24 h (b) dos tratamentos “AC 18% + PIN (0,75)” e “AC 18%”.	78
Figura 36- Médias, desvios padrão e coeficientes de variação de (a) tração perpendicular, (b) módulo de ruptura e (c) módulo de elasticidade de “AC 18%+PIN (0,75)” e “AC 18%”.	79

Figura 37- Modelo de regressão linear simples, equações, coeficientes de determinação (r^2) entre densidade e absorção de água (AA), inchamento em espessura (IE) módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE) e resistência à tração perpendicular (TP).	82
Figura 38- Modelo de regressão linear simples, equações, coeficientes de determinação (r^2) entre Módulo de Elasticidade Dinâmico (MOEd) e Módulo de Elasticidade (MOE) e Módulo de Ruptura (MOR) gerado a partir da junção dos tratamentos AC18% e AC18% (0,9)....	83
Figura 39 - Frasco com de fungo podridão branca (Trametes versicolor) cultivado, pronto para a inserção dos corpos de prova (a). Corpos de prova usados no ensaio de AC 12% (b) e AC 0% (c).	90
Figura 40 - Corpos de prova dos tratamentos AC 0% (esquerda) e AC 12% (direita) após o ensaio de biodeterioração por T. versicolor, antes da limpeza.	93
Figura 41- Ensaio de apodrecimento acelerado com T. Versicolor, fungo de podridão branca. Fotos dos corpos de prova após a retirada de micélios, AC 0% (a) e AC 12% (b). Resultados das avaliações de resistência ao apodrecimento (c).	94
Figura 42 - - Ensaio de apodrecimento acelerado com G. trabeum. Fotos dos corpos de prova após a retirada de micélios, AC 0% (a) e AC 12% (b). Resultados das avaliações de resistência ao apodrecimento (c).	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de painéis particulados definidos na norma NBR 14810.	23
Tabela 2 - Composição química das fibras da casca do coco da baía.	25
Tabela 3 - Composição química geral de madeiras e de PFM.	31
Tabela 4 - Descrição dos tratamentos dos ensaios preliminares.	43
Tabela 5 - Ensaios físico-mecânicos e outras caracterizações realizadas nos painéis produzidos nas etapas 1 e 2.	43
Tabela 6 - Resultados das caracterizações físicas e mecânicas dos painéis A9 e A4 confeccionados com duas granulometrias de partículas.	48
Tabela 7 - Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre densidade e as propriedades físicas e mecânicas dos painéis B.	53
Tabela 8 – Composições de camadas dos painéis confeccionados com Pinus sp e coco-da-baía, tratamento AC 18% (PIN).	59
Tabela 9 - Descrições dos tratamentos com diferentes concentrações de ácido cítrico (AC). .	60
Tabela 10 - Descrição dos tratamentos com aumento da densidade e inclusão de partículas de Pinus sp.	60
Tabela 11- Normas e referências utilizadas como base para os ensaios.	61
Tabela 12 - Taxas de aquecimento interno dos painéis durante as prensagens.	68
Tabela 13 - Densidades aparentes dos painéis prensados com diferentes porcentagens de AC.	69
Tabela 14 - Resultados de resistência à umidade após ensaio de imersão dos painéis em água em ebulição. IE” = Inchamento em espessura; IV = Inchamento volumétrico; TP” =Tração perpendicular.	71
Tabela 15 - Correlações de Pearson entre densidade aparente e outras propriedades físicas e mecânicas dos painéis AC 6%, AC 12% e AC 18%.	72
Tabela 16- Médias e coeficientes de variação (entre parênteses) para inchamento volumétrico (IV) e resistência à tração perpendicular (TP”) após ensaio em água em ebulição.	80
Tabela 17- Comparativo entre as correlações de Pearson entre densidade aparente e outras propriedades físicas e mecânicas dos painéis com diferentes teores de AC.	81
Tabela 18 - Comparações entre propriedades físicas e mecânicas deste trabalho com painéis particulados prensados com AC, utilizando diferentes partículas.	85
Tabela 19 - Comparações entre propriedades físicas e mecânicas com painéis particulados de coco-da-baía, utilizando diferentes adesivos.	86

Tabela 20 - Classificação de materiais conforme resistência ao ataque de fungos.	91
Tabela 21- Valores médios de densidade, após secagem em estufa, antes do ensaio de biodeterioração, dos corpos de prova usados nos ensaios de biodeterioração.	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AA	Absorção de água
AC	Ácido cítrico
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
IE	Inchamento em espessura
LI	Ligação interna
LPF	Laboratório de Produtos Florestais
MDP	Painel de aglomerado de média densidade
MDF	Painel de fibra de média densidade
MOE	Módulo de Elasticidade Estático
MOEd	Módulo de Elasticidade Dinâmico
MOR	Módulo de Ruptura
MPa	Mega Pascal
NBR	Norma Brasileira
NISA	Novo índice de Susceptibilidade ao ataque de fungos.
SFB	Serviço Florestal Brasileiro
UnB	Universidade de Brasília
TP	Tração Perpendicular
TP''	Tração Perpendicular Após Ensaio de Água em Ebulição

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL	17
2 OBJETIVOS	20
3 REVISÃO GERAL DA LITERATURA	21
3.1 Painéis de madeira reconstituída.....	21
3.2 Coco-da-baía.....	24
3.3 Adesivos bioderivados.....	26
3.4 Sistema de adesão “ <i>Self-bonding</i> ”	28
3.5 Ácido cítrico.	32
3.5.1 Aplicações do ácido cítrico em painéis particulados.	33
3.6 Susceptibilidade ao ataque de fungos de painéis particulados.	35
4 CAPÍTULO I: Estudo exploratório para determinação dos parâmetros para produção de painéis de fibras coco-da-baía e ácido cítrico como adesivo.....	37
4.1 INTRODUÇÃO	37
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.2.1 Processamento e análise térmica das partículas.....	39
4.2.2 Preparação da mistura	40
4.2.3 Confeção dos painéis.....	41
4.2.4 Descrição dos tratamentos e caracterização físico-mecânica.....	42
4.2.5 Delineamento Experimental.....	45
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.3.1 Caracterização térmica das fibras.....	46
4.3.2 Influência da granulometria das partículas	47
4.3.3 Influência da temperatura de prensagem.....	49
4.4 CONCLUSÕES	55
5 CAPÍTULO II: Efeito do teor de Ácido Cítrico sobre as propriedades físico-mecânicas de painéis de fibras de coco-da-baía.....	56
5.1 INTRODUÇÃO	56
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS	59
5.2.1 Processamento das partículas.....	59
5.2.2 Preparação da mistura.	59
5.2.3 Confeção dos painéis.....	59
5.2.4 Descrição dos tratamentos e caracterizações físico-mecânicas.	60
5.2.5 Análise em MEV das fibras e painéis	64

5.2.6 Análise em Espectroscopia de Médio Infravermelho (MIR)	64
5.2.7 Delineamento experimental.	66
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.3.1. Análise em MEV da superfície das fibras.....	67
5.3.2 Influência do teor de ácido cítrico.....	67
5.3.3 Melhorias das propriedades mecânicas.....	75
5.3.4 Correlações as propriedades físico-mecânicas.....	80
5.3.5 Comparativo dos resultados com outros estudos.	83
5.4 CONCLUSÕES	87
6 CAPÍTULO III: Influência da adição de ácido cítrico sobre a resistência à deterioração biológica por fungos, em painéis particulados de coco-da-baía.....	88
6.1 INTRODUÇÃO	88
6.2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	89
6.2.1 Preparação do substrato.....	89
6.2.2 Ensaio de resistência ao apodrecimento por fungos.	90
6.2.3 Delineamento experimental.	92
6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
6.4 CONCLUSÕES	97
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	98
REFERÊNCIAS	99
APÊNDICES	109

1 INTRODUÇÃO GERAL

Atualmente, na indústria de painéis de madeira, os produtos à base de partículas e fibras reconstituídas apresentam a maior produção mundial, estando acima do grupo de compensados e laminados juntos. Neste grupo estão inclusos o MDP (Painel de Partícula de Média Densidade), MDF/HDF (Painel de Partícula de Média/Alta Densidade) e o HB (Chapas de Fibras). O Brasil ocupa posição de destaque na indústria destes painéis, sendo o oitavo maior produtor mundial com produção estimada em 7,5 milhões de metros cúbicos em 2015 (IBÁ, 2016). A grande maioria (91%) destes painéis são destinados ao mercado interno para uso doméstico, principalmente na fabricação de móveis retilíneos, portas e almofadas de portas, balaústres de escadas, pisos, rodapés e divisórias. (IBÁ, 2016 ABIPA, 2013). No Brasil, o processo produtivo destes painéis utiliza como matéria prima majoritariamente pinus ou eucalipto triturados e resinas sintéticas termofixas a base de formaldeído, sendo a principal a Ureia-Formaldeído (UF), devido ao baixo custo. (ABIPA, 2013; NASCIMENTO et al., 2015)

A Análise do Ciclo de Vida (ACV) do painel particulado brasileiro, indica que os pontos mais impactantes em termos ambientais são o uso da resina Uréia Formaldeído (UF) e o do óleo de baixo ponto de fluidez, utilizado na planta de energia. Entre as matérias primas, a madeira e a UF têm a maior influência nos impactos ambientais potenciais, sendo estes: depleção de recursos abióticos, eutrofização, formação fotoquímica do ozônio, acidificação e aquecimento global (SILVA, 2012). Apesar da madeira ser um recurso renovável, o monocultivo em florestas plantadas pode ser danoso ao ecossistema, e sua produção implicar no consumo de recursos não renováveis, como combustíveis, lubrificantes, pesticidas e fertilizantes (SILVA et al., 2013). Outros estudos, também indicam o processo produtivo da UF como o de maior impacto ambiental, sendo responsável por 23% a 50% de todos os impactos. (SILVA et al., 2013).

A melhoria da performance ambiental do MDP brasileiro, demanda a substituição da resina UF ou a melhoria da eco eficiência em seu processo produtivo e a adição de materiais residuais na produção de MDP, devido à redução da demanda por madeira virgem e dos impactos ambientais gerados pela cadeia produtiva da madeira plantada.

Outro fator impactante na produção de painéis de partículas é a toxicidade e potencial carcinogênico da UF, devido a emissões de formol ou formaldeído em sua forma gasosa durante a produção de painéis. O formol é tóxico quando ingerido, inalado ou quando entra em contato com a pele. O composto químico é classificado pela Agência Internacional de Pesquisa em

Câncer (IARC) como carcinogênico, tumorogênico e teratogênico (INCA, 2015). De acordo com o Instituto Americano de Câncer (IARC, 2004), a emissão de formaldeído continua ocorrendo após a produção do painel, por isso seu uso na construção civil constitui-se em principal fonte de emissão de formaldeído em ambientes internos.

Certificações e normas nacionais e internacionais com o objetivo de controlar as emissões de formaldeído, reduzir ao máximo estas emissões e estimular o uso de materiais reciclados em compósitos particulados existem e seguem uma tendência de mercado para exportação de painéis particulados. O Rótulo Ecológico da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é uma certificação nacional, que reconhece produtos e serviços de desempenho ambiental superior, considerando práticas que englobam todo o ciclo de vida dos produtos. Dentre os critérios avaliados para a certificação estão a aquisição sustentável da madeira e baixa emissão de formaldeído ($\leq 8\text{mg}/100\text{g}$), (ABNT, 2015). Outras certificações também visam a utilização de matéria prima sustentável e redução das emissões de formaldeído: CARB-2 (*California Air Resources Board, phase 2*), de baixa emissão de formaldeído; ULEF (*Ultra-low Emission Formaldehyde*), de baixíssima emissão de formaldeído ; NAF (*No Added Formaldehyde*), zero emissão de formaldeído; (NAUF) (*No Added Urea Formaldehyde*), sem o adição de UF e SCS (*Scientific Certification System*), a qual garante que uma porcentagem do conteúdo do produto provenha de madeira reciclada.

Esta mudança de paradigma é favorável ao desenvolvimento de pesquisas que visem a substituição de adesivos a base de formaldeído por adesivos naturais e de origem renovável, denominados de adesivos bioderivados. Este é um tema de pesquisa atual, relacionado diretamente com a conscientização da sociedade sobre questões referentes à sustentabilidade ambiental.

Entre os diversos tipos de adesivos bioderivados já desenvolvidos no âmbito da pesquisa, destaca-se o ácido cítrico. Trabalhos utilizando ácido cítrico dissolvido em água como adesivo em painéis particulados foram iniciados por Umemura et al. (2012), com resultados promissores. O uso do ácido cítrico apresenta algumas vantagens favoráveis à sua aplicação na indústria, tais como: baixo custo, ampla produção pela indústria alimentícia, não toxicidade e origem renovável. Apesar do mecanismo de adesão ácido-cítrico/partículas não estar bem elucidado, demonstrou-se que há formações de ligações do tipo éster entre o ácido cítrico e os componentes da madeira (UMEMURA et al. 2015, 2013; WIDYORINI et al., 2016; YANG et al., 1996; ZAGAR & GRDADOLNIK, 2003, KUSUMAH et al., 2016) e formação de ligações

aromáticas entre as ligninas (WIDYORINI et al., 2016). Possivelmente, outro mecanismo de adesão denominado “*self-bonding*” também contribui para a colagem dos painéis, devido às altas temperatura de prensagem.

Sobre o aproveitamento de resíduos na confecção de painéis, as fibras de coco-da-baía se destacam pela alta produção nacional. Estima-se que em 2016 foram produzidos no Brasil cerca de 2,7 milhões de toneladas de coco-da-baía (IBGE, 2016). A polpa é a parte do fruto de maior aproveitamento, a casca, contida em cerca de 75% do fruto, é pouco utilizada, sendo geralmente descartada em lixões e aterros sanitários. Isto representa altíssimo potencial de geração de lixo contribuindo para a redução de vida útil destes depósitos, e diversos outros problemas gerados pela má destinação do resíduo.

O aproveitamento da casca de coco-da-baía pode também proporcionar opções de maior rendimento financeiro aos sítios de produção ou às empresas/cooperativas de reciclagem. Esta alternativa é tecnicamente viável, com o advento de máquinas para o processamento da casca e de pesquisas que visam o aproveitamento deste material em painéis de fibras e partículas (JUNIOR et al., 2017; VAN DAM et al., 2006; DIHANE, 2016; FERRAZ et al., 2011).

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo avaliar a qualidade e testar diversos parâmetros de produção para painéis de partículas (aglomerado/MDP) de coco-da-baía, utilizando ácido cítrico como adesivo bioderivado.

Para organização dos objetivos específicos, o trabalho foi dividido em três capítulos:

- Capítulo I: Estudo exploratório para determinação dos parâmetros de produção de painéis de fibras coco-da-baía e ácido cítrico como adesivo.
- Capítulo II: Efeito do teor de ácido cítrico sobre as propriedades físico-mecânicas de painéis de fibras de coco-da-baía.
- Capítulo III: Influência da adição de ácido cítrico sobre a resistência de painéis particulados de coco-da-baía à deterioração biológica por fungos.

Como objetivos específicos destacam-se:

- Avaliar a capacidade adesiva do Ácido Cítrico aplicado em painéis particulados de coco-da-baía, a partir das caracterizações físico-mecânicas destes painéis. (Capítulos I e II).
- Definir os melhores parâmetros de prensagem para a produção destes painéis, a partir das caracterizações físico-mecânicas dos painéis. (Capítulo I).
- Definir os melhores teores de ácido cítrico, a partir da avaliação de painéis produzidos. (Capítulo II)
- Propor ajustes nos parâmetros de produção para confecção de painéis que atendam aos requisitos de ao menos uma classe de painel particulado da norma ABNT NBR 14810 - 2/2013. (Capítulo II)
- Avaliar a influência da inclusão do Ácido Cítrico nos painéis sobre a resistência destes ao ataque de fungos xilófagos em laboratório. (Capítulo III)

HIPÓTESE

É possível desenvolver painéis particulados utilizando fibras de coco-da-baía e ácido cítrico como adesivo com propriedades físico-mecânicas que atendam aos requisitos da norma brasileira para painéis de partículas -ABNT NBR 14810 -2/2013.

3 REVISÃO GERAL DA LITERATURA

3.1 Painéis de madeira reconstituída.

Os painéis de madeira reconstituída são elementos de madeira como lâminas, sarrafos, partículas e fibras, obtidos a partir da madeira sólida, convertida em partes menores, e aglutinados com adesivos, sob ação de pressão e temperatura. (IWAKIRI, 2005, MATTOS et al., 2008). Por serem formados por dois ou mais materiais a nível macroscópico, são denominados compósitos. E por serem compostos por materiais de origem vegetal, podem também ser chamados de compósitos lignocelulósicos.

Estes produtos podem ser subdivididos nas classes:

- **compósitos laminados:** constituem-se de laminas e/ou sarrafos de madeira sobrepostos e/ou colados lateralmente, usualmente com adesivos termorrígidos. Nesta classe incluem-se: compensados, “*laminated veneer lumber*” (LVL), sarrafeados, entre outros.
- **compósitos de Fibras:** constituem-se de fibras de material lignocelulósico, dispersas ou alinhadas, dentro de uma matriz, aglomeradas numa prensa a altas temperatura e pressão. A matriz pode ser mineral (cimento e gesso), composta por polímeros termoplásticos ou termorrígidos ou adesivos naturais. Nesta classe estão inclusos os **painéis de fibras**, como o MDF “*Medium Density Fiberboard*”, HDF- “*Hight Density Fiberboard*” e o SDF- “*Super Density Fiberboard*”;
- **compósitos particulados:** mesma definição de compósitos de fibras, mas com a inserção de partículas na matriz. Como exemplo cita-se os **painéis particulados**, como o MDP - “*Medium Density Particleboard*”, o aglomerado e o OSB “*Oriented strand board*”.

A produção e consumo de painéis de madeira reconstituída, em especial do MDP e MDF, está em ascensão. Entre 1997 a 2008, o consumo brasileiro de painéis de madeira apresentou crescimento médio de 7,2%, este aumento deve-se exclusivamente ao acréscimo de 11,2% dos painéis de madeira reconstituída (principalmente o MDF e o MDP) (BNDES, 2010). Em 2016 o Brasil já ocupava a oitava posição no ranking dos maiores produtores mundiais (IBÁ, 2016) com produção anual de 7,5 milhões de metros cúbicos. Esta crescente demanda, justifica-se pela escassez de madeira maciça, necessidade de redução do consumo de madeira de floresta nativa (FIGUEIREDO & ROSA, 2015) e de maior aproveitamento da madeira.

A indústria brasileira de painéis de madeira reconstituída utiliza principalmente, tão somente, madeira oriunda de florestas plantadas de pinus e eucalipto. As empresas de painéis de madeira reconstituída estão majoritariamente localizadas nos estados de MG, SP, SC, PR e RS. (IBÁ, 2016). Conforme dados da Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira, para suprir esta demanda são necessários 500 mil hectares de pinus e eucalipto plantados.

O componente de maior custo na confecção de painéis aglomerados é o adesivo. A quantidade de adesivo pode variar entre 5% a 10% do peso seco das partículas, aumentando quanto menor o tamanho das partículas (IWAKIRI, 2005). As resinas mais utilizadas na confecção de MDPs são: ureia formaldeído, fenol-formaldeído, isocianato e melanina-formaldeído.

Alguns autores referem-se ao MDP como a “versão melhorada” do antigo aglomerado, o qual a partir da década de 90 passou a ser substituído pelo MDP (BIAZUS et al., 2010); (IWAKIRI, 2005); (MATTOS et al., 2008). No entanto, o termo MDP ainda é referenciado como sinônimo de aglomerado por algumas fontes bibliográficas e também na indústria (TRIANOSKI, 2010). No Brasil a norma ABNT NBR 14810-1:2013 é utilizada para padronização e controle da qualidade de painéis particulados, incluindo o MDP. Esta define painel particulado como:

“produto em forma de painel, variando de 3 mm a 50 mm de espessura, constituído por partículas de madeira aglomeradas com resinas naturais e sintéticas, termofixas, sob ação da pressão e calor. A geometria das partículas e sua homogeneidade, os tipos de adesivos, a densidade e os processos de fabricação podem ser modificados para produzir produtos adequados aos usos fins específicos. Durante o processo de fabricação podem ainda ser incorporados aditivos para prover características específicas.”

De acordo com a norma, os painéis de média densidade têm densidades entre 551 kg/m³ a 750 kg/m³. Outras normas internacionais definem como densidade ideal uma faixa entre 600 kg/m³ a 800 kg/m³ (CS 236-66, 1968) e 640 kg/m³ a 800 kg/m³ (ANSI A208.1, 1999).

A qualidade dos painéis produzidos deve ser aferida por ensaios de caracterizações físicas e mecânicas. A norma ABNT-NBR 14810 define terminologias para painéis de partículas, bem como métodos de ensaios e requisitos para comercialização de painéis deste tipo, conforme o uso final. Os painéis de partícula são classificados em seis tipos.

Tabela 1 - Tipos de painéis particulados definidos na norma NBR 14810.

Tipo	Uso
P2	Painéis não estruturais para uso interno em condições secas.
P3	Painéis não estruturais para uso em condições úmidas.
P4	Painéis estruturais para uso em condições secas.
P5	Painéis estruturais para uso em condições úmidas.
P6	Painéis estruturais para uso em condições severas de carga, ambientes secos.
P7	Painéis estruturais para uso em condições severas de carga, ambientes úmidos.

Para cada tipo, há requisitos para as propriedades relacionadas à resistência e rigidez, colagem e resistência à umidade. A norma também define limites para liberação de formaldeído gasoso de painéis produzidos com adesivos a base deste composto químico.

Com relação à matéria prima, os painéis particulados se diferenciam dos painéis de fibras, principalmente, pelo tipo de processamento do material. Enquanto que as partículas de painéis particulados são elementos de madeira ou de não-madeireiros triturados, geralmente por equipamentos como picadores de cilindro ou moinho de martelo, a matéria prima usada nos painéis de fibra tem menores dimensões, passam por desfibrilamento usualmente por processo de explosão a vapor, com o objetivo individualizar as fibras. Logo, em painéis particulados o processamento da matéria prima é essencialmente mecânico, as partículas apresentam maior uniformidade de dimensões e dependendo da granulometria as partículas são classificadas como, “flake” para a produção de “flakeboards”, “wafer” para “waferboards”, “strand” para “Oriented Strand Board” ou cavacos para MDP.

Diante disto, este trabalho utiliza o termo “fibra” referindo-se ao material da casca de coco-da-baía utilizado, pois trata-se de estrutura alongada de secção transversal arredondada, mas na verdade, os compósitos produzidos com estas fibras assemelham mais à painéis de partículas, do que a painéis de fibra. A razão disto é que as fibras de coco-da-baía passaram apenas por processamento mecânico para sua separação e possuem maiores espessuras e comprimentos do que a matéria prima usada na produção de painéis de fibras.

3.2 Coco-da-baía

O cultivo de coco-da-baía foi introduzido no Brasil na década de 50, a partir de exemplares originários da ilha de Cabo Verde. Inicialmente cultivada no Estado da Bahia, disseminou-se para as demais regiões litorâneas de clima tropical, principalmente norte e nordeste, e posteriormente espalhou-se por quase todos os estados brasileiros (MARTINS & JÚNIOR, 2014) (Figura 1). Em 2012, o Brasil já era o maior produtor de coco-da-baía das américas e o quarto maior do mundo (FAO, 2015).

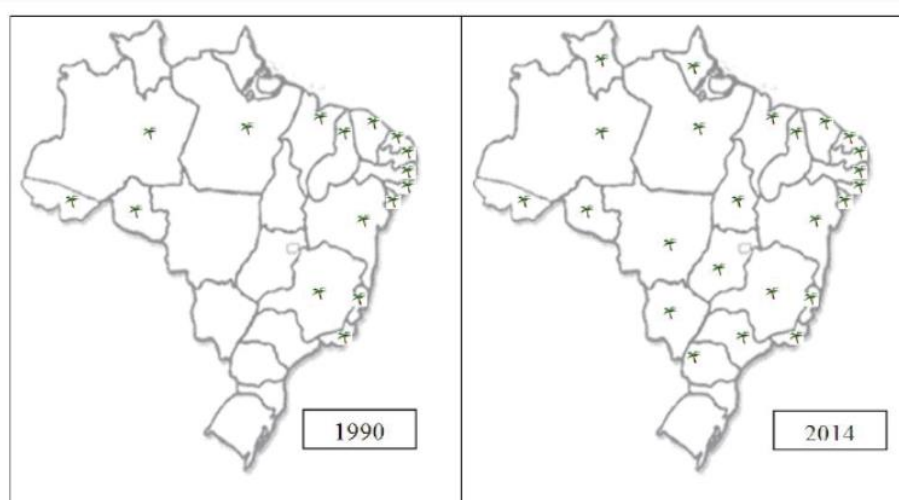


Figura 1- Avanço do cultivo de coco-da-baía nos estados brasileiros de 1990 a 2014.

(Fonte: Martins & Junior, 2014)

Segundo o IBGE, em 2016 a produção brasileira de coco-da-baía foi de 1,7 bilhões de frutos. Considerando que a massa de um coco verde é de aproximadamente 1,5kg (BENASSI et al., 2007), estima-se uma produção anual de 2,6 milhões de toneladas.

O maior aproveitamento do fruto está na sua água e na polpa composta por albúmen líquido e sólido (Figura 2), o que representa cerca de 25% da massa total (CORRADINI et al., 2009). Desta forma, 75% da massa do fruto é composta de material rico em fibras (epicarpo + mesocarpo + endocarpo), o que representa potencial produtivo de cerca de 2,2 milhões de toneladas. De acordo com Corradini et al. (2009) estas fibras não são aproveitadas pela indústria devido ao baixo conhecimento sobre suas propriedades, sendo descartados em lixões e aterros sanitários.

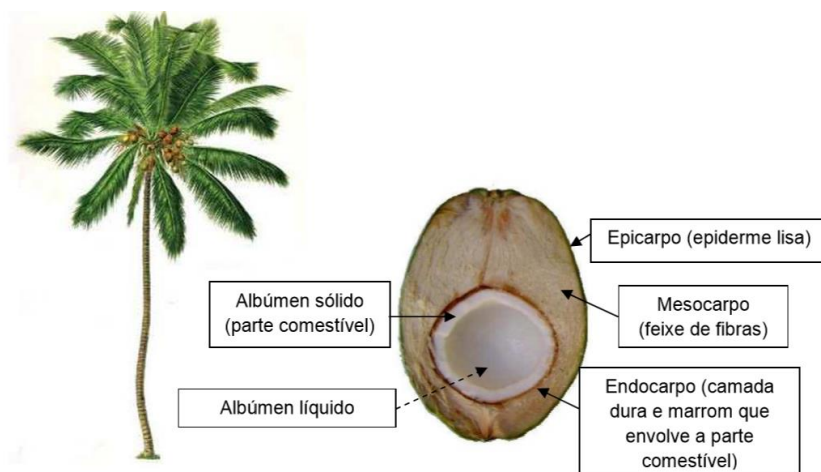


Figura 2 - Corte longitudinal do coco verde e as partes do fruto.

Fonte: ciclodococo.files.wordpress.com apud Benassi (2006).

As fibras de coco da baía são extraídas do mesocarpo do fruto, ou casca. Para o preparo da fibra pode ser utilizada a máquina desintegradora/ trituradora de forragem. A casca é cortada em pedaços, passa por desfibramento, e as fibras longas são secadas ao sol até atingirem teor de umidade de 15 a 20%. (CARRIJO et al. 2002).

A composição química da fibra da casca de coco da baía varia conforme a região de cultivo, tipo de solo, época do ano e quantidade de chuva. As propriedades físico-mecânicas das fibras também variam em função da fonte de matéria prima e tipo de processamento (CARRIJO et al. 2002), conforme demonstrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química das fibras da casca do coco da baía.

Referência	Lignina (%)	Celulose (%)	Hemicelulose, extrat. e cinzas (%)
Corradini et al. (2009)	37,2 a 43,9	31,5 a 37,4	27 a 32
Nogueira et al., (1998) apud Carrijo, (2002).	35 a 45	23 a 43	3 a 12*
Bismark et al., (2001) apud Corradini et al., (2009)	40 a 45	32 a 43	0,15 a 0,25*
Panyakaew & Fotios, (2011).	36,7	67,63**	-----

*Valores referentes apenas à hemicelulose. ** Valores referentes à holocelulose

De acordo com a Tabela 2, as fibras da casca de coco-da-baía têm alto teor de lignina, bem acima do descrito para madeiras (15% e 35%), e também de outros produtos florestais não madeireiros (TAJUDDIN et al., 2016).

A fibra de coco-da-baía, assim como outras fibras lignocelulósicas, estão agrupadas em feixes ligados por material cimentante, formado por pectinas e ligninas (Figura 3). A superfície das fibras contém ceras e resíduos de ligninas e outros resíduos de material cimentante, tornando-a rugosa. As cadeias de celulose estão dispostas mais internamente envoltas pela zona amorfa composta de hemiceluloses, ligninas e pectinas.

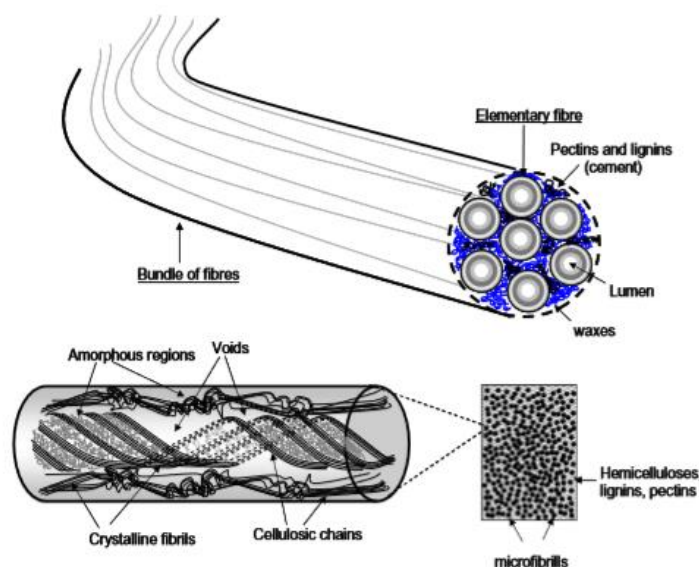


Figura 3 -Esquema de estrutura de fibra vegetal. Fonte: Bessadok et al., (2009b).

3.3 Adesivos bioderivados

O termo adesivo bioderivado refere-se aos materiais de origem natural, não mineral, que podem ser utilizados após simples modificações na sua composição química, com performance semelhante aos adesivos sintéticos (PIZZI, 2006).

O interesse no desenvolvimento de adesivos bioderivados relaciona-se à crescente e atual conscientização da sociedade sobre questões referentes à conservação do meio ambiente. Por influência desta preocupação, o setor governamental vem regulando e restringindo o uso de adesivos sintéticos, e o setor privado criando certificações ambientais para produtos derivados de madeira que visem a redução do uso de adesivos sintéticos com algum nível de toxicidade.

Entre os fatores mais prejudiciais ao meio ambiente no uso e produção de adesivos sintéticos estão a emissão de gases tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana, e a origem de fontes não renováveis e o descarte inadequado. Visando a substituição de adesivos sintéticos, especialmente do formaldeído, diversos adesivos bioderivados estão em fase de pesquisa,

desenvolvimento e alguns já são aplicados industrialmente. Pizzi (2006) descreve os principais adesivos bioderivado pesquisados:

- Adesivos a base de tanino: os mais comuns são os taninos hidrolisados e taninos condensados. Estes últimos são aplicados industrialmente e constituem cerca de 90% de todo tanino comercializado mundialmente. Os taninos têm ampla distribuição na natureza, especialmente em cascas de árvores de espécies dos gêneros *Acacia*, *Tsuga*, *Schinopsis*, *Rhus*, *Pinnus*, de onde são extraídos e fabricados a nível industrial. Podem ser usados em formulações com formaldeído (tanino-formaldeído) no entanto, ainda ocorre a emissão de formaldeído. Visando a redução destas emissões, pode-se adicionar catalisadores endurecedores ao tanino a exemplo da hexamina. Outra alternativa é a autocondensação do tanino por meio do uso de substrato lignocelulósico.
- Adesivos a base de lignina: obtida como subproduto da subpolpação da matéria prima para produção de celulose, de baixo custo. Seu uso como agente ligante vem sendo extensivamente estudado, no entanto a lignina apresenta baixa reatividade com o formaldeído e outros aldeídos. Pode ser adicionada em pequenas proporções a outro adesivo sintético, o que reduz os custos de produção ou em substituição total ao adesivo. Apesar da grande quantidade de estudos, este sistema de colagem ainda não é aplicável a nível industrial devido à baixa reatividade de lignina que acarreta em altas temperaturas e longos tempos de prensagem, gerando maior corrosão das prensas. A adição de enzimas pode aumentar a reatividade da lignina, mas o alto tempo necessário para a reação também gera altos tempos de prensagem. De acordo com o autor, o uso de lignina pré-metilada misturada a pequenas quantidades de fenol formaldeído e PMDI (4,4'-difênol metano diisocianato) apresenta resultados promissores.
- Adesivos a base de proteínas: As formulações mais comuns são a base de soja ou de proteína animal (ossos e sangue). Este último não é novidade, sendo usado industrialmente em alguns tipos de laminados. Pesquisas com adesivos a base de soja, são relativamente recentes e obtiveram resultados animadores.
- Adesivos a base de carboidratos: Usados como adesivos sob a forma de polissacarídeos, gomas, açúcares monoméricos e oligômeros, podem ser aplicados de três maneiras (1) como modificadores de fenol formaldeído e ureia formaldeído, (2) formando compostos de degradação, os quais podem ser usados como “*buiding blocks*”, (3) aplicados diretamente como adesivos

De acordo com literatura consultada, a maioria trabalhos com aplicação de adesivos bioderivados, livres de formaldeído limitam-se ao campo experimental, por questões relacionadas principalmente ao alto custo de produção, seja pelo o uso de insumos caros, processos trabalhosos, ou temperaturas e tempos de prensagem muito altos. Um exemplo típico é a aplicação da lignina como agente ligante em compósitos. Para a colagem é necessário a ativação da lignina por meio de altas temperaturas e tempos de prensagem longos. Alguns estudos propõem a aplicação da enzima lacase como catalisadora da reação, no entanto estas enzimas apresentam preços elevados. Desta forma, quanto mais simples, abundante, barata e eficiente a tecnologia, maior a sua aplicação na indústria.

3.4 Sistema de adesão “*Self-bonding*”

O sistema de adesão “self-bonding” ou auto adesão, baseia-se na colagem de partículas, fibras ou peças de materiais lignocelulósicos, sem o uso de adesivos (“*binderless*”). Pelo fato de não utilizar aditivos tóxicos ou poluentes, pode-se inferir que o método é menos impactante do ponto de vista ambiental. É fundamental que a prensagem seja feita à altas temperaturas e pressões, que acarretam em reações químicas e mecânicas, formando ligações entre os biopolímeros, celulose, hemicelulose e, especialmente a lignina. A alta temperatura torna fluida a lignina e a pressão aproxima as partículas, proporcionando a fusão irreversível dos componentes lignocelulósicos (HASHIM et al., 2012). Este mecanismo de adesão contribui para a colagem de painéis com ácido cítrico, uma vez que as prensagens são feitas a temperaturas altas o suficientemente para a lignina entrar em estado vítreo.

A ausência de adesivo confere ao método maior sustentabilidade ambiental, devido à baixa emissão de CO₂, baixo gasto energético, uso somente de matérias primas de fontes renováveis e ausência de danos à saúde humana provocados pelo formaldeído de outras resinas termofixas. Além disto, os painéis produzidos devem ser biodegradáveis e sua produção ter baixos custos. Entre as desvantagens estão: alta variabilidade da qualidade dos painéis que são muito sensíveis às condições ambientais e de prensagem, baixa resistência à umidade e ao fogo, baixa durabilidade. (SREEKUMAR, 2008)

Pesquisas na área foram iniciadas na década de 80 por Mobarak et al. (1982) e apesar da grande quantidade de trabalhos publicados sobre o tema, o mecanismo de auto adesão não está bem elucidado. Entre as explicações propostas estão: formação de ligação furfural-lignina

(SUZUKI et al. 1998), reação de condensação da lignina, (OKUDA et al. 2006), auto polimerização da composto furfural (YAN et al. 1996) e amolecimento da lignina até o estado vítreo, em altas temperaturas. Quintana et al. (2009) demonstraram que possivelmente, todos estes mecanismos influenciam em conjunto o processo de auto adesão, a relação entre eles depende da composição de partículas e do método de prensagem empregado (ZHANG et al. 2015).

De acordo com a literatura, entre os parâmetros de produção para painéis “*binderless*”, a temperatura é o fator mais importante durante prensagem (WIDYORINI et al., 2005), exercendo alta influência sobre as propriedades físico-mecânicas. A fluidez da lignina nos painéis aumenta quanto mais alta a temperatura, melhorando a distribuição da lignina e a ligação interna entre as partículas (ZHOU et al., 2010).

As temperaturas de prensagem, no geral, são superiores àquelas aplicadas na produção de painéis com adesivos a base de formaldeído que, de acordo Iwakiri (2005), variam entre 135 a 200°C para ureia-formaldeído e entre 130 a 150°C para fenol-formaldeído. Conforme indicam Okuda & Sato (2004), as temperaturas e tempos de prensagem mais recomendados para painéis estão em torno de 180°C, por 10 minutos. Certamente, estes valores variam de acordo com a composição de partículas do painel, mas devem ser superior ou igual a 180°C, faixa de temperatura em que se inicia o escoamento da lignina, proporcionando maior distribuição da molécula ao longo do painel (ZHOU et al. 2010). Apesar disto, as temperaturas não devem passar 280°C, faixa em que a perda de massa da lignina atinge 10%. Temperaturas muito altas, geram painéis de menor resistência mecânica devido à degradação do núcleo aromático da lignina.

Durante a prensagem, as hemiceluloses são os primeiros biopolímeros afetados (ESTEVES & PEREIRA, 2009). A degradação térmica da hemicelulose confere à madeira baixa higroscopicidade, o que pode ser facilmente identificada ao submeter amostras de madeira tratada e não tratada termicamente às mesmas condições de umidade. As amostras tratadas atingem um teor de equilíbrio menor do que as não tratadas, evidenciando a perda de higroscopicidade. Essa característica, portanto, impede a absorção de grande quantidade de água do meio, conferindo-lhe maior estabilidade dimensional (BORGES & QUIRINO, 2004).

As regiões amorfas da celulose são mais susceptíveis à degradação térmica e, provavelmente, estas regiões possuem propriedades térmicas similares às hexoses presentes nas hemiceluloses. A celulose cristalina é degradada sob temperaturas que variam entre 300 e 340 °C

(KIM et al. 2001). A maior estabilidade da celulose em relação às hemiceluloses pode ser atribuída à sua alta ordenação na estrutura cristalina e à presença de microfibrilas, que protegem a cadeia contra o ataque de ácidos durante a pirólise (SILVA, 2012).

O tempo de prensagem deve ser suficiente para que a transmissão do calor ao longo de todo o painel, contribuindo para maior distribuição da lignina em estado fluido, conseqüentemente tempos de prensagem mais altos geram maior ligação interna, maior resistência e menor absorção de água do painel

A pressão de prensagem e a densidade do painel são dois parâmetros diretamente relacionados, o aumento da densidade implica na aplicação de maior pressão durante a prensagem. Quanto maior a densidade, maior a aproximação das partículas, resultando em maior ligação interna e resistência mecânica (MOBARAK et al. 1982). Recomenda-se que as densidades de painéis “*binderless*” estejam situadas entre 0,8 a 1 g/cm³ (TAJUDDIN et al. 2016).

O tamanho e formato das partículas têm mais influência sobre as propriedades mecânicas dos painéis do que a resistência das partículas individualmente. Partículas menores têm maior superfície de contato, gerando painéis mais homogêneos com: maior resistência mecânica, melhor ligação interna e estabilidade dimensional, menos defeitos e melhor acabamento (TAJUDDIN et al. 2016). No entanto, a produção de painéis com finos (pó) necessita de maior gasto energético e implicam em maiores dificuldades de manuseio (OKUDA & SATO, 2004).

O formato das partículas também influencia as propriedades dos painéis. Quanto maior a esbeltez, maior a superfície de contato. Painéis “*binderless*” produzidos com fibras ao invés de partículas tendem a apresentar melhor ligação interna e resistência mecânica pois as fibras apresentam rígidas estruturas vasculares. (TAJUDDIN et al. 2016).

Para a confecção de painéis particulados ou de fibras sem uso de adesivos, pode-se utilizar matéria prima de origem madeireira ou não madeireira. A composição química destes materiais difere entre si, assim como os pré-tratamentos e parâmetros necessários para a produção de painéis. Para ambos, o processo de moagem do material e granulometria influenciam nas características tecnológicas do produto (ZHANG et al. 2015).

Os materiais de origem madeireira são compostos majoritariamente por celulose e lignina, com baixo teor de hemicelulose (Tabela 3), esta última é hidrofílica, por isso, em geral,

compósitos produzidos com partículas de madeira são mais resistentes à absorção de água do que de origem não madeireira (YE et al. 2007 apud ZHANG et al. 2015). Contudo, o baixo teor de hemicelulose reduz a adesão entre as partículas. (ZHANG et al. 2015).

Tabela 3 - Composição química geral de madeiras e de PFNM.

Componentes	Madeira	Não-madeireiros
Celulose	40 – 45%	31-71%
Hemicelulose	20%	8 – 67%
Lignina	15-35%	Até 45%
Outros constituintes	Até 10%	Até 10%

Fonte: Tajuddin et al. (2016) e Winandy e Rowell (2005) apud Figueroa & Moraes (2009).

Os trabalhos publicados com uso de partículas de madeira geralmente utilizam espécies de baixa densidade, por exemplo pinus, seringueira, abeto, álamo. Na maioria das vezes é necessário a realização de pré-tratamentos para melhorar a qualidade da colagem, que podem ser químicos, por explosão de vapor, ativação da superfície, entre outros (ZHANG et al. 2015).

O uso de partículas de origem não madeireira justifica-se ambientalmente pela escassez de madeira em algumas regiões, alta disponibilidade de deste material, principalmente sob a forma de resíduos de processos agroindustriais. Pelas razões citadas acima, estes materiais têm baixos preços. (ZHANG et al. 2015). Devido à grande quantidade de hemicelulose em não madeireiros, painéis produzidos com estes materiais tendem a absorver mais água, mas melhor ligação interna entre as partículas.

Há grande quantidade de trabalhos publicados com o uso de não madeireiros em painéis particulados “*binderless*” os mais comuns utilizam como matéria prima bagaço de cana, cocoda-baía e palha de trigo, palha de arroz, juta, dendê, vinagreira (*Hibiscus cannabinus*) sisal e fibras da bananeira (TAJUDDIN et al., 2016). Podem ser aplicados pré-tratamentos às partículas, sendo os mais comuns com e enzima lacase, reagente fenton e explosão de vapor.

Alguns pré-tratamentos químicos ou mecânicos podem ser aplicados às fibras/partículas antes da prensagem, e têm por objetivo ativar as moléculas de lignina para melhorar a adesão entre as fibras, o que pode reduzir o tempo e a temperatura de prensagem e melhorar as propriedades do painel. Os tratamentos mais conhecidos são a explosão de vapor e aplicação de enzimas, como a lacase que causam moderada degradação das fibras ou partículas.

O tratamento de fibras com ácidos, especialmente o ácido cítrico, conforme será descrito no item 3.6, altera quimicamente a superfície das fibras, inserindo sítios reativos tanto na lignina quanto na celulose, o que pode estar relacionado à adesão e formação de painéis após a prensagem a quente.

3.5 Ácido cítrico.

O ácido cítrico (AC), fórmula ($C_6H_8O_7$) (Figura 4), ou citrato de hidrogênio, tem nomenclatura oficial IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) de 3-carboxi – 3- Hidroxi pentanodióico ácido. É um ácido orgânico fraco, encontrado na maioria das frutas, sobretudo os citrinos, como limão e laranja. Pertence ao grupo dos ácidos policarboxílicos, por conter 3 carboxilas (- COOH), grupos funcionais que dão características de ácido à molécula.

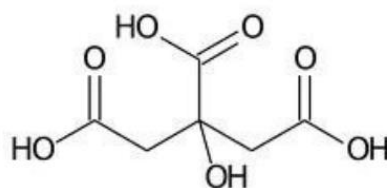


Figura 4 - Fórmula do ácido cítrico.

É comercializado como um sólido branco e cristalino, na forma anidra (com desidratação de grupos ácidos carboxílicos) ou sob a forma monohidratada, com acidez de (pK_a) de $pK_{a1}=3,15$, $pK_{a2}=4,77$ $pK_{a3}=6,40$ e massa molar de 192,123g/mol. A temperatura de decomposição do AC é de 175°C, quando aquecido acima desta, se decompõe produzindo dióxido de carbono e água. A solubilidade em água é de 133g/ 100ml (20°C). (APLICAÇÕES, 2014)

Tem propriedades acidulante, palatabilidade, atoxicidade, facilidade de assimilação pelo organismo humano, capacidade de tamponamento e sequestro de íons, por isso é amplamente aplicado na indústria, principalmente como acidulante e conservante na indústria alimentícia. O AC é atóxico, não inflamável e biodegradável. (APLICAÇÕES, 2014)

Na indústria de plásticos, ésteres de AC são aplicados como agentes plastificantes não tóxicos em embalagem de alimentos, conferindo aos plásticos duros maior flexibilidade e durabilidade. (APLICAÇÕES, 2014). Na área de produtos florestais, comprovou-se as propriedades reticulantes do AC e outros ácidos policarboxílicos em materiais lignocelulósicos

como madeiras e celulose para papel (VUKUSIC et al. 2006; WELCH & ANDREWS, 1988; YANG et al. 1996). O processo de reticulação ocorre pela formação ligações entre as cadeias poliméricas, sejam da lignina ou da celulose. Como resultado têm-se a formação de polímeros termorrígidos, formados por moléculas maiores, o que confere ao material reticulado rigidez, dureza e baixa afinidade com a água. Um exemplo conhecido de reticulação é a vulcanização da borracha. A colagem de madeiras e painéis particulados com resinas fenólicas, ureicas e melamínicas também ocorre por reticulação (Mano & Mendes, 1999).

Devido às propriedades quelantes do íon citrato, do AC, há diversas pesquisas com a aplicação no tratamento de fibras naturais, serragem e carvão, com o objetivo de aumentar a capacidade de adsorção de metais e corantes em efluentes industriais. (SILVA, 2015; ZHU et al. 2007; RODRIGUES et al., 2006; SAJAB et al., 2011)

Estes tratamentos são realizados mediante imersão do material em AC diluído em água e posterior secagem em estufa a temperaturas entre 50° e 120°C, por períodos que variam entre 4 a 24 horas. Baseiam-se na adição dos grupos carboxilas na celulose, que funcionam como sítios adsorptivos. A inclusão destes grupos ocorre por meio da ligação entre o AC e a celulose, por reações de esterificação. (SILVA & FERNANDES, 2010; SILVA, 2015; ZHU et al. 2007; RODRIGUES et al., 2006; SAJAB et al., 2011). De acordo com Zhu et al. (2007), tanto a lignina quanto a celulose podem ser modificadas pelo AC.

Em tratamentos de materiais lignocelulósicos, geralmente utiliza-se ácidos sob a forma anidra, pois com o ácido não desidratado há produção de grande quantidade de água durante a reação, dificultando a obtenção de estruturas com maior massa molar. Na forma anidra, ocorre pouca liberação de água de condensação durante a síntese polimérica, ocasionando em menor tempo de reação (D´ALMEIDA, 2007).

3.5.1 Aplicações do ácido cítrico em painéis particulados.

A partir de 2012 foram publicadas pesquisas com o uso de AC como adesivo natural em painéis particulados. Conceitualmente o uso do ácido cítrico pode ser descrito de duas formas:

- Como um adesivo, uma vez que promove a ligação entre as partículas por poliesterificação;

- Como um pré-tratamento das partículas/fibras que funciona como catalisador no mecanismo de adesão “*self-bonding*”.

A primeira publicação com o uso de AC em painéis particulados foi feita por Umemura et al. (2012), avaliaram o efeito da adição do ácido sobre as propriedades físico-mecânicas de painéis de finos (pó) de *Acacia mangium* prensados a 200°C, 4 MPa, por 10 min. O processo de confecção destes painéis em laboratório é similar à confecção de painéis com adesivos sintéticos trata-se da aplicação da solução de AC sobre as partículas, que posteriormente são secadas em estufa e depois prensadas a altas temperaturas, sem qualquer outro aditivo. Os painéis produzidos resistiram ao teste em imersão de água fervente e a adição de AC influenciou positivamente sobre a estabilidade dimensional.

Posteriormente, investigou-se o uso de ácido cítrico em painéis particulados de madeiras de coníferas (UMEMURA et al., 2013a, 2013b) e de bagaço de cana (LIAO et al. 2016). Nestes trabalhos utilizou-se partículas ao invés de finos. Adicionou-se também a sacarose com o objetivo de aumentar a disponibilidade de grupos hidroxilas na formação de ligações éster.

Com adição de sacarose, os valores de módulo de ruptura (MOR) e de módulo de elasticidade (MOE), aumentaram em 88% e 33%, respectivamente, sendo a melhor proporção ácido cítrico/sacarose de 25/75, com 30% de solução. Para este tratamento os valores de MOR, MOE, TP, IE estavam dentro dos padrões aceitáveis da norma JIS A 5908 (“*Japanese Industrial Standards – Particleboards*”). O resultado de tração perpendicular indica que o sistema de adesão teve ótima performance. No entanto nenhuma dos estudos encontrados considerou que a adição de sacarose pode reduzir a durabilidade do material, devido ao aumento da susceptibilidade ao ataque de organismos xilófagos.

Umemura et al. (2015b) avaliaram a influência da densidade e temperatura de prensagem sobre painéis particulados de coníferas, sob a mesma formulação (25/15) e concentração de solução adesiva (30%). Os painéis confeccionados com densidade de 0,8g/cm³, 200°C, por 10 min, apresentaram os melhores resultados, todos dentro dos requisitos da norma JIS A 5908 para I, TP, MOR e MOE.

Painéis particulados produzidos com bagaço de cana, com densidade de 0,4 g/cm², com 15% da solução de adesivo também atingiram os requisitos da norma LY/T 1718-2007 (“*Standart Press of China – Low density fiberboards*”) (LIAO et al., 2016)

Widyorini et al. (2016) produziram painéis particulados de teca, com concentração dos aditivos de 10%, AC/Sacarose. Os melhores resultados foram obtidos a prensagem de 200°C, por 10 min, com proporção de ácido cítrico/sacarose de 100/0. Os valores encontrados para propriedades físicas e mecânicas foram, IE- 3%, AA- 18%, MOR- 12,3 MPa, MOE -3800 MPa, e TP- 0,37 MPa.

3.6 Susceptibilidade ao ataque de fungos de painéis particulados.

Compósitos lignocelulósicos, assim como a madeira, estão sujeitos ao processo de degradação biológica, principalmente em regiões tropicais, sendo este um fator importante a se considerar na determinação de sua utilização. A deterioração ocasionada por fungos pode ocorrer de diferentes formas e intensidades, variando desde manchas até a decomposição total do material. Alguns fungos atacam todos os componentes da madeira enquanto outros são mais específicos, degradando seletivamente a lignina, por exemplo. Para todos os casos, o mecanismo de degradação consiste na quebra da estrutura molecular, por meio da liberação de enzimas que degradam a parede celular (ALVES & MENDES, 2002).

De acordo com Levy (1979), os fungos de madeira mais comuns são divididos em cinco grupos: podridão parda, podridão branca, podridão mole, manchadores e emboloradores. Apenas os três primeiros causam perda da resistência da madeira, sendo considerados fungos apodrecedores.

Os fungos de podridão branca pertencem à classe dos basidiomicetos e ascomicetos, sendo as principais espécies: *Polyporus fumosus*, *Trametes versicolor* e *Polyporus sanguineus* (OLIVEIRA et al., 1986). As hifas desses fungos colonizam o lúmen das células, liberando enzimas que inicialmente causam a formação de fendas na parede celular, que aumentam e se fundem até a completa erosão da parede, gerando a progressiva perda de massa e de propriedades mecânicas do material (MENDES & ALVES, 1988; CLAUSEN, 2010). Geralmente decompõem, simultaneamente a celulose, hemicelulose e a lignina (OLIVEIRA et al., 1986). Alguns trabalhos, no entanto, sugerem que apesar destes fungos degradarem todos os constituintes da parede celular, ainda apresentam preferência pela deslignificação (BLANCHETTE, 1984), Costa et al. (2011) verificou maior seletividade da espécie *T. Versicolor* para a lignina para Marupá (*Simarouba amara*) e Andiroba (*Carapa guianensis*).

Nos estágios iniciais de degradação por estes fungos, a holocelulose presente no material adquire coloração esbranquiçada delimitada por traços mais escuros, o visualmente que caracteriza este tipo de fungo (ALVES & MENDES, 2002). Ao contrário dos fungos de podridão parda, os fungos de podridão branca, geralmente deterioram em maior grau madeiras de folhosas, em comparação com coníferas (CURLING et al. 2000). Fungos de podridão branca deterioram em maior grau madeiras de folhosas, angiospermas.

Os fungos de podridão parda, assim como os fungos de podridão branca, pertencem a classe dos Basidiomicetos e degradam a parede celular a partir do lúmen. Omo exemplo pode-se citar as espécies: *Postia placenta*, *Neolentinus lepideus* e *Gloeophyllum trabeum* (OLIVEIRA et al.,1986). Degradam seletivamente a celulose e as hemiceluloses, deixando a lignina (de coloração escura) praticamente ileso o que confere à madeira um aspecto marrom-escuro (MENDES & ALVES, 2002; CLAUSEN, 2010). O mecanismo de degradação é semelhante aos dos fungos de podridão branca, ocasionando colapso da parede celular e, devido a isto, grande perda de resistência do material que adquire consistência quebradiça. (MENDES & ALVES, 2002). Estes fungos são encontrados mais em madeiras macias de coníferas. Estas possuem mais lignina entre 25% a 35% se comparadas às folhosas que têm 18% a 25% de lignina. Além disso, o monômero da lignina predominantemente em coníferas (coniferil álcool) e os metabólitos secundários difere da madeira rígida de folhosas. (CARLILE & WATKINSON, 1996).

A avaliação da resistência ao ataque de fungos, pode ser realizada em laboratório por meio de ensaios de apodrecimento acelerado com fungos apodrecedores, principalmente com fungos de podridão branca e parda. Após a inoculação e crescimento dos fungos no material de interesse, em ambiente controlado e propício ao desenvolvimento de organismos xilófagos, quantifica-se a perda de massa e a perda de resistência do material ensaiado. A partir disto, o material pode ser classificado como “altamente resistente” até “não resistente”. A avaliação por perda de peso é o método mais utilizado, devido à maior facilidade (ALVES & MENDES, 2002).

4 CAPÍTULO I: Estudo exploratório para determinação dos parâmetros para produção de painéis de fibras coco-da-baía e ácido cítrico como adesivo.

4.1 INTRODUÇÃO

A tecnologia para produção de painéis particulados com ácido cítrico (AC) é recente, baseia-se no fato do AC ser um agente de reticulação em meio a polímeros de lignina e celulose (UMEMURA et al. 2012). Em geral, os painéis particulados produzidos com AC apresentam tempos e temperaturas de prensagem inferiores a painéis “*binderless*” (sem o uso de adesivo) o que sugere o potencial de uso do AC como adesivo bioderivado

O uso de partículas e fibras na produção de painéis também deve seguir essa lógica de baixos preços, alta disponibilidade e viabilidade técnica. Assim, os resíduos agroindustriais lignocelulósicos apresentam grande potencial de aproveitamento em painéis, sendo a casca de coco-da-baía um bom exemplo.

Acerca da viabilidade técnica na produção de painéis, esta é aferida pela caracterização do compósito e comparação dos resultados com os requisitos da norma ABNT NBR 14810-2 (2013), referente a painéis de partículas. Diversos fatores influenciam a qualidade do painel, tais como: qualidade do material, tamanho e formato das partículas, tempo e temperaturas de prensagem, tipo de adesivo empregado, densidade, entre outros. No desenvolvimento de novas composições de painéis particulados, são necessários estudos que visem conhecer a influência destes parâmetros sobre as propriedades físicas e mecânicas e propor parâmetros que gerem materiais de melhor qualidade. Dentre estas combinações, a densidade, a geometria e tamanho das partículas e os parâmetros de prensagem são de grande importância.

A densidade tem alta influência sobre as propriedades físicas e mecânicas. O aumento da densidade gera acréscimo na resistência mecânica, mas reduz a estabilidade dimensional no ensaio de inchamento em espessura. Isso acontece porque em painéis com maiores densidades gera-se maior tensão de compressão, que é liberada em contato com a umidade nos ensaios de imersão em água. (ALBUQUERQUE, 2002; MELO & DEL MENEZZI, 2010) Segundo Albuquerque (2002), o aumento da densidade também gera maior ligação interna entre as partículas e menor absorção de água pela existência de menos espaços vazios. Contudo, estas correlações são influenciáveis também pela qualidade da colagem, que por sua vez é influenciável pelo adesivo.

A geometria das partículas e fibras pode ser quantificada pela razão de esbeltez, definida pela proporção comprimento/espessura. Quanto mais alongadas, maior a razão de esbeltez das partículas e fibras, que tendem a gerar painéis com maior resistência e rigidez. Painéis confeccionados com partículas muito finas, ou de baixo diâmetro, tendem a ter boa colagem e boa resistência à umidade, devido à maior aproximação entre elas (ALBUQUERQUE, 2002; IWAKIRI, 2005). Contudo, se muito finas, estas partículas podem sofrer degradação térmica durante a prensagem. Também, o uso de partículas muito finas ou pequenas, com maior área superficial, necessita de uso de mais adesivo.

O tempo e a temperatura de prensagem devem ser suficientes para que ocorra a cura da resina. Quanto mais altos a temperatura e tempo de prensagem, maior o gasto energético. Matrizes adesivas que exijam altas temperaturas podem levar a degradação térmica das fibras ou partículas, comprometendo as propriedades mecânicas dos painéis.

Para as fibras de coco-da-baía, a degradação térmica ocorre em uma faixa de temperatura de 200°C a 550°C, até 120°C a perda de massa é decorrente da evaporação da água, sendo que a temperatura de início de degradação situa-se na faixa entre 185°C a 200°C. (CORRADINI et al. 2009).

Em painéis particulados com ácido cítrico a temperatura de prensagem exerce influência significativa sobre as propriedades físicas mecânicas. O estudo de Umemura et al (2015) utilizou a densidade de 0,8 g/cm³, para analisar a influência da temperatura de prensagem em painéis prensados a 140°C, 160°C, 180°C, 200°C 220°C e 240°C; por 10 minutos. O estudo concluiu que entre 140°C a 180°C ocorre aumento significativo nas propriedades mecânicas referentes a módulo de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE). A partir de 180°C as propriedades mecânicas se mantêm constantes. Para tração perpendicular (TP), a temperatura máxima deve ser 200°C, isso ocorreu porque a altas temperaturas são gerados componentes voláteis que interferem na colagem (UMEMURA et al. 2015). COM relação à inchamento em espessura (IE) e absorção de água (AA), também houve melhorias significativas quanto maior a temperatura, até o limite de 200°C. Portanto, nesta composição de painéis os autores recomendaram a prensagem a 200°C por 10 minutos e densidade de 0,8 g/cm².

Cabe ressaltar que estes parâmetros recomendados variam conforme a composição dos painéis. Ao se alterar o tipo de partículas, quantidade de adesivo, proporção de AC em relação à sacarose provavelmente haverá alterações nas temperaturas de prensagem e densidades consideradas ótimas. Apesar disso, os primeiros trabalhos com uso de AC em painéis

particulados apresentam importantes contribuições a serem consideradas em estudos posteriores.

Considerando o exposto, este capítulo tem como principais objetivos:

- Avaliar a capacidade adesiva do Ácido Cítrico aplicado em painéis particulados de coco-da-baía, a partir da caracterizações físico-mecânicas destes painéis.
- Definir os melhores parâmetros de prensagem para a produção destes painéis, a partir de suas caracterizações físico-mecânicas.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Processamento e análise térmica das partículas.

As fibras do epicarpo do coco-da-baía foram fornecidas pela empresa Coquim, localizada no estado de São Paulo. O material foi triturado em moinho de martelo (Figura 5), passando por uma primeira peneira acoplada ao próprio moinho. Não houve outra classificação das fibras em peneiras devido à baixa espessura do material, o que impossibilitou a seleção de partículas de diferentes tamanhos em peneiras finas.



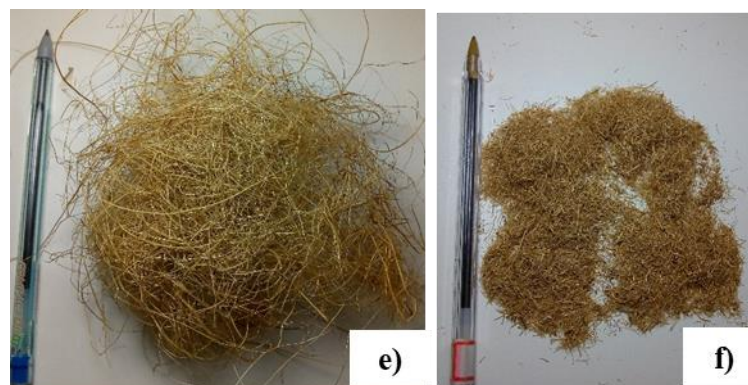


Figura 5 – Equipamento utilizado para triturar as fibras de coco-da-baía. Moinho de martelo (a), peneira acoplada ao triturador (b), parte interna do triturador (c). Material antes (a) e depois (b) do processamento em moinho de martelo e com peneira de 4mm acoplada.

Para avaliação das temperaturas de prensagem, foi feita análise termogravimétrica da fibra não tratada. Monitorou-se a variação da massa em função da temperatura e do tempo em um ambiente controlado. A curva termogravimétrica (TG) e a derivada primeira desta curva (DTG) expressam graficamente esta variação e são utilizadas para determinar as temperaturas de degradação dos biopolímeros (lignina, celulose e hemicelulose). Este ensaio indicou a temperatura máxima, na qual as fibras não apresentariam significativa degradação térmica.

As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UnB, em equipamento termogravimétrico (DTG-60H), com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, de 25°C a 800°C , utilizando um fluxo de nitrogênio de $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2.2 Preparação da mistura

O AC em pó foi comprado em sites de fornecedores de produtos alimentícios e de laboratório, com grau de pureza de 99,5%. A preparação da mistura foi feita diluindo-se AC em água a temperatura ambiente ($\approx 28^{\circ}\text{C}$), na proporção 1:1 (Figura 7 a e b). A viscosidade da solução foi medida em viscosímetro rotacional *Brookfield LV-DV-I prime*, para pequenas amostras, spindle 18, velocidade de 100 rotações por minuto. Também foi mensurado pH da solução água/AC com papel indicador especial de pH 0 – 14. Conforme estas especificações, a mistura AC/água apresentou viscosidade de 7,35 Cp e pH 1.

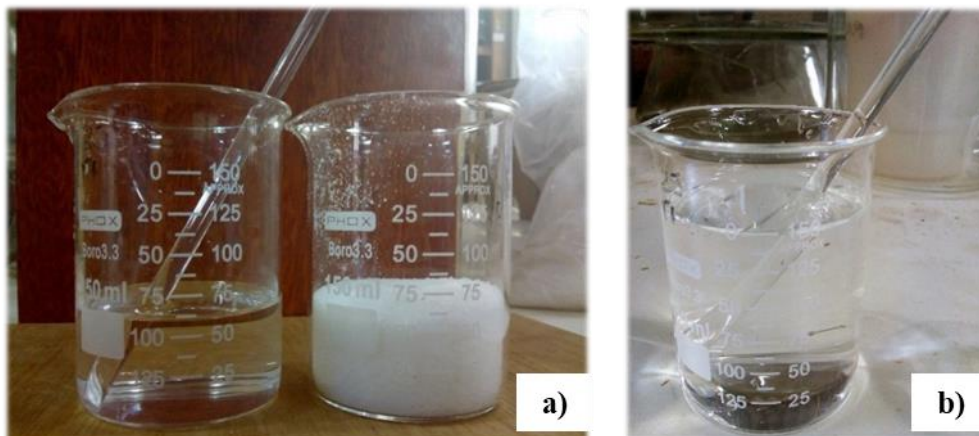


Figura 6 - Preparação da solução de ácido cítrico. Água e ácido cítrico anidrido em pó (a). Solução formada após a mistura na proporção 1:1 (b).

4.2.3 Confeção dos painéis.

Foram produzidos painéis de partículas de média densidade (MDP), de única camada, com densidades variando entre 0,6 a 0,75 g/cm³, espessura de 1 cm, 28 cm de largura e 26cm de comprimento. A confecção dos painéis baseou-se em metodologia descrita por Umemura et al. (2013, 2014), Umemura & Kawai (2015) para painéis particulados usando AC como adesivo. A mistura da solução adesiva com a partícula foi feita em misturador para massas, adaptado para mistura de partículas, com a inserção de um orifício por onde foi aspergida a solução adesiva (AC/água), com pistola de ar comprimido. Posteriormente, a mistura foi acondicionada em estufa a 60°C, por 6 horas, para que ácido cítrico possa reagir adicionando grupos químicos funcionais às partículas (Figura 7).



Figura 7 - Fibras tratadas, após aspersão de AC e acondicionamento em estufa.

Fonte: autora.

Após a secagem, as partículas com teor de umidade de que variaram entre 7% a 9% foram distribuídas manualmente, de maneira uniforme, no interior de uma forma de madeira

vazada. A tampa do molde foi colocada e pressionada até a formação do colchão (Figura 8). A prensagem foi feita a quente, em prensa hidráulica, marca Wabashi, aplicando-se pressão necessária para que os pratos superiores de prensa pressionem os espaçadores de metal com pressão suficiente para mantê-los presos, mas sem danificar os pratos, desta forma a pressão real na chapa variou entre 3 MPa e 4 MPa. O tempo de prensagem foi de 10 minutos. Durante a prensagem foram inseridos termopares no interior dos painéis que registravam a temperatura a cada 30 segundos, para mensuração das taxas de aquecimento interno em cada tratamento. Os registros de temperatura e contagem do tempo iniciaram-se somente após o fechamento da prensa, após esta ter atingido a pressão desejada.

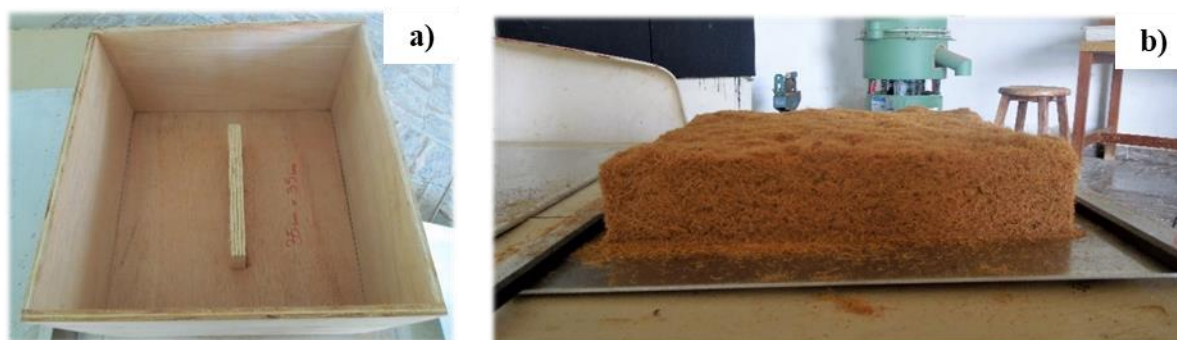


Figura 8 - Molde utilizado para confecção do colchão (a); colchão formado delimitado por barras de ferro de 1cm de espessura (b).

Fonte: autora.

Após prensagem, e resfriamento os painéis foram acondicionados em sala de climatização à umidade relativa de $60 \pm 5 \%$ e à temperatura de $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, até massa constante (cerca de 20 dias) para posteriores caracterização física e mecânica.

4.2.4 Descrição dos tratamentos e caracterização físico-mecânica.

Inicialmente foram realizados testes exploratórios com o objetivo de verificar se as propriedades adesivas do AC descritas na literatura seriam aplicáveis em painéis de fibras de coco-da-baía.

Os ensaios foram feitos em duas etapas, na etapa 1 foram confeccionados painéis com duas granulometrias de partículas: tratamento A9, que utilizou fibras trituradas que passaram por peneira acoplada ao moinho de martelo com abertura de 9 mm; tratamento A4 que usou fibras que passaram por peneira de abertura de 4 mm (Tabela 4). Após definida a granulometria, na etapa 2 verificou-se a melhor temperatura de prensagem que variou de 170°C a 200°C .

Tabela 4 - Descrição dos tratamentos dos ensaios preliminares.

Etapa	Tratamento	Granulometria	Temp. (°C)	AC (%)	Dens.* (g/cm ³)
1	A 9	Peneira 9mm (<i>mesh</i> 5/16)	185 °C	20	0,70
	A 4	Peneira 4mm (<i>mesh</i> 5)	185 °C	20	
2	A 170°C	Melhor granulometria	170 °C	24	0,70
	A 185°C	Melhor granulometria	185 °C	24	
	A 200°C	Melhor granulometria	200 °C	24	

*Densidade desejada.

Na etapa 1 fez-se ensaios para aferir a resistência à água e qualidade da colagem, na etapa 2 além destes ensaios foi feita a caracterização mecânica dos painéis (Tabela 5)

Além de definir a melhor granulometria, esta fase exploratória teve por objetivo realizar ajustes referentes à quantidade de partículas necessária para se atingir a densidade pretendida, uma vez que durante a prensagem pode ocorrer a degradação de lignina, celulose e hemicelulose. Também, o experimento preliminar deu indicativos sobre variabilidade da densidade dentro dos painéis e a influência da densidade sobre as propriedades físicas e mecânicas, servindo de base para melhorias e ajustes.

Tabela 5 - Ensaios físico-mecânicos e outras caracterizações realizadas nos painéis produzidos nas etapas 1 e 2.

Etapa	Caracterizações	Norma
1	Densidade aparente (ρ), absorção de água (AA), inchamento em espessura (IE), resistência à tração perpendicular (TP).	
2	Densidade aparente (ρ), absorção de água (AA), inchamento em espessura (IE), resistência à tração perpendicular (TP), Flexão estática, módulo de elasticidade (MOE), módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade dinâmico (MOEd).	ABNT NBR 14810-2- 2013

A densidade aparente foi mensurada com paquímetro digital precisão de 0,01 mm e balança digital com precisão de 0,01g. Os ensaios de AA e IE foram conduzidos em água a aproximadamente 25°C, contida em “*becker*” de vidro, com os corpos de prova totalmente submersos com o auxílio de uma peneira de metal. Após a imersão por 24 horas retirou-se a umidade excessiva com papel toalha e foram mensurados as espessuras e massas, para cálculo do IE a AA;

(Equação 1)

$$IE = \left(\frac{Ef - Ei}{Ei} \right) * 100$$

onde:

IE = inchamento em espessura, %;

Ef = espessura final após imersão em água, mm;

Ei = espessura inicial, mm.

(Equação 2)

$$AA = \left(\frac{mf - mi}{mi} \right) * 100$$

AA = absorção de água, %;

Ef = massa final após imersão em água, g;

Ei = massa inicial, g.

O teste de resistência à tração perpendicular foi feito conforme demonstrado na Figura 9, letras a,b e c. Foram colados blocos de madeira nos corpos de prova em posições alternadas e a máquina de ensaios exerceu força de tração sob os blocos de ensaio, empurrando-os em sentidos opostos.

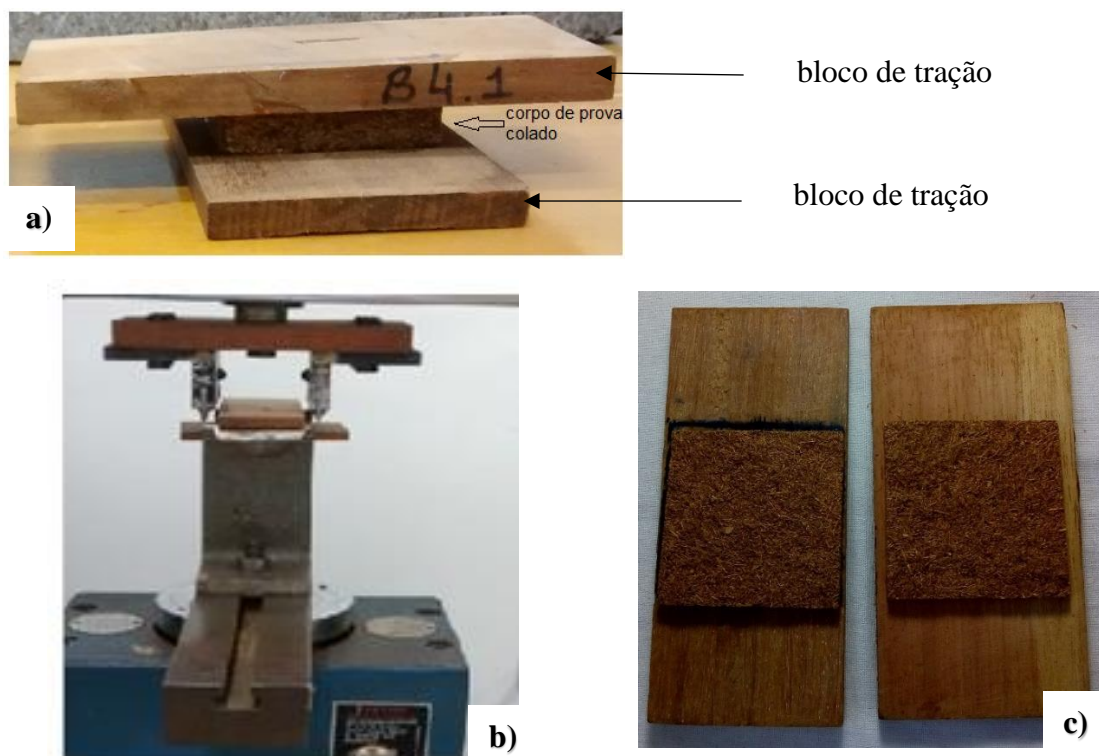


Figura 9 - Corpos de prova colados nos blocos de tração de madeira (a). Corpos de prova sendo ensaiados (b). Corpos de prova após o rompimento (c).

Fonte: autora e Pereira (2017).

Para os ensaios de flexão estática utilizou-se a máquina de ensaios universal, marca Martins Campelo, com célula de carga de 500 kgf e velocidade constante de 6 mm/min, que foi suficiente para o rompimento dos corpos de prova no tempo estabelecido pela norma ABNT NBR 14810-2 (2013). Com o objetivo de se verificar a aplicação de método não destrutivo, antes dos ensaios de flexão estática nos mesmos corpos de prova, foram feitas análises com o equipamento Stress Wave Timer 239A (Metriguard Inc.), que mede o tempo de propagação de uma onda de tensão pelo material. A partir do tempo pode-se calcular o MOEd conforme a fórmula determinada pelo fabricante do equipamento:

(Equação 3)

$$V_o = \frac{L}{T * 10^{-6}}$$

$$MOEd = \frac{V_o^2 * D}{g} * 10^{-5}$$

Onde:

V_o = velocidade de propagação da onda, m/s;

MOEd = módulo de elasticidade dinâmico, N/mm²;

L = distância percorrida pela onda, m;

T = tempo de trânsito da onda; μ s

D = densidade da madeira; kg/m³;

g = aceleração da gravidade, 9,804 m/s²

4.2.5 Delineamento Experimental.

Partindo-se da premissa de que as condições de confecção dos painéis e dos ensaios foram controladas e realizadas em laboratório, o delineamento experimental foi inteiramente casualizado (DIC). Para cada tratamento foi produzido um painel de 20 cm x 20 cm x 1 cm para a retirada de 5 corpos de prova para cada ensaio. Para comparações entre os tratamentos A 4 e A 9 a análise estatística foi feita pelo teste t de Student, com 5% de significância. Para comparações entre os três tratamentos relativos a temperatura (B 170°C, B 185°C, B 200°C) utilizou-se ANOVA paramétrica simples e Tukey, ambos a 5% de significância, com auxílio do programa SPSS 22 (“*Statistical Package for the Social Sciences*”).

Visando prever os ajustes necessários para melhoria da qualidade dos painéis, foram gerados modelos de regressão linear simples e correlações de Pearson entre densidade e algumas propriedades físicas e mecânicas e entre MOEd e as propriedades mecânicas MOE e MOR.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Caracterização térmica das fibras.

A curva termogravimétrica (TG) e a derivada primeira da curva (DTG) (Figura 10) refletem três faixas de degradação térmica. A primeira, à temperatura de $\sim 70^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de $\sim 9\%$, refere-se à perda de água. A segunda entre $\sim 220^{\circ}\text{C}$ e $\sim 283^{\circ}\text{C}$, com perda de massa de $\sim 13\%$, refere-se inicialmente à degradação da hemicelulose, seguida da celulose e lignina. A terceira, a partir de 367°C , com perda de massa de $\sim 34\%$, reflete principalmente a degradação da lignina, que é o componente com a faixa mais larga de degradação térmica com temperatura “onset” de decomposição de $\sim 380^{\circ}\text{C}$ (ÓRFÃO et al., 1999; VAN DAM et al. 2004). A massa residual, após a aplicação de 800°C foi de 14% . Mothé & Miranda (2009) realizaram análise termogravimétrica em fibras de coco-da-baía e descreveram picos de perda de massa a temperaturas semelhantes de: $\sim 50^{\circ}\text{C}$, atribuída a perda de água; $\sim 250^{\circ}\text{C}$ e $\sim 370^{\circ}\text{C}$, referentes à degradação da hemicelulose, celulose e lignina. As autoras encontraram cerca de 20% de resíduo na fibra de coco, semelhante a este trabalho, que conforme Mothé & Miranda (2009) são compostos majoritariamente por óxido de potássio (K_2O), óxido de cálcio (CaO) e óxido de cloro (Cl_2O).

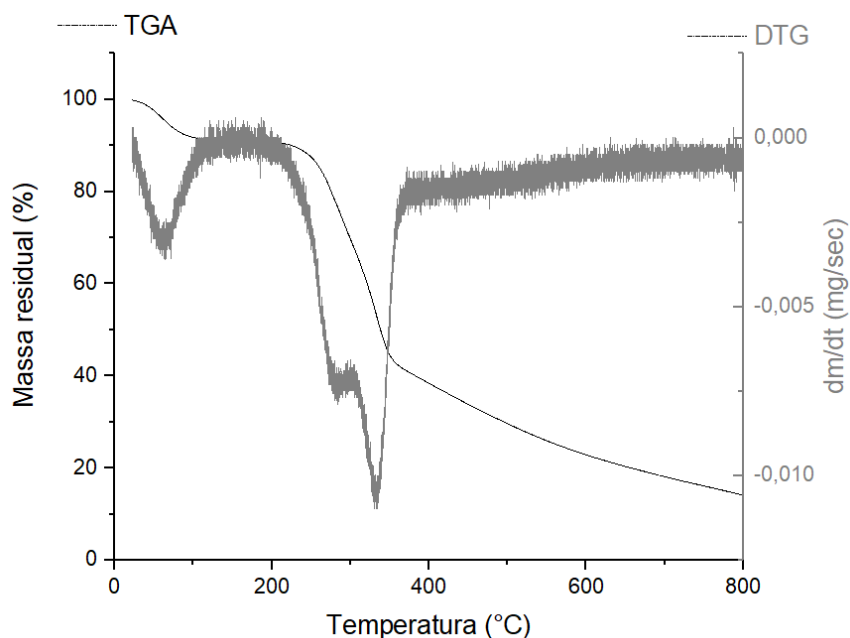


Figura 10 - Curva termogravimétrica (TG) e derivada primeira da variação de massa em função do tempo (DTG) de fibras de coco-da-baía não tratadas.

Até aproximadamente 220°C , a taxa de degradação foi moderada, cerca de 10% , o que pode estar relacionado não só a perda de água, mas também à oxidação e condensação de

carboidratos da celulose e hemicelulose. A partir 220°C, houve crescimento abrupto da perda de massa indicando que a exposição das fibras de coco a temperaturas maiores que 220°C, pode levar a uma severa perda da integridade estrutural devido á degradação térmica de componentes fundamentais para a manutenção da resistência. No entanto, de acordo com Van Dam et al. (2004), para que haja adesão entre as partículas pelo mecanismo “*self-bonding*” é necessário a aplicação de temperaturas altas o suficiente para a lignina atingir seu ponto de transição vítrea e ocorrer a condensação irreversível o que ocorre a temperaturas acima de 140°C. A partir disto infere-se que as temperaturas de prensagem devem estar situadas entre 140°C e 220 °C.

4.3.2 Influência da granulometria das partículas

Os painéis produzidos com AC apresentaram escurecimento, odor característico semelhante à madeira torrificada e superfície lisa com algumas manchas mais escuras nos pontos onde houve maior concentração de AC (Figura 11). De acordo com Vulkisic et al. (2006) o escurecimento é ocasionado pela decomposição do ácido cítrico a altas temperaturas em outros ácidos insaturados, principalmente em ácido acotínico e ácido itacotínico. É possível que isso tenha ocorrido devido a formação de pequenos grânulos de fibras durante a mistura, com aparente acúmulo de solução adesiva nestes pontos. Segundo Bessadok et al. (2009a) esta formação de aglomerados, é uma das desvantagens relacionada ao o uso de fibras naturais em compósitos. Isto também foi observado por Ferraz et al. (2011) em compósitos de cimento com fibras de coco da baía, mas ao contrário do que ocorreu com AC, nestes pontos houve menor concentração do cimento. A formação de aglomerados de fibras pode gerar heterogeneidade da densidade nos painéis e a redução de propriedades mecânicas, por isso deve ser evitada.

A formação de grânulos, aconteceu em maior parte entre as partículas mais compridas. Desta forma, o tratamento A4 apresentou menos grânulos. Quanto mais úmidas as fibras, maior a formação de grânulos, por isso após a mistura da fibra com AC diluído em água, foi feita a secagem em estufa das fibras (já prevista no tratamento com AC) para só depois montar os colchões com as partículas com baixa umidade.

Estes grânulos também foram desfeitos manualmente durante a distribuição das fibras nas formas para formação do colchão. Mas somente os maiores grumos foram separados, considerando que a nível industrial não seria possível a total homogeneização do material. Desta

forma, nos painéis confeccionados posteriormente, conseguiu-se reduzir a quantidade de manchas observadas Figura 11.

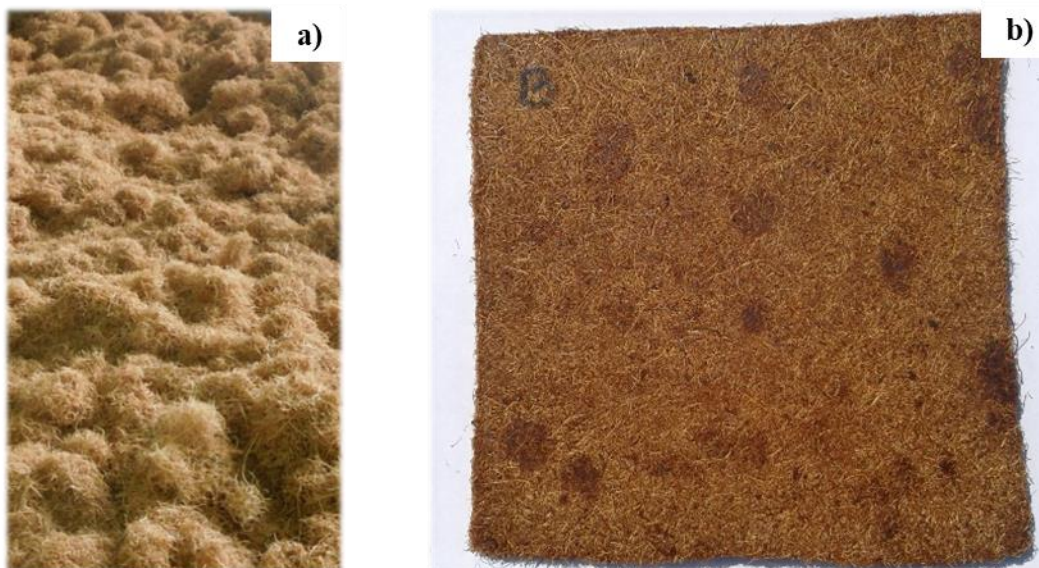


Figura 11 - Grânulos formados por fibras (a); Painéis A9 após prensagem (b).

Entre os tratamentos A9 e A4, não houve diferença significativa para densidade, absorção de água e tração perpendicular (Tabela 6). O tratamento A4 apresentou melhores resultados para inchamento em espessura. Comparando-se os valores encontrados com os requisitos da norma NBR14810 para painéis P2 e P3, IE dos dois tratamentos atenderam aos requisitos, já os valores de TP de todos os tratamentos ficaram abaixo do mínimo exigido pela norma.

Tabela 6 - Resultados das caracterizações físicas e mecânicas dos painéis A9 e A4 confeccionados com duas granulometrias de partículas.

Tratamento	ρ (g/cm ³)	IE 24h (%)	AA 24h (%)	TP (MPa)
A9	0,59 a	15,58a	85,38a	0,32a
Cv (%)	(8,9)	(21,6)	(24,0)	(22,7)
A4	0,57a	9,68b	85,76a	0,36a
Cv (%)	(10,2)	(23,5)	(32,2)	(29,2)
ABNT*	-----	17/18	-----	0,40/0,45
ANSI**	-----	35	-----	0,40

CV=Coefficiente de Variação; IE= Inchamento em Espessura; AA= Absorção de água; TP= Resistência à tração perpendicular. Médias seguidas pela mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância. *Requisitos mínimos das normas ABNT-NBR14810-2 (2013) para painéis de partículas de média densidade mão estruturais em condições úmidas (tipo P3) e em condições secas (tipo P2). **Requisitos mínimos da norma e ANSI A208-1 (1999) para painéis particulados.

Os coeficientes de correlação de Pearson entre densidade e AA foi de -0,93, entre densidade e IE de 0,39 e entre densidade e TP de 0,81. Considerando-se os altos coeficientes de densidade com AA e TP, para a etapa 2 optou-se por aumento da densidade para 0,75 g/cm³. Nesta etapa utilizou-se mais AC (24%) e optou-se pela menor granulometria de partículas referente ao tratamento A4 (peneira 4 mm). Outro fator que influenciou a escolha da granulometria foi a menor formação de grumos nas partículas selecionadas por peneira 4mm. Estas partículas foram medidas e apresentaram as dimensões representadas na Figura 12.

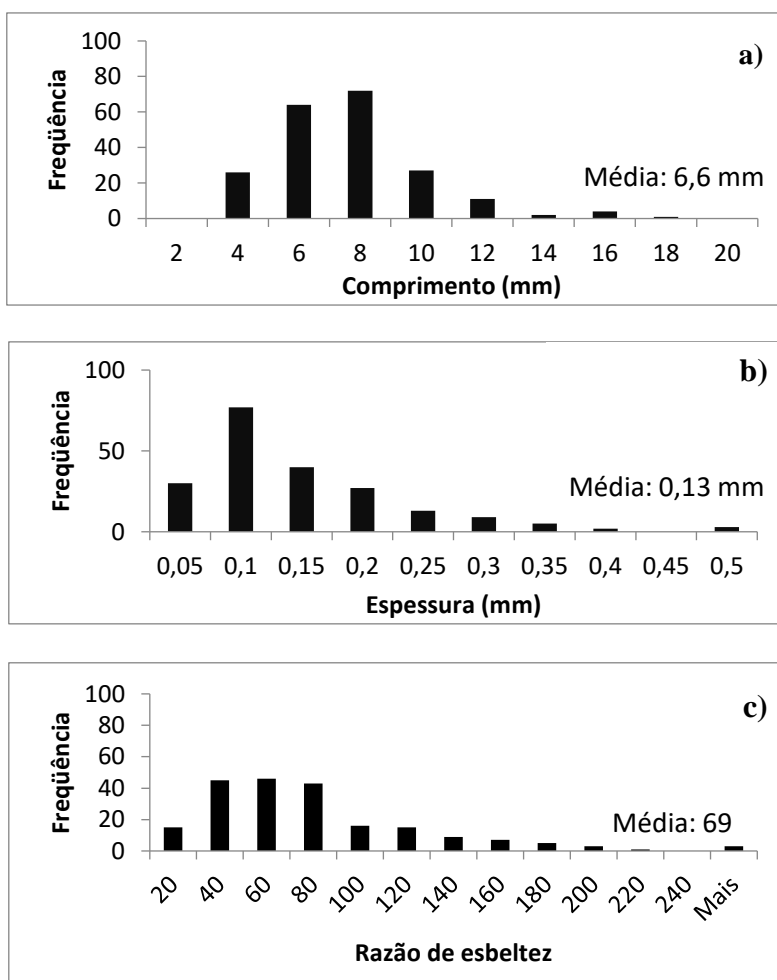


Figura 12- Distribuição das classes de (a) comprimento, (b) espessura, (c) razão de esbeltez das fibras de coco-da-baía processadas em moinho com peneira 4mm (tratamento A4).

4.3.3 Influência da temperatura de prensagem

Para os tratamentos A170°C, A185 °C e A200°C, o tempo de prensagem de 10 minutos foi suficiente para que a temperatura interna, no centro do painel, se igualasse a temperatura da prensa. As altas temperaturas iniciais devem-se ao fato do registro da temperatura ter-se iniciado somente após o fechamento completo da prensa. A taxa média de aquecimento interno dos painéis foi de 10°C/min, sendo maior nos primeiros 4 minutos (Figura 13).

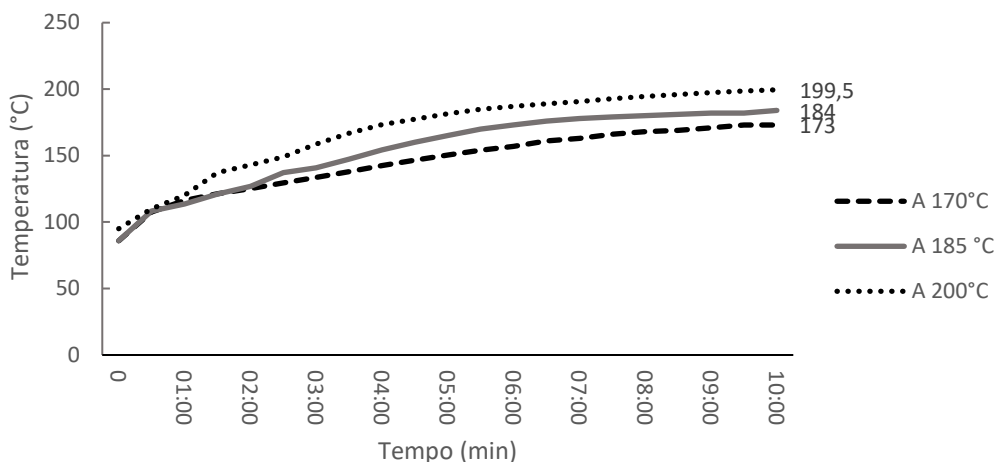


Figura 13 - Temperaturas registradas dentro dos painéis A durante a prensagem às temperaturas de 170°C, 185°C e 200°C.

O tratamento A200°C teve que ser refeito pois o primeiro painel produzido apresentou forte cheiro de queimado com escurecimento excessivo (Figura 14), pois a temperatura da prensa excedeu em cerca de 5°C os 200°C previstos. Isso indica que 200°C e 10 minutos de prensagem é o máximo que se pode aplicar na prensagem dos painéis.

Os painéis prensados à maiores temperaturas visivelmente apresentaram escurecimento, indicando maior degradação térmica. Apesar disto, não houve diferença significativa entre as densidades dos 3 tratamentos.

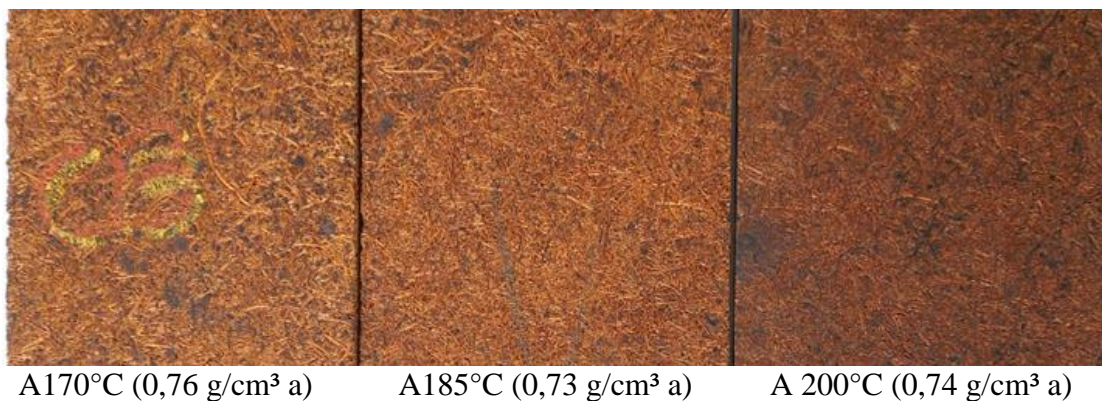


Figura 14 - Painéis produzidos às temperaturas de 170°C, 185°C e 200°C com as respectivas densidades médias.

Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha, não diferem entre si, pelo teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

Para IE o painel prensado a 200°C teve menores valores, no entanto os três tratamentos atenderam com folga aos requisitos mínimos da norma NBR 14810-2 de 18% (Figura 15). Os excelentes resultados de IE e AA (Figura 15 a b) corroboram com estudos anteriores que aplicaram AC em painéis de partículas e em madeiras (, UMEMURA et al., 2013a, 2013b, 2015; LIAO et al. 2016). Segundo Vukusic et al. (2006), a alta resistência à umidade deve-se à reticulação polimérica ocasionada com a adição de AC, seguida de aplicação de calor. O AC funciona como agente reticulante que faz ligações cruzadas entre os biopolímeros (celulose e/ou lignina) formando macromoléculas que conferem ao material rigidez e insolubilidade em água (Stevens, 1999; Mano & Mendes, 1999; VUKUSIC et al. 2006).

Outra evidência de que a adição de AC conferiu ao material boa resistência à água está na comparação com estudo feito por Vieira (2013). O autor confeccionou painéis de coco da baía “*binderless*” (sem adesivo), prensados a 190°C por 30 min, e encontrou valores para IE de 64% e AA de 128%, muito maiores do que neste estudo. Os valores encontrados por Vieira (2013) foram cerca de 2300% superior para IE e 250% superior para AA, se comparados ao tratamento A 200°C.

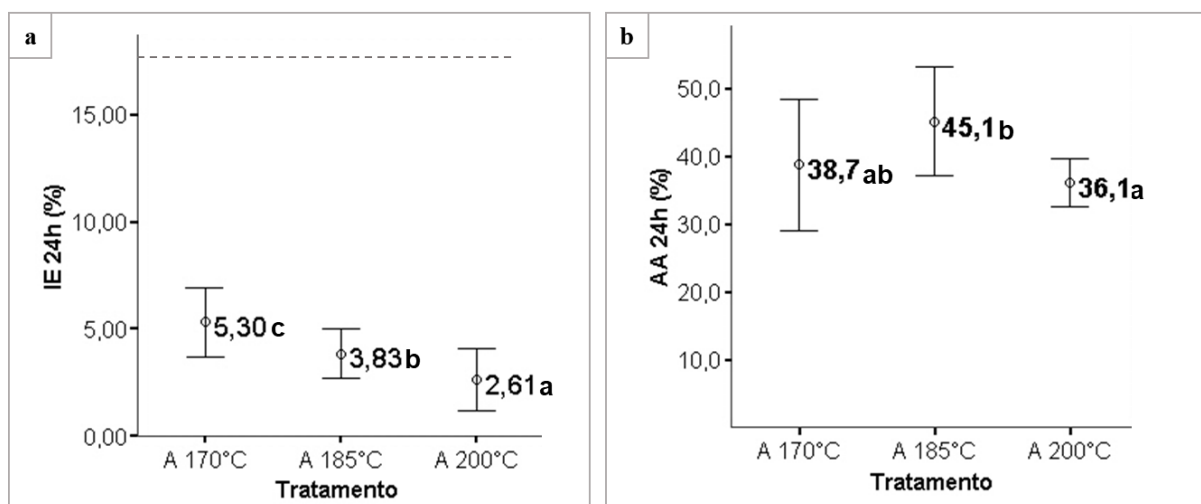


Figura 15- Médias e desvios padrão de (a)Inchamento em espessura (IE) e (b) absorção de água (AA) para os tratamentos B 170°C, B 185°C e B 200°C.

Linha tracejada representa inchamento máximo permitido pela norma ABNT 14810 (2013), para painéis não estruturais em ambientes secos. Medias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Para TP e MOR, não houve diferença significativa entre os tratamentos apesar de numericamente o tratamento A 185°C ter sido superior para TP, e A 200°C maior para MOR

(Figura 16 a, b). Observou-se tendência de aumento, em valores absolutos, de MOE e MOR conforme maior a temperatura de prensagem, contudo não houve diferença estatística significativa entre os tratamentos A185°C e A200

°C. Ressalta-se que o tratamento A 185 °C foi o único que superou o exigido pela norma brasileira para TP (Figura 16, c), no entanto nenhum tratamento atingiu o mínimo para MOR. Os tratamentos que geraram painéis com melhores propriedades físicas e mecânicas foram A 185°C e A 200°C.

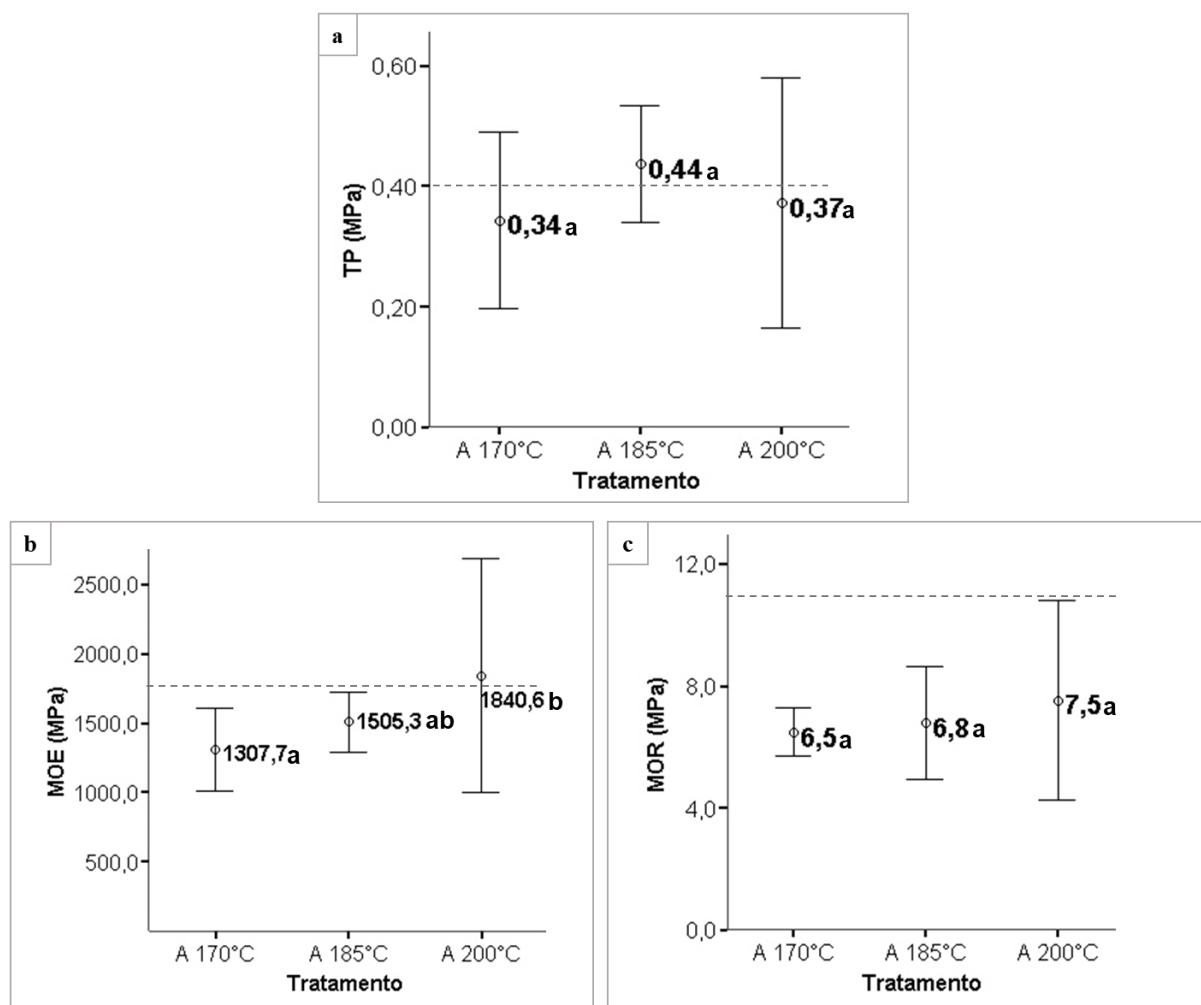


Figura 16 – Médias, desvios padrão de (a) tração perpendicular (TP), (b) módulo de elasticidade (MOE) e (c) módulo de ruptura (MOR) para os tratamentos A (170°C, 185°C, 200°C)

Linhas tracejadas representam o mínimo permitido pela norma NBR 14810 (2013), para painéis não estruturais em ambientes secos. Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Os resultados encontrados corroboram com outros trabalhos, que demonstraram a capacidade adesiva do AC em painéis particulados. (UMEMURA et al. 2015, 2013;

WIDYORINI et al., 2016; YANG et al., 1996; ZAGAR & GRDADOLNIK, 2003, KUSUMAH et al., 2016).

Para a escolha da temperatura de prensagem mais adequada foram analisados critérios relativos às propriedades físico-mecânicas dos painéis produzidos, mas com ponderações quanto ao gasto energético e logística de produção. Considerando isto, optou-se pela aplicação da temperatura de 185°C nas próximas fases do trabalho pelos seguintes motivos: os tratamentos A 185°C e A 200°C tiveram propriedades físicas e mecânicas semelhantes sendo que a aplicação de 200°C ocasionou maior escurecimento do painel e implica em maior gasto energético; o tratamento A 185 °C foi o único que atingiu o mínimo exigido pela norma NBR 14810 para painéis tipo P2. Além disso, durante a prensagem, em todas as prensas disponíveis, houve dificuldades de manutenção exata da temperatura desejada, isso para a temperatura de prensagem de 200°C ocasionou a torrefação excessiva de alguns painéis.

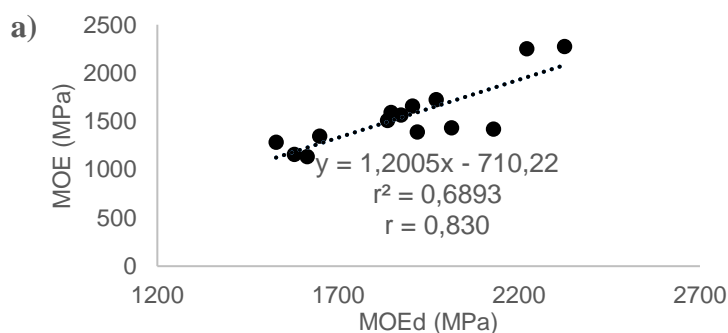
Os coeficientes de correlação de Pearson (r) indicaram correlação significativa a 5% entre densidade e as propriedades mecânicas dos ensaios de flexão estática (Tabela 7). Para as demais propriedade não houve correlações significativas com densidade.

Tabela 7 - Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre densidade e as propriedades físicas e mecânicas dos painéis B.

	TP	IE	AA	MOR	MOE
Densidade	0,19	0,31	-0,54	0,58*	0,55*

*correlação significativa a 5%.

O modelo de regressão linear simples indicou correlação entre MOEd as propriedades mecânicas MOE e MOR (Figura 17 a, b). Isso sugera que o teste não-destrutivo “*stres wave*” pode ser usado para predição das propriedades mecânicas, especialmente MOE. Para confirmação disto, é importante refazer as correlações com maior base de dados para se obter estimativas mais precisas.



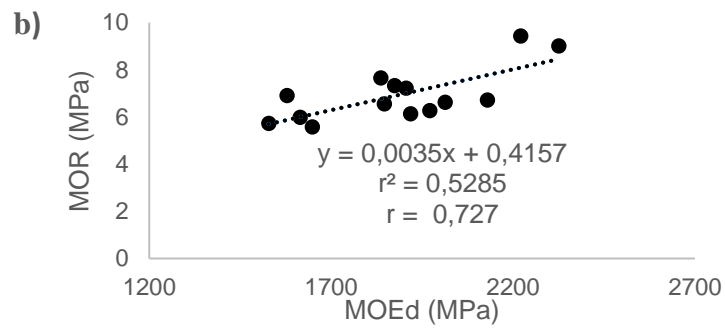


Figura 17 - Modelo de regressão linear simples, equações, coeficientes de determinação (r^2) e correlação de Pearson (r) entre Módulo de Elasticidade Dinâmico (MOEd) e Módulo de Elasticidade (MOE) e entre MOEd e Módulo de Ruptura.

4.4 CONCLUSÕES

- O uso do AC como adesivo em painéis particulados é tecnicamente viável, e gerou painéis com boa colagem e ótima resistência a água. No entanto, é necessário melhorar as propriedades mecânicas dos painéis produzidos para que seja atingido o mínimo da norma NBR 14810 (2007).
- A melhor granulometria para a confecção dos painéis foi do tratamento A4, mesh 5, referente às fibras de menor comprimento. Estes painéis apresentaram menor IE do que os painéis A9. O menor comprimento das fibras também facilitou o manuseio devido à formação de menos aglomerados.
- Os resultados indicam que a melhor temperatura de prensagem foi 185°C, uma vez que envolve menor gasto energético que a 200°C, pouco diferiu dos painéis prensados a 200 °C e a resistência à tração perpendicular deste tratamento foi o único superior ao exigido pelo norma NBR 14180 (2013) para painéis do tipo P2.
- Os altos coeficientes de correlação de Pearson entre propriedades mecânicas e densidade indicam que o aumento da densidade dos painéis acarretará na melhoria das propriedades mecânicas sem incremento em IE e AA. Outra alternativa para aumento das propriedades mecânicas é o uso de partículas com maior diâmetro, o que pode aumentar a resistência à degradação térmica, mas pode também influir negativamente sobre TP, AA.

5 CAPÍTULO II: Efeito do teor de Ácido Cítrico sobre as propriedades físico-mecânicas de painéis de fibras de coco-da-baía.

5.1 INTRODUÇÃO

A nível experimental, o ácido cítrico (AC) e outros ácidos policarboxílicos vêm sendo aplicados no tratamento de materiais lignocelulósicos, madeireiros e não madeireiros. Bessadok et al. (2009), realizaram tratamentos ácidos em fibras de agave e constataram alterações nas superfícies das fibras, que se tornaram mais lisas. Segundo os autores isso está relacionado à remoção de ligninas, pectinas e ceras da zona amorfa.

Alguns trabalhos indicam que o AC pode ser usado como um agente reticulante na produção de papel (YANG et al. 1996) e em tratamentos de madeiras (VUKUSIC et al., 2006), fibras (HASAN et al., 2007) e elastômeros bioderivados (REDDY & YANG, 2010). Um agente reticulante gera um processo denominado “reticulação polimérica”, no qual ocorre a interligação de cadeias poliméricas (ramificadas ou não), por ligações covalentes. Este processo é chamado de “*crosslinking*” ou ligação cruzada (STEVENS, 1999).

Como resultado, são geradas cadeias poliméricas de maior peso molecular, as macromoléculas, o que torna o polímero insolúvel em água. O peso molecular também tem influência sobre as propriedades mecânicas de materiais, quanto maior o peso molecular maior a resistência (MANO & MENDES, 1999). Outra consequência da reticulação é a perda da fluidez das cadeias poliméricas que se tornam rígidas, passando a ser polímeros termorrígidos (STEVENS, 1999).

Vukusic et al. (2006) demonstraram as propriedades reticulantes do AC em madeiras de *Abies alba* e *Fagus sylvatica*, e concluíram que a reticulação ocorre por reações esterificações entre os biopolímeros de lignina e celulose com as carboxilas do ácido (Figura 18). Os autores realizaram impregnação a vácuo de AC em blocos de madeira e posteriormente aplicaram calor ou micro-ondas nas amostras. Para fins comparativos, tratamentos semelhantes foram feitos com o DMDHEU (dimetil-dihidroxietileno-ureia), uma substância química preservante de madeira produzida comercialmente. Os tratamentos com AC reduziram a absorção de água em até 21% e o inchamento volumétrico em até 54%, resultados superiores aos blocos de madeira tratados com DMDHEU.

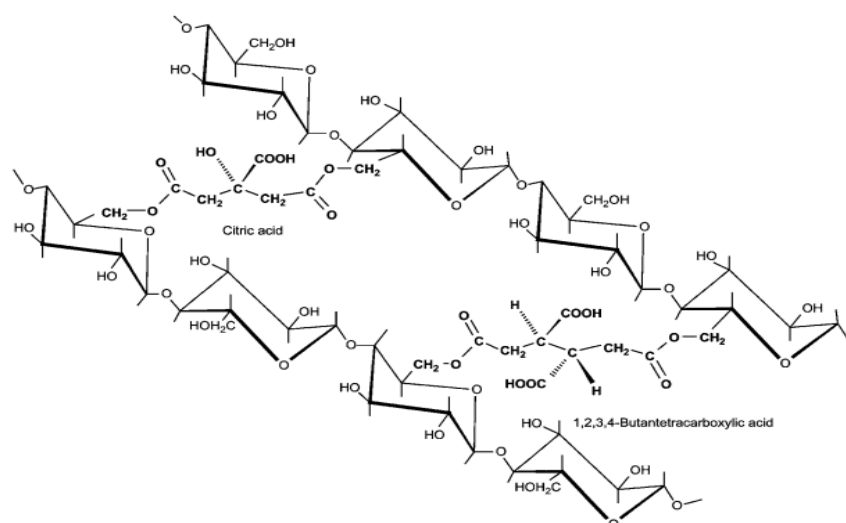


Figura 18- Esquema proposto por Vukusic et al. (2006) de reticulação da madeira com AC. Ligações cruzadas tipo éster entre o AC e cadeiras poliméricas de celulose.

A adesão pode ser explicada por reações de esterificação, ou poliesterificações, nas quais os grupos hidroxilas (-OH) da lignina e celulose ligam-se às três carboxilas (-COOH) do AC, formando carbonilas (C=O) (Figura 18). Em diversos estudos, a poliesterificação foi evidenciada por análises de espectrometria na região do infravermelho médio a partir da identificação de picos principais em duas bandas: em torno de $1720 - 1750 \text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento das carbonilas, o que é característico de estéres; e nas bandas 1200 cm^{-1} e 1350 cm^{-1} , referentes a estiramentos da ligação C-O do grupo -O-(C=O). (KUSUMAH et al. 2016; UMEMURA et al., 2012; 2013b; 2014; LIAL et al. 2016; ZHAO & UMEMURA, 2016).

Acerca dos teores de AC aplicados na produção de painéis particulados, Umemura et al. (2012) realizaram estudo para determinar a concentração ótima de AC em moldes compósitos de pó da casca de *Acacia mangium*. O AC foi utilizado nas concentrações de 0%, 11%, 20%, 33% e 40 %, sob prensagem de 180°C , 4 MPa, por 10 minutos, gerando moldes com densidades variando entre $0,9 \text{ g/cm}^3$ a $1,3 \text{ g/cm}^3$. No tratamento sem AC não houve adesão entre as partículas. Constatou-se também que MOR e MOE aumentaram quanto maior a concentração de AC, até o limite de 20% atingindo máximo de 23 MPa e 6300 MPa, respectivamente. Em maiores quantidades da AC houve redução das propriedades mecânicas, devido ao excesso de ácido. Para ensaios de absorção de água e ensaio cíclico de imersão em água em ebulição, os painéis sem AC desmancharam-se nos ensaios de água em ebulição, sendo que a resistência à água melhorou com aumento dos teores de AC. Os moldes com concentrações de AC maiores que 20%, tiveram maior perda de massa no ensaio de água em ebulição por 4h, seguido de

secagem a vácuo a 60°C, que chegou a ser de 27%. Os autores atribuíram isso à conversão do AC excedente em ácido aconítico (C₆H₆O₆) devido à aplicação de calor.

Segundo Albuquerque (2002), em painéis particulados a maior quantidade de adesivo tem efeito positivo sobre as MOR, MOE, AA e IE por aumentar a densificação nas camadas superficiais. Do ponto de vista econômico, no entanto, considerando que o adesivo é o componente de maior custo, é importante definir os teores ótimos de adesivos para se atingir a qualidade desejada dos painéis com o mínimo de adesivo.

Em painéis particulados com ácido cítrico, a densidade também exerce influência significativa sobre as propriedades físicas e mecânicas. Umemura et al. (2015) confeccionaram painéis de partículas de pinus com 30% de solução adesiva composta de AC e sacarose, com densidades variando entre 0,4 g/cm³ a 1 g/cm³, prensados a 140°C a 200°C, por 10 minutos. Demonstraram que há relação entre a densidade e propriedades físicas e mecânicas somente em painéis prensados a 200°C. Nestes painéis MOR e TP são maiores quanto maior a densidade, numa faixa de variação de 0,4 g/cm³ a 0,8 g/cm³. Contudo, com o aumento de densidade de 0,8 g/cm³ para 1 g/cm³, MOR e TP mantiveram-se constantes. O estudo analisou também a influência da densidade sobre a estabilidade dimensional dos painéis prensados a 200°C em ensaios de imersão em água, e concluiu que o IE aumenta quanto maior a densidade, somente na variação de 0,4g/cm³ para 0,6 g/cm³. Após esta densidade até 1 g/cm³ IE mantém-se constante devido à melhoria na colagem dos painéis por causa do uso de alto quantidade de adesivo (30%) e maior proximidade das partículas. Os resultados indicaram que para esta composição, AC 30% e Pinus, a melhor densidade foi de 0,8 g/cm³ com MOR de 20,6 Mpa, MOE de 4600 MPa, TP de 1,6 MPa.

Feitas estas considerações, este capítulo tem por objetivo avaliar a influência da quantidade de AC sobre as propriedades físicas e mecânicas dos painéis, tendo em vista a definição dos melhores teores de AC. Além disto, a partir da compreensão da influência dos parâmetros de produção sobre a qualidade dos compósitos. Para a melhoria propriedades mecânicas dos painéis, uma recomendação feita no capítulo I, neste capítulo também foram propostas duas alterações: aumento da densidade e adição de partículas de pinus com maior espessura, visando a redução da degradação térmica durante a prensagem.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Processamento das partículas.

A aquisição, processamento e classificações das fibras de coco-da-baía foram feitos conforme descritos no item 4.3.2, capítulo I. Utilizou-se as fibras do tratamento A4, referente as fibras trituradas que passaram por peneira acoplada o moinho de martelo, com abertura de 4 mm, correspondente a mesh 5.

Somente em um dos tratamentos, foram adicionadas partículas de *Pinus sp.* com maior espessura do que as fibras de coco, com o objetivo de reduzir a degradação térmica e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas dos painéis. As partículas de *Pinus sp.* foram adquiridas sob a forma de “strands” de espessura de 2mm e trituradas em moinho de martelo (Figura 7), passando por uma primeira peneira acoplada ao próprio moinho de abertura de 9 mm. Posteriormente, as partículas foram classificadas em peneiras vibratórias para obtenção da granulometria desejada, conforme descrito na Tabela 8.

5.2.2 Preparação da mistura.

A preparação do adesivo foi feita conforme descrito no item 4.2.2, do capítulo I.

5.2.3 Confeção dos painéis.

A confeção dos painéis seguiu a metodologia do item 4.2.3, capítulo I. Para o tratamento com adição de partículas de *Pinus sp.* foram produzidos painéis de três camadas, (Tabela 8).

Tabela 8 – Composições de camadas dos painéis confeccionados com *Pinus sp* e coco-da-baía, tratamento AC 18% (PIN).

Camada(s)	Porcentagem em relação ao painel	Proporção Pinus: coco-da-baía	Granulometria das partículas de pinus
externas	20% do painel	1:3	- 8 mesh +30 mesh
interna	60% do painel	1:1	+35 mesh

5.2.4 Descrição dos tratamentos e caracterizações físico-mecânicas.

Primeiramente, visando compreender a influência do AC e definir a melhor concentração da solução adesiva, foram feitos 3 tratamentos com diferentes porcentagens de AC em relação à massa seca de partículas: AC 6%, AC 12% e AC 18%. Adicionalmente, somente para ensaios de absorção de água e análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foram produzidos painéis com 0% de AC (tabela 9). Todos os painéis foram prensados a 185 °C, por 10 minutos, com pressão aproximadamente 4MPa.

Tabela 9 - Descrições dos tratamentos com diferentes concentrações de ácido cítrico (AC).

Partícula	Trat.	Camada	Prensagem	AC (%)	Dens.* (g/cm ³)
Coco-da-baía	AC 0%	1	185°C / 10 min	0	0,75
Coco-da-baía	AC 6%	1	185°C / 10 min	6	0,75
Coco-da-baía	AC 12%	1	185°C / 10 min	12	0,75
Coco-da-baía	AC 18%	1	185°C / 10 min	18	0,75

Posteriormente, com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas, foram confeccionados mais dois tratamentos: um com 18% de AC, aumentando-se a densidade e o outro com 18% de AC, acrescentando-se partículas de *Pinus sp.* Maiores detalhes sobre os tratamentos estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Descrição dos tratamentos com aumento da densidade e inclusão de partículas de *Pinus sp.*

Partícula	Trat.	Camada	Prensagem	AC (%)	Dens.* (g/cm ³)
Coco-da-baía	AC 18%(+)	1	185°C / 10 min	18	0,90
Pinus e coco-da-baía	AC 18% (PIN)	3	185°C / 10 min	18	0,75

*densidade desejada

Para cada tratamento foram produzidos três painéis de 35cm x 35cm x 1 cm, de onde retirou-se 15 corpos de prova para cada ensaio (Figura 19).

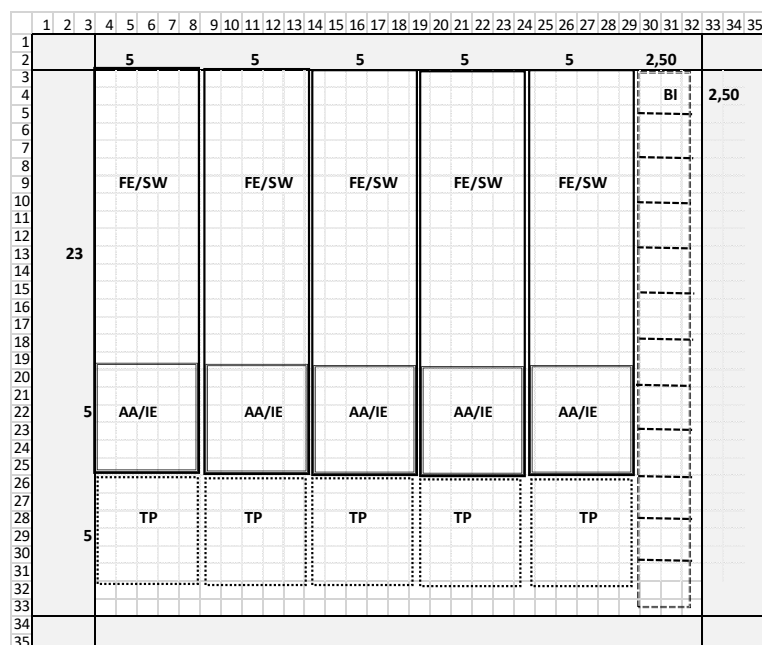


Figura 19 - Esquema de esquadramento de painéis para a retirada de corpos de prova para os ensaios de caracterização.

FE= flexão estática; SW= “Stress Wave”; AA= absorção de água; IE= inchamento em espessura; BI= biodegradação acelerada por fungos; TP= tração perpendicular.

Os ensaios para caracterizações físicas e mecânicas foram feitos conforme descrito na Tabela 11. Todos os ensaios foram realizados após os corpos de prova terem atingido massa constante em condicionamento em sala de climatização sob umidade relativa de $(60 \pm 5)\%$ e temperatura $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Tabela 11- Normas e referências utilizadas como base para os ensaios.

Ensaio/caracterização	Dimensões dos CPs	Norma
Teor de umidade (TU)	5cm x 5 cm x 1 cm e 2,5cm x 2,5 cm x 1 cm	
Densidade aparente (ρ);	23 cm x 5 cm x 1 cm	
Determinação do teor de umidade	5 cm x 5 cm x 1cm	ABNT NBR 14810-2 (2013)
Absorção de água (AA) e inchamento em espessura (IE),	5 cm x 5 cm x 1 cm	
Flexão estática, módulo de elasticidade (MOE), módulo de ruptura (MOR)	23 cm x 5 cm x 1 cm (vão de 20 cm)	
Resistência à tração perpendicular (TP)	5 cm x 5 cm x 1 cm	

Resistência à umidade* (resistência à TP após ensaio de água em ebulição, anexo O)	5 cm x 5 cm x 1 cm	
<i>Stress Wave</i> , módulo de elasticidade dinâmico (MOEd).	23 cm x 5 cm x 1 cm (vão de 20 cm)	Del Menezzi et al. (2010);

*Ensaio feito somente no tratamento mais resistente à absorção de água.

A teor de umidade foi medido com o objetivo de se verificar se os painéis produzidos estavam dentro da faixa de umidade aceitável pela norma NBR 148100 2013, de 5% a 13%. Foram selecionados aleatoriamente quatro corpos de prova de cada tratamento, totalizando 24 corpos de prova, para o cálculo do teor de umidade do material como um todo, mediu-se a massa dos corpos de prova em balança de precisão de 0,001g antes e durante a secagem em estufa a $103^{\circ}\text{C} \pm 2$, até atingirem massa constante. Para o cálculo do teor de umidade utilizou-se a fórmula:

(Equação 4)

$$TU = \frac{MU - MS}{MS} * 100$$

onde:

TU = teor de umidade (%);

MU = massa úmida do corpo de prova, em gramas;

MS = massa seca do corpo de prova, em gramas.

Os ensaios de AA, IE, flexão estática, TP e “*Stress Wave*” foram conduzidos conforme descrito no item 4.3.5 do capítulo 1. A determinação da resistência à umidade com ensaio em água em ebulição, foi feita conforme definido no anexo O da norma NBR 14810- 2013. Os corpos de prova de 5cm x 5cm x 1 cm foram inseridos em equipamento para banho maria de laboratório com água em ebulição por 2 horas (Figura 20, a). Em seguida foram submersos em água a $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 1 hora (Figura 20, b) e acondicionados em estufa a 70°C , por 16 horas. Após este processo mediu-se inchamento em espessura IE”, Inchamento Volumétrico (IV) e TP” (Figura 20, c, d, e), segundo as equações descritas abaixo.

(Equação 5)

$$IE'' = \left(\frac{Ef'' - Ei}{Ei} \right) * 100$$

onde:

IE'' = inchamento em espessura (%) após ensaio em água em ebulição;

E_f ' = espessura final após imersão em água em ebulição, imersão em água por 1 h e acondicionamento em estufa por 16h;
 E_i = espessura inicial do corpo de prova climatizado, antes do início do ensaio.

(Equação 6)

$$IV = \left(\frac{V_f - V_i}{V_i} \right) * 100$$

onde:

IV= inchamento volumétrico (%) após ensaio em água em ebulição;
 V_f = volume final após imersão em água em ebulição, imersão em água por 1 h e acondicionamento em estufa por 16h;
 V_i = volume inicial do corpo de prova climatizado, antes do início do ensaio.



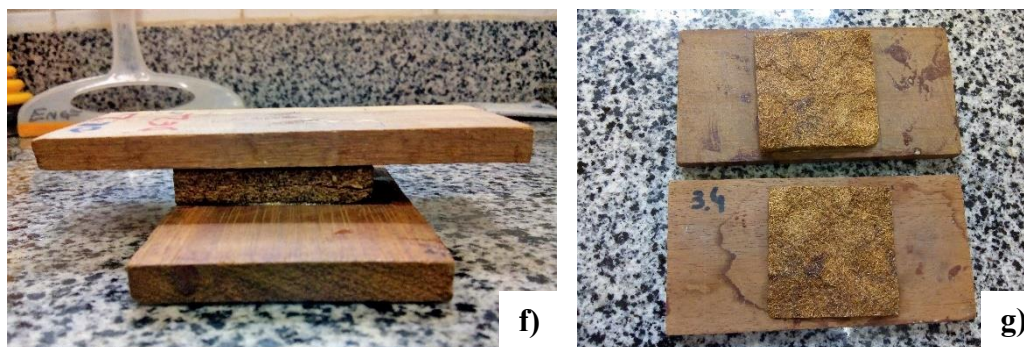


Figura 20 - Sequência dos ensaios de imersão de água em ebulição.

Imersão dos corpos de prova em água em ebulição em equipamento de banho maria com circulação de água (a), imersão em água à temperatura ambiente (b), corpos de prova após retirada da água (c), mensuração da espessura em relógio comparador (d) e da massa (e) e ensaios de resistência à tração perpendicular (f) e (g).

5.2.5 Análise em MEV das fibras e painéis

Para avaliação e caracterização das superfícies das fibras e dos painéis foi feita análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em microscópio “*Field Emission Electron*”, modelo JEOL JSM-7001 F, com aplicação e tensão de 15Kv. Foram analisadas as fibras tratadas (AC 18%) e não tratadas e os perfis laterais dos painéis, 18% AC e 0% AC. As amostras foram posicionadas em placa metálica e recobertas com uma camada de ouro em evaporador, com impregnação a vácuo.

5.2.6 Análise em Espectroscopia de Médio Infravermelho (MIR)

A análise teve por objetivo verificar a presença de grupos funcionais que evidenciassem as reações químicas formadas nos painéis com AC. Trata-se de um método semi-quantitativo, possibilitando apenas a comparação entre espectros das amostras que dão indicativos da maior ou menor presença de grupos químicos, não é possível determinar as quantidades de grupos funcionais em cada amostra. Focou-se nos espectros de grupos funcionais que indicassem a esterificação, tendo em vista que estudos anteriores indicaram que este é o mecanismo de adesão com AC. (KUSUMAH et al. 2016; UMEMURA et al., 2012; 2013b; 2014; LIAL et al. 2016; ZHAO & UMEMURA, 2016; PEREIRA, 2017)

Os ensaios de espectroscopia por transformada de Fourier foram realizados em espectrômetro da marca “*Bruker*”, Tensor 37, na faixa do infravermelho médio (MIR), que abrange intervalo de número de onda de 4.000 cm^{-1} a 800 cm^{-1} , com resolução de 1 cm^{-1} , com acessório de reflectância difusa da marca Pike, modelo Ease Diff.

Para a obtenção das amostras, os painéis e fibras foram trituradas até a obtenção de pó, inserido diretamente no compartimento de amostras do espectrofotômetro (Figura 21 a, b). Este método foi uma inovação que visou a simplificação da preparação das amostras. A maioria dos estudos descritos anteriormente fizeram esta análise com amostra sobre a forma de pastilhas de brometo de potássio (KBr), método mais trabalhoso e demorado do que a análise direta do pó (KUSUMAH et al. 2016; UMEMURA et al., 2012; 2013b; 2014; LIAL et al. 2016; ZHAO & UMEMURA, 2016).

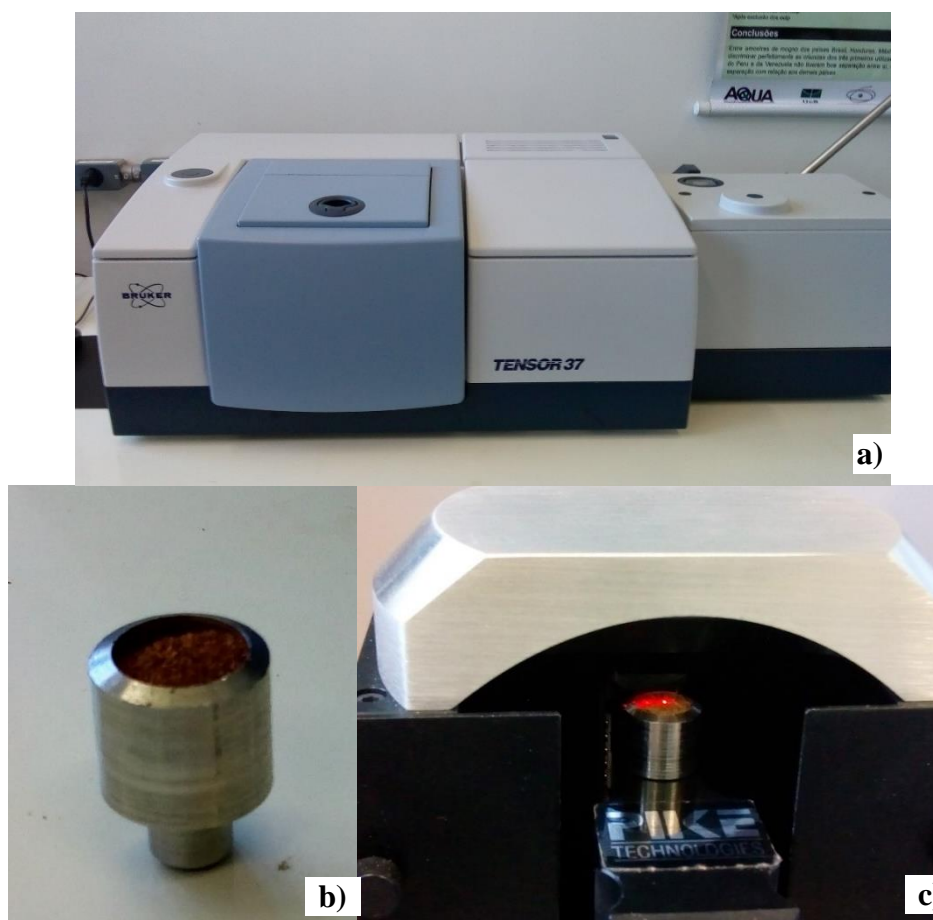


Figura 21 - Equipamento espectrofotometria utilizado (a). Amostra de painel após triturada e inserida no compartimento de amostras (b). Incidência da radiação de MIR sobre amostra de fibra triturada, dentro do acessório de reflectância difusa(c).

Foram feitas 10 leituras de pontos diferentes de cada amostra, gerando gráficos no modo absorvância. Com o auxílio do programa OPUS, gerou-se um espectro com a média das 10 leituras feitas por tratamento. Para comparação dos resultados, seguiu-se método de Pastore (2004) que normalizou os espectros das médias em relação à altura banda em 906 cm^{-1} , atribuída por Horn et al. (1994) ao modo de vibração fora do plano do átomo de hidrogênio na posição C1 do anel de glicose da celulose que de acordo com o autor não se altera com a

aplicação de calor. A partir deste método foi possível comparar os espectros dos tratamentos com base na altura das curvas no gráfico, sendo que quanto mais alta a curva, maior a quantidade de grupos funcionais do número de onda correspondente.

5.2.7 Delineamento experimental.

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado. Para análise do efeito do teor de ácido cítrico sobre as propriedades dos painéis, comparou-se os painéis AC 0%, AC 6%, AC12% e AC18%. Para as propriedades físicas e mecânicas desses tratamentos, foram feitas comparações de médias por ANOVA paramétrica simples, seguida de Tukey, ambos a 5% de significância, com auxílio do programa SPSS 22 (“*Statistical Package for the Social Sciences*”).

Para verificar se os tratamentos AC18% (0,9) e AC18% (PIN) resultaram em melhorias nas propriedades físicas e mecânicas, ambos foram comparados, em pares, com o tratamento AC18% (0,75 g/cm³). Nestas análises estatísticas, aplicou-se o teste t de Student, com 5% de significância.

Antes da aplicação dos testes foi feita a análise exploratória dos dados, e optou-se por retirar todos os “*outliers*” identificados pelo programa.

Foram gerados modelos de regressão linear simples e calculados os coeficientes de correlação de Pearson (r) entre densidade e outras propriedades físicas e mecânicas e entre MOEd e MOE/MOR.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Análise em MEV da superfície das fibras.

Percebe-se, pela Figura 22, que o tratamento com AC modificou as superfícies das fibras, tornando-as mais lisas. A mesma alteração foi observada por Bessadok et al. (2009) em tratamento ácido em fibras de juta. Conforme os autores, isso ocorreu devido à remoção de sítios hidrofílicos da superfície da fibra, principalmente pela eliminação de hemicelulose, resíduos de ligninas, pectinas e cera cuticular localizadas na região amorfa. Ainda segundo o autor, o tratamento de fibras com reagentes ácidos inibiu o acesso à celulose localizada na superfície, devido à formação de grupos éster. Essa alteração reduz a disponibilidade de sítios de ligações com a água.

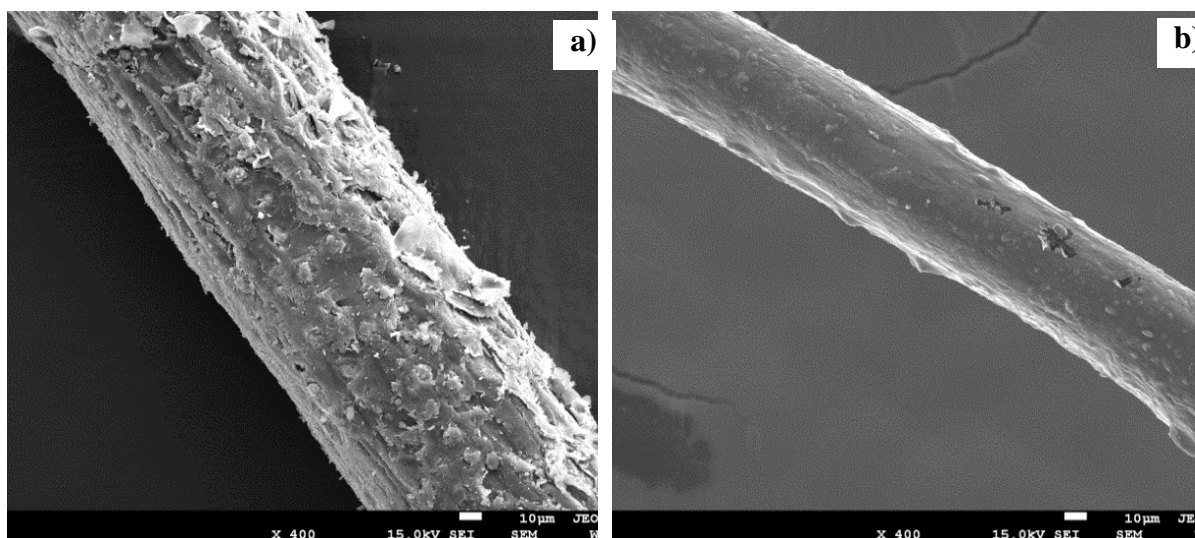


Figura 22 - Análise de MEV de fibra de coco-da-baía não tratada (a) e tratada com 18% de AC (b).

5.3.2 Influência do teor de ácido cítrico.

Para todos os tratamentos com AC o tempo de 10 minutos foi suficiente para se atingir a temperatura de 185°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) no interior do painel. No entanto, para o tratamento 0% AC a taxa de aquecimento da curva termogravimétrica foi inferior, sendo necessários 17 minutos para que os painéis atingissem esta temperatura (Figura 23).

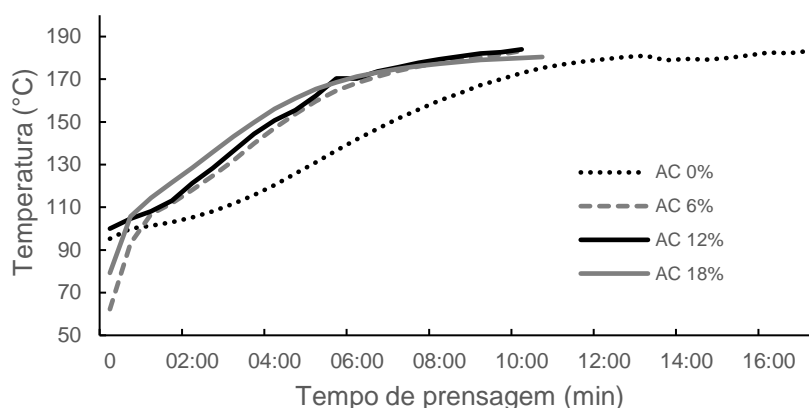


Figura 23 - Médias das temperaturas no interior dos painéis ao longo do tempo de prensagem dos tratamentos AC.

É possível visualizar na Tabela 11 que os três tratamentos com AC (6%, 12% e 18%), se comparados ao tratamento sem AC (0%), apresentaram maiores taxas de aquecimento, especialmente durante os 6 primeiros minutos de prensagem. Entre 6 a 10 minutos houve queda abrupta da taxa de aquecimento para os painéis com AC, mas manutenção da taxa para os painéis sem AC (AC 0%). Isso ocorreu porque em 6 minutos os painéis com AC já tinham atingido temperatura próxima à da prensa, de 173°C (Figura 23), já os painéis AC 0% só atingiram esta temperatura aos 10 minutos.

Tabela 12 - Taxas de aquecimento interno dos painéis durante as prensagens.

	Taxas de aquecimento (°C/min)			
	30s a 6 min	6 a 10 min	10 a 17 min	Média
AC 0%	7,8	8,1	1,5	7,7
AC 6%	13,0	3,8	x	9,5
AC 12%	11,5	3,4	x	8,4
AC 18%	11,2	2,2	x	7,8

Mesmo com o maior tempo de prensagem, os painéis AC 0% apresentaram coloração mais clara, mais espaços vazios em seu interior e baixa adesão entre as partículas, que se soltaram facilmente (Figura 24, a e b). Pela análise em MEV percebe-se que os painéis prensados sem AC apresentaram entrelaçamento das fibras, mas não a coesão observada no tratamento AC 18%, nos quais foi possível observar pontos de junção e aparente fusão entre fibras, indicados pelas setas amarelas.

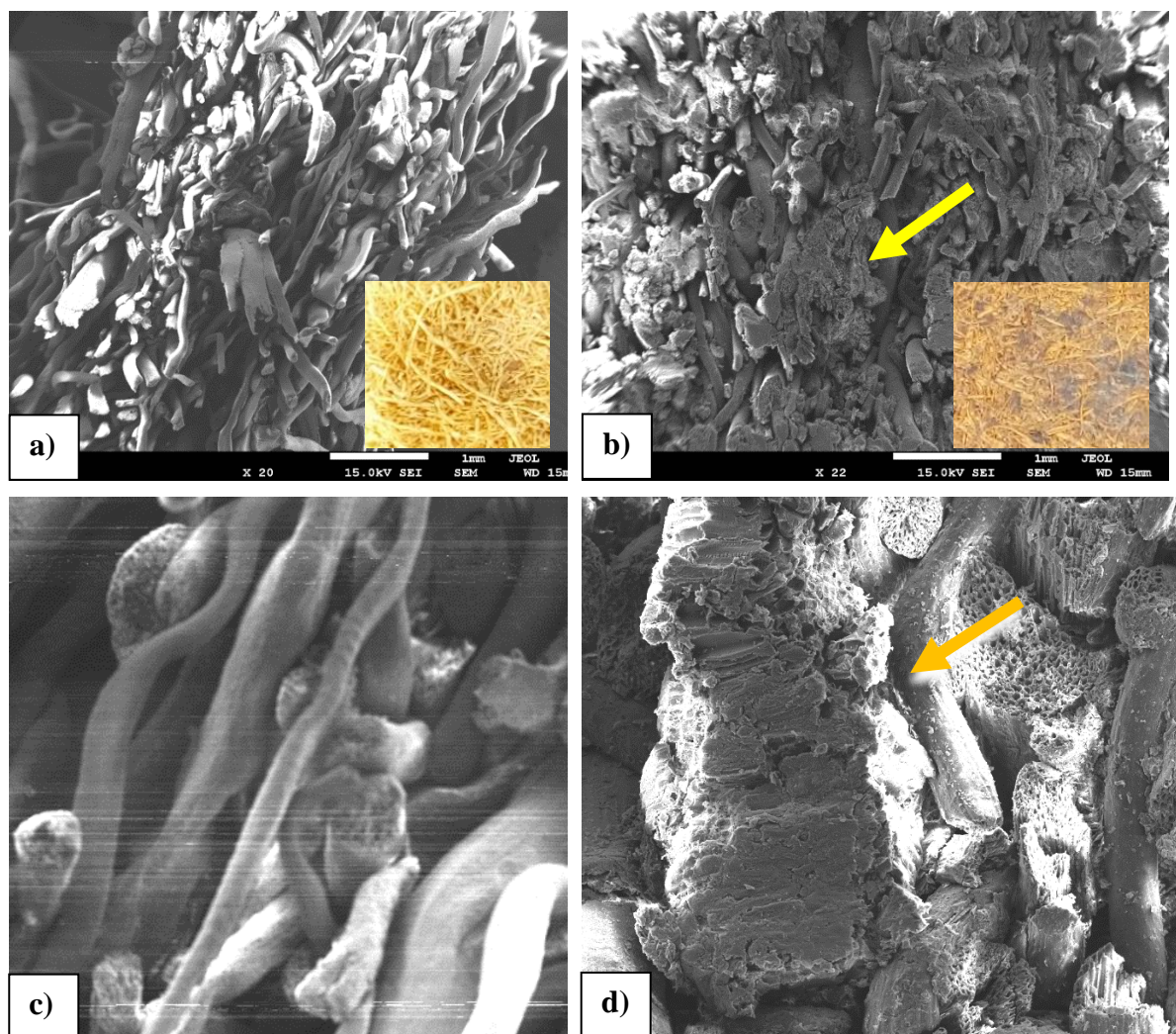


Figura 24 - Imagens de MEV da lateral e fotos das superfícies dos painéis prensados com 0% de AC (esquerda, letras a e c) e à 18% de AC (à direita, letras b e d). Setas indicam áreas com aparente fusão entre as fibras.

a) Propriedades físicas e mecânicas dos painéis

As densidades dos tratamentos não diferiram significativamente entre si (Tabela 13). O teor de umidade dos painéis após cerca de 60 dias acondicionados em sala de climatização, foi de 7,3%, também situado dentro do aceito pela norma NBR 14180-2 (2013) de 5% a 13%.

Tabela 13 - Densidades aparentes dos painéis prensados com diferentes porcentagens de AC.

Treatamento	AC 0%	AC 6%	AC 12%	AC 18%
ρ_a (g/cm ³)	0,75a (10,5)	0,76a (2,3)	0,77a (4,0)	0,76a (2,4)

Números entre parênteses são os coeficientes de variação. Médias seguidas pela mesma letra, na mesma linha não diferem significativamente entre si, pelo teste Tukey a 5% de significância.

Não foi possível medir IE e AA dos painéis AC 0% porque se desmancharam após 24 horas de imersão em água (Figura 25). Para este tratamento optou-se por não realizar os ensaios de caracterizações mecânicas.



Figura 25 - Corpos de prova do tratamento AC 0% após ensaio de imersão em água por 24 horas.

Para IE, todos os tratamentos com AC atenderam com folga ao mínimo exigido pela norma NBR 14810-2 (2013) (Figura 26, a). O tratamento AC 18% teve baixíssimo IE, significativamente inferior aos demais. Isso pode ser explicado pelas propriedades reticulantes do AC em materiais lignocelulósicos descrita por Kusumah *et al.* (2016) em tratamentos de madeiras. Para AA não houve diferença significativa entre os tratamentos (Figura 26, b).

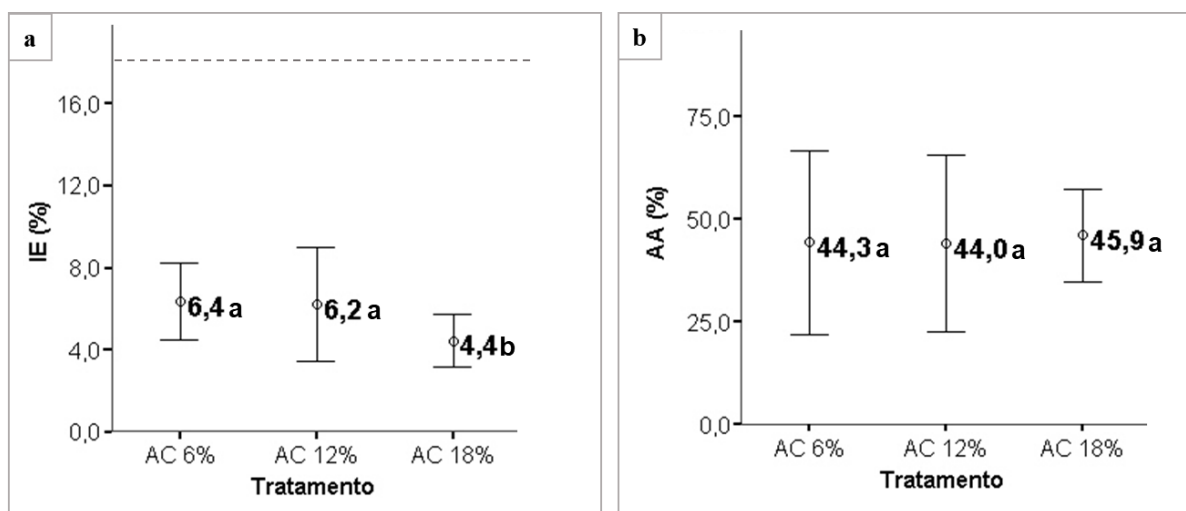


Figura 26 - Médias e desvios padrão para (a) inchamento em espessura e (b) absorção de água, dos tratamentos AC 6%, ac 12% e AC 18%.

Linha tracejada representa inchamento máximo aceito pela norma ABNT 14810 (2013), para painéis não estruturais em ambientes secos. Médias seguidas de mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey a 5 % de significância.

Os painéis produzidos com AC apresentaram maior resistência à umidade do que os painéis “*binderless*” de coco-da-baía, produzidos por Vieira (2013). O autor encontrou valores

entre 45% a 64% para IE e 83% a 128% para AA. Cabe ressaltar que as temperaturas e tempos de prensagem utilizado por Vieira (2013) foram superiores à deste trabalho, de 190°C, entre 30 a 46 minutos.

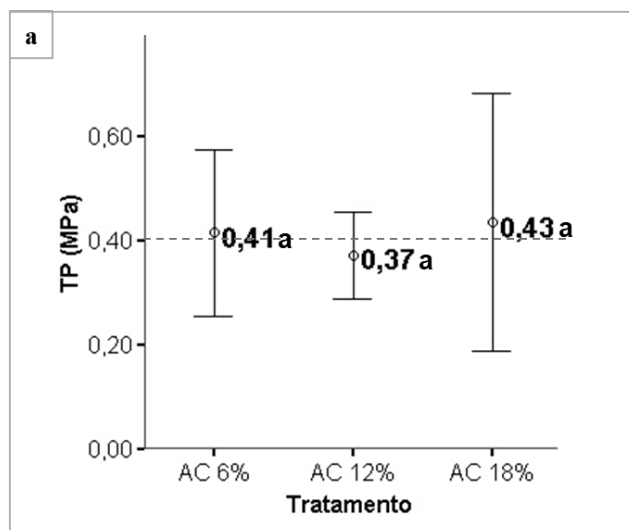
Os painéis AC18% foram altamente resistentes à umidade após ensaio de imersão em água em ebulição, os valores de tração perpendicular (TP'') foram superiores ao exigido pela norma brasileira para uso em condições úmidas (Tabela 14). O painel também apresentou boa estabilidade dimensional, demonstrada pelos baixos inchamentos em espessura e volumétrico.

Tabela 14 - Resultados de resistência à umidade após ensaio de imersão dos painéis em água em ebulição. IE'' = Inchamento em espessura; IV = Inchamento volumétrico; TP'' =Tração perpendicular.

Tratamento	IE'' (%)	IV (%)	TP'' (MPa)
AC (18%)	0,55	1,48	0,20 (30,9)
ABNT 14810-2 (2013)	----	----	0,09

Números entre parênteses são os coeficientes de variação.

O teor de AC não influenciou as propriedades mecânicas dos painéis, representadas por TP, MOE e MOR (Figura 27 a, b, c). Para tração perpendicular (TP) OS dois tratamentos (AC 6% e AC 18%) atingiram o mínimo estabelecido pela norma brasileira neste quesito. Os valores de MOR e MOE se aproximaram dos parâmetros mínimos da norma ABNT 1481 (2013), mas não atingiram o mínimo exigido pela norma brasileira para painéis P2.



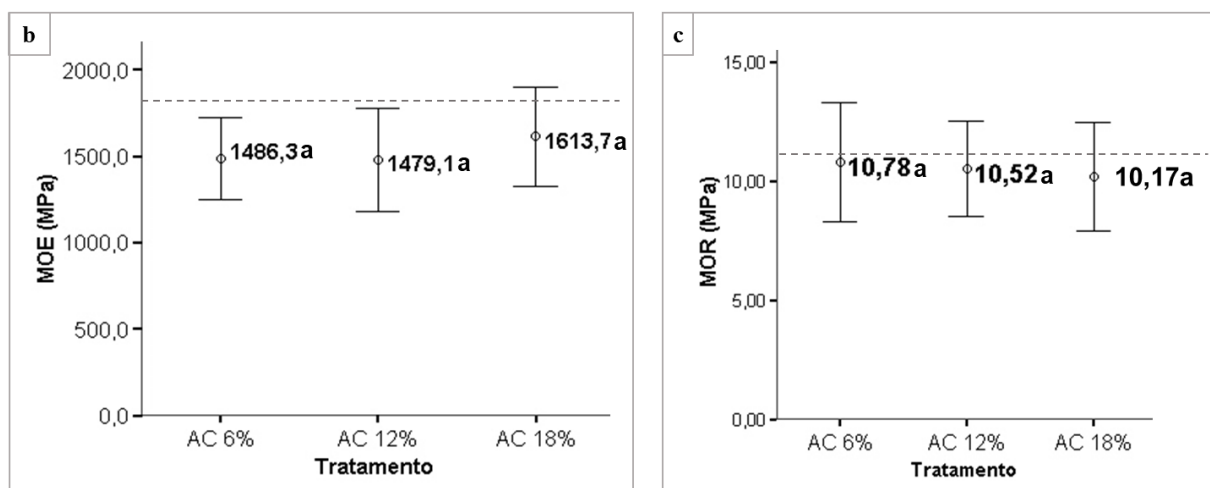


Figura 27- Médias e desvios padrão para (a) tração perpendicular, (b) módulo de elasticidade e (c) módulo de ruptura para os tratamentos AC 6%, AC 12% e AC 18%

Linhas tracejadas indicam o mínimo exigido pela norma ABNT 14810 (2013), para painéis não estruturais em ambientes secos. Médias seguidas de mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey a 5 % de significância.

Em todos os tratamentos contatou-se altas correlações de Pearson (r) entre a densidade e as propriedades mecânicas MOR e MOE, com significância a 1% (Tabela 15). Isso indica que com o aumento da densidade será possível melhorar a rigidez e resistência dos painéis. Observou-se também correlações de Pearson negativas e significativas entre densidade e AA, sugerindo que com o aumento da densidade também será possível reduzir a absorção de água do material. Esta correlação pode ser explicada pela maior presença de espaços vazios quanto menor a densidade.

Tabela 15 - Correlações de Pearson entre densidade aparente e outras propriedades físicas e mecânicas dos painéis AC 6%, AC 12% e AC 18%.

	IE	AA	MOR	MOE	TP
AC 6%	- 0,36	- 0,57*	0,94**	0,99**	0,15
AC 12%	- 0,12	- 0,71**	0,89**	0,94**	0,52*
AC 18%	0,16	- 0,77**	0,79**	0,90**	0,37

*Correlação significativa a 5%. **Correlação significativa a 1%.

Os altos coeficientes de determinação (r^2) entre MOEd, MOE e MOR indicam que o ensaio não destrutivo com o equipamento “stress wave” pode ser usado para previsão das propriedades mecânicas (Figura 28 a, b).

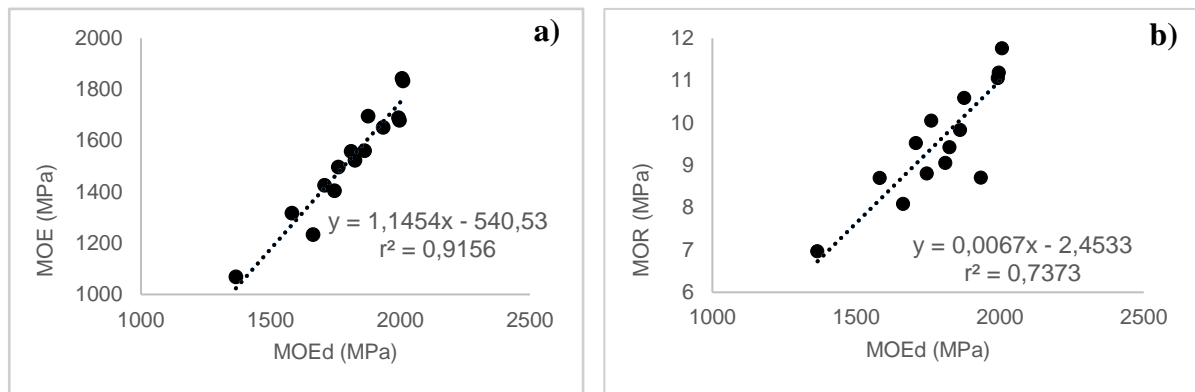


Figura 28 - Modelo de regressão linear simples de Módulo de Elasticidade Dinâmico (MOEd) com (a) Módulo de Elasticidade (b) e Módulo de Ruptura.

b) *Espectroscopia na região do médio infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)*

A análise dos espectros obtidos por FTIR buscou evidências da esterificação nos painéis, partindo-se da hipótese de que este é o principal mecanismo de adesão entre o AC, a lignina e a celulose. Para tanto, analisou-se a presença de picos de absorbância nas bandas 1725 cm^{-1} a 1740 cm^{-1} que, segundo Brum (2007), corresponde ao estiramento das carbonilas (C=O) das cetonas não-conjugadas de grupos ésteres. Também buscou-se picos nos espectros 1374 cm^{-1} relativos às ligações CH de grupos CH_3 . (PAVIA *et al.* 2009).

Os espectros plotados na Figura 29 demonstram picos nas duas bandas citadas acima, sendo que o espectro com as curvas de menores alturas, em cinza, corresponde aos painéis formulados sem AC (AC 0%). Todos os painéis confeccionados com AC (AC 6%, AC 12% e AC 18%) apresentaram curvas com maiores alturas nas bandas de interesse, corroborando com trabalhos anteriores que constataram maior quantidade de grupos ester, derivados de reações de esterificação, em painéis com AC (KUSUMAH *et al.* 2016; UMEMURA *et al.*, 2012; 2013b; 2014; LIAL *et al.* 2016; ZHAO & UMEMURA, 2016; PEREIRA, 2017). Comparando-se os espectros dos painéis prensados com AC entre si, observa-se que nas bandas de interesse (1738 cm^{-1} e 1380 cm^{-1}) a maior concentração de AC não influenciou as alturas das curvas. Observa-se que as cruvas de maiores alturas foram referentes ao tratamento AC 6% e para os tratamentos AC12% e AC 18% as curvas referentes as bandas de interesse tiveram altura semelhante. Desta forma, infere-se que a maior quantidade de AC não ocasionou em mais reações de esterificação.

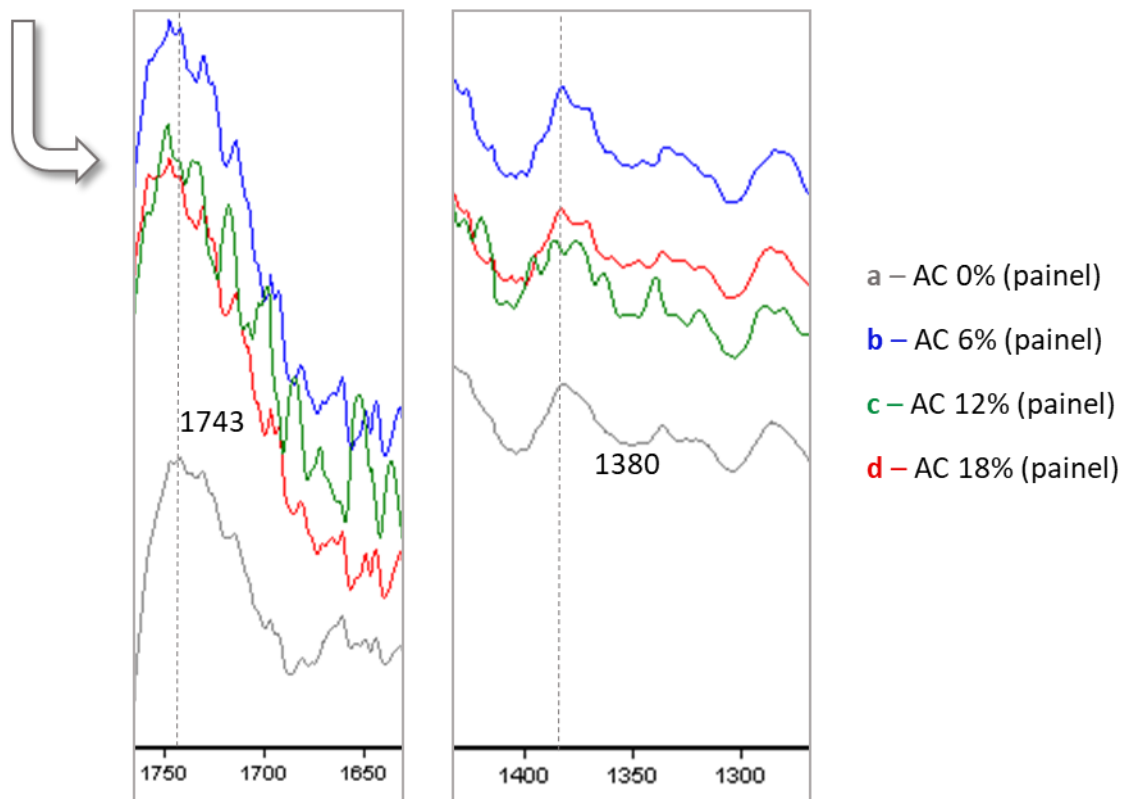
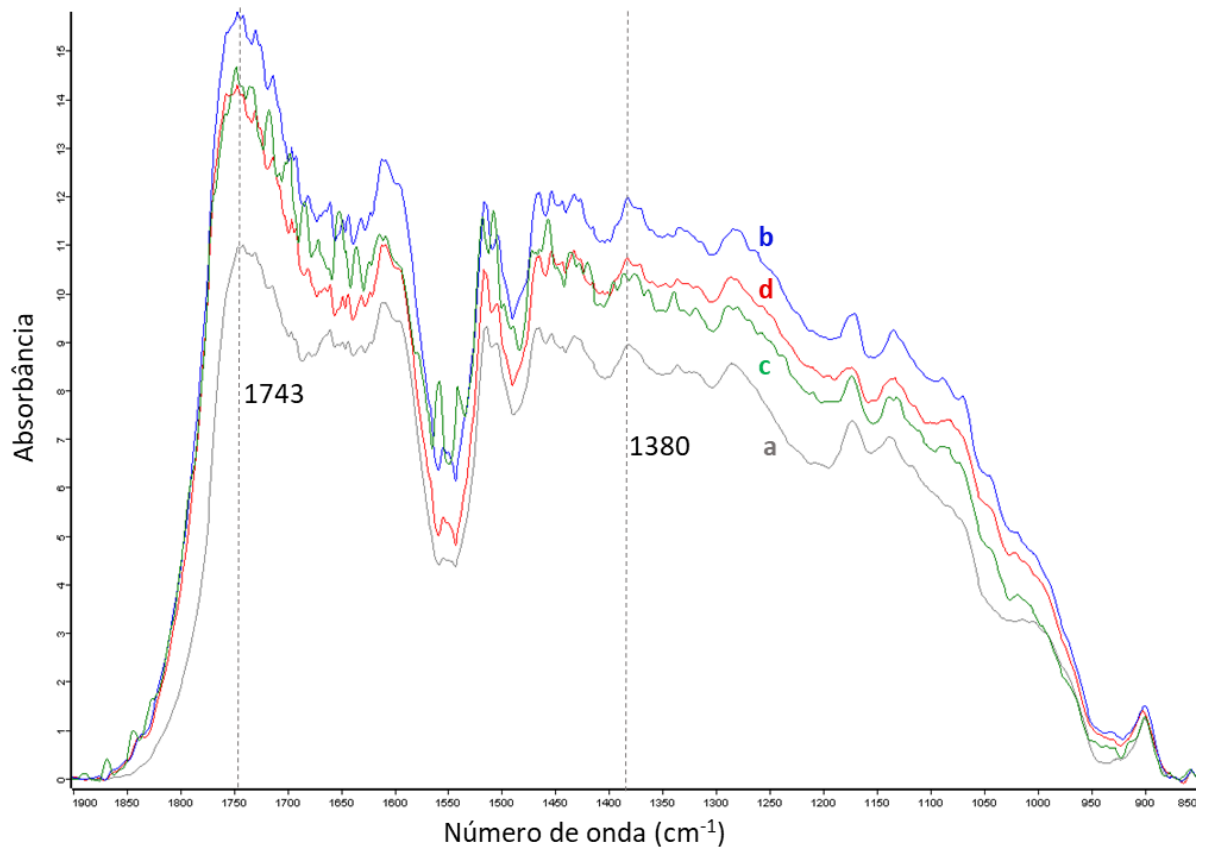


Figura 29 - Espectros de MIR dos painéis e da fibra de coco-da-baía não tratada

A Figura 30 compara painéis AC 18% com partículas tratadas com 18% de AC, após secagem em estufa a 60°C por 6 horas, sem aplicação de calor da prensagem. As diferenças

entres os espectros nas bandas 1738 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} evidenciam a importância da aplicação do calor para que ocorra a esterificação com AC.

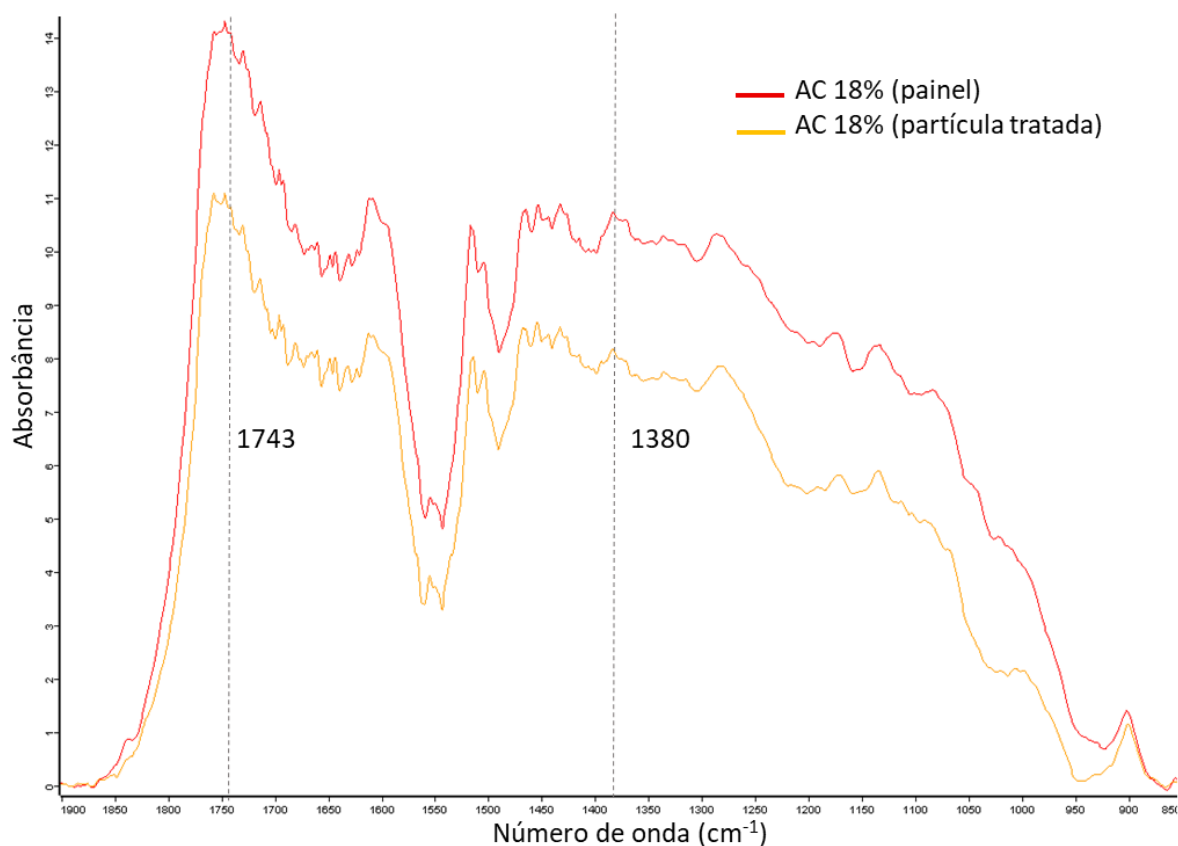


Figura 30 - Espectros dos painéis AC 18% (vermelho) e da fibra de coco-da-baía tratada com 18% de AC, antes da prensagem (roxo).

5.3.3 Melhorias das propriedades mecânicas.

Considerando que nenhum dos tratamentos atingiu em suas médias todos os requisitos da norma NBR 14180 referentes à MOR e MOE, foram propostas duas alterações para melhoria destas propriedades mecânicas: a) aumento da densidade; b) adição de partículas de *Pinus sp.* que visivelmente apresentavam maior espessura. Esta última alteração teve por objetivo reduzir a degradação térmica das partículas causada durante a prensagem.

a) Influência do aumento da densidade

Os painéis AC18% (0,9) apresentaram densidade significativamente superior ao tratamento AC18% (0,75), conforme esperado (Figura 31, a). Os baixos coeficientes de variação para densidade sugerem a homogeneidade dos painéis. O aumento da densidade dos painéis resultou no aumento do inchamento em espessura (IE) (Figura 31, b) devido à liberação

de mais tensões de compressão geradas durante a prensagem. A absorção de água foi menor em painéis mais densos (Figura 31, c) em função da menor proporção de espaços vazios disponíveis para a entrada de água.

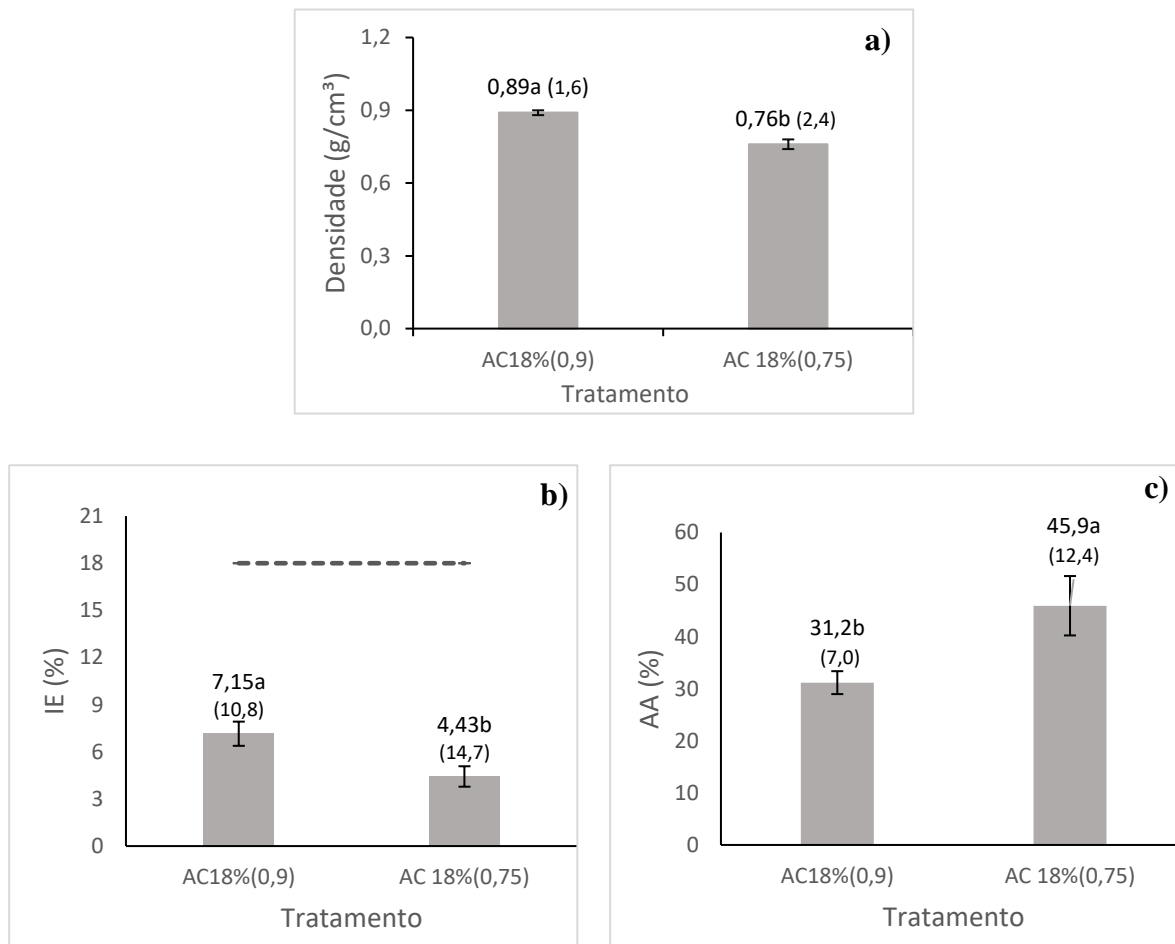


Figura 31- Médias, desvios padrão e coeficientes de variação de densidade (a), inchamento em espessura 24 h (b) e absorção de água 24 h (c) dos tratamentos “AC 18%(0,9)” e “AC 18%(0,75)”.

Entre parênteses estão representados os coeficientes de variação (%). Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste T a 5% de significância. Linha tracejada representa máximo IE permitido pela norma NBR 14810-2 (2013), para painéis tipo 2.

É possível observar na Figura 32 que a maior densidade do tratamento “AC 18% (0,9)” não acarretou em ganhos para TP. Com relação à resistência e rigidez, o aumento da densidade em 17% (de 0,75 g/cm³ para 0,90 g/cm³) ocasionou em melhoria de 26% e 39% em MOR e MOE, respectivamente. Estes resultados diferem do encontrado por Umemura et al. (2015), que demonstraram que, em painéis de pinus com AC, o aumento de densidade de 0,8 g/cm³ para 1 g/cm³ não gera melhorias nas propriedades mecânicas. Com a densidade de 0,90 g/cm³ foi possível superar os parâmetros mínimos de MOE e MOR da norma ABNT 14810 para painéis

P2 (não estruturais para uso em condições secas) e P3 (não estruturais para ambientes úmidos de 2050 MPa)

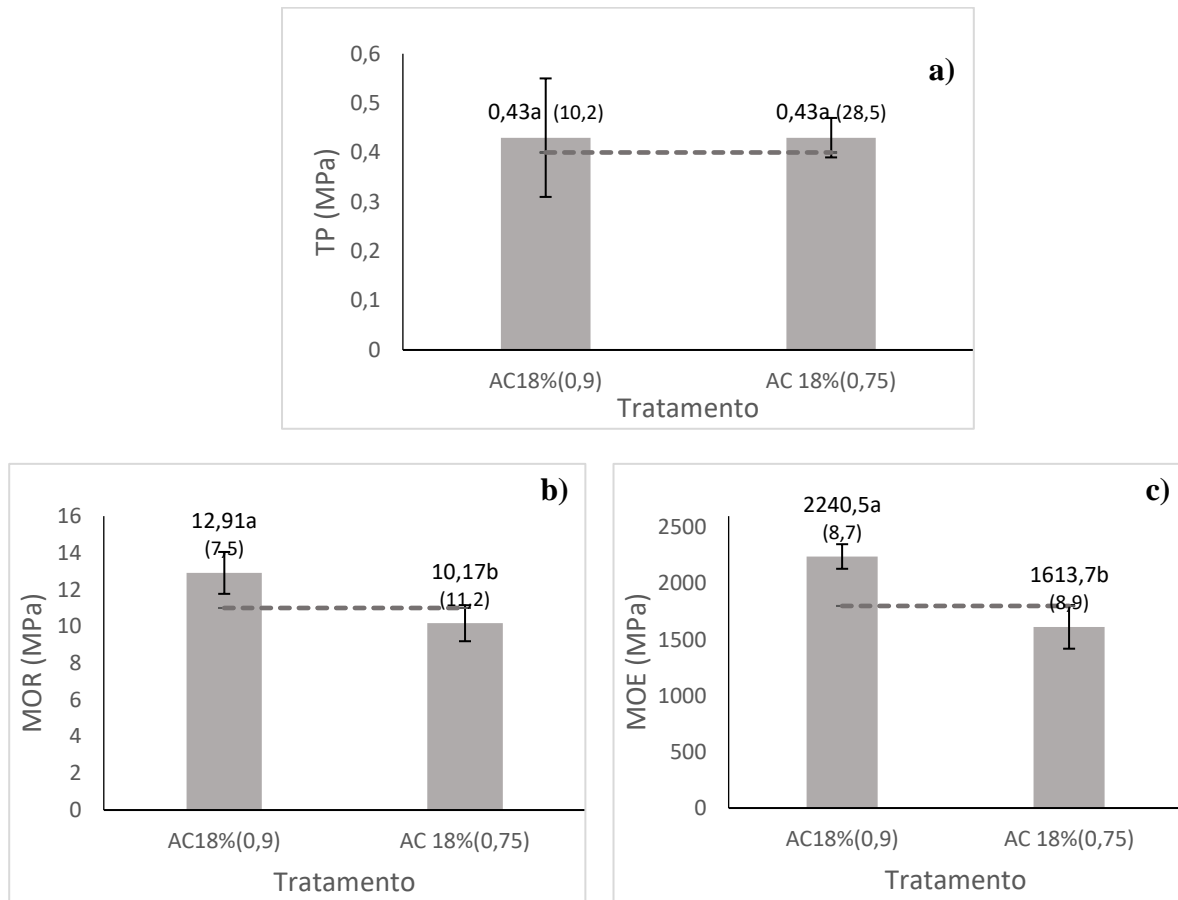


Figura 32- Médias de tração perpendicular (a), módulo de ruptura (b) e módulo de elasticidade (c) dos tratamentos “AC 18% (0,9)” e “AC 18% (0,75)”.

Entre parênteses estão representados os coeficientes de variação (%). Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste T a 5% de significância. Linhas tracejadas representam os mínimos exigidos pela norma NBR 14810-3 (2013), para painéis tipo 2.

b) Influência da inclusão de partículas de pinus.

A inserção das partículas de pinus alterou a rugosidade e coloração da superfície dos painéis (Figura 33, a e b), mas mantiveram a mesma densidade que AC 18%. Os baixos coeficientes de variação para densidade sugerem a homogeneidade dos painéis (Figura 33, c).

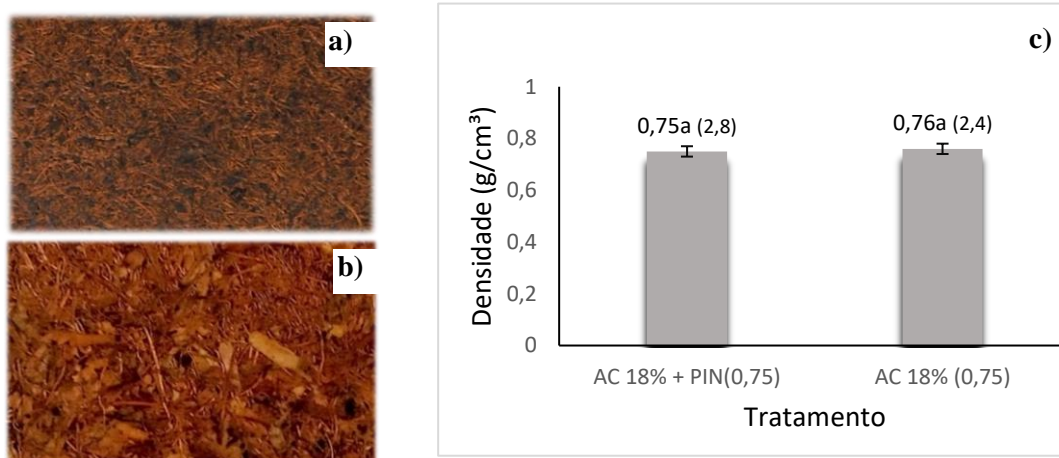


Figura 33- Foto dos painéis AC18% (0,9) (a) e AC18%+PIN (0,75) (b); médias, desvios padrão e coeficiente de variação das densidades dos tratamentos AC18%+PIN (0,75) e AC18%.

Entre parênteses estão representados os coeficientes de variação (%). Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste T a 5% de significância

A inclusão de partículas de pinus ocasionou em aumento de 38% IE o que pode estar associado a inserção de material com maior higroscopicidade. Contudo os dois tratamentos ficaram muito abaixo do inchamento máximo aceito pela norma NBR 14810. Para AA não houve diferença significativa entre os dois tratamentos (Figura 34, a, b).

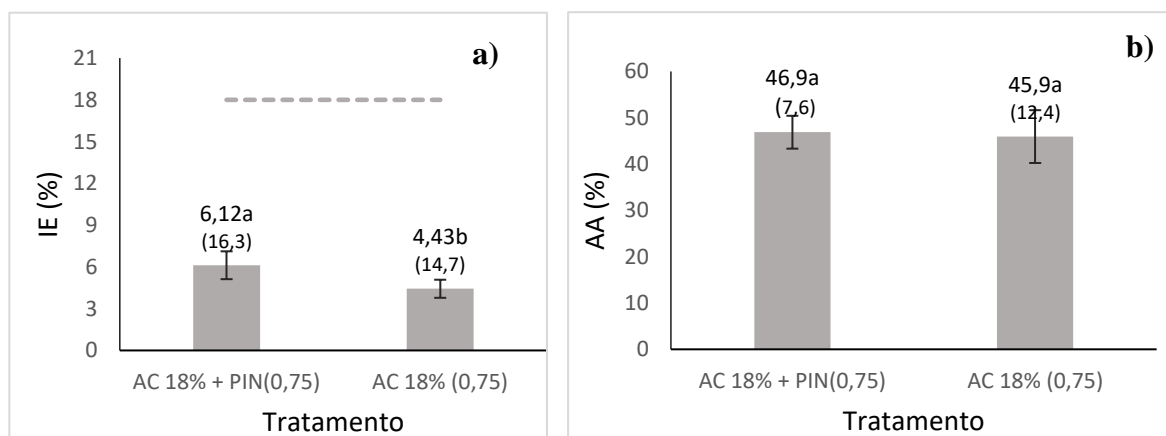


Figura 34- Médias de inchamento em espessura 24 horas (a) e absorção de água 24 h (b) dos tratamentos "AC 18% + PIN (0,75)" e "AC 18%".

Entre parênteses estão representados os coeficientes de variação (%). Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste T a 5% de significância. Linhas tracejadas representam o máximo IE exigido pela norma NBR 14810-2 (2013), para painéis tipo 2.

A inclusão de partículas de pinus ocasionou em redução em números absolutos, mas não estatisticamente significativa, de TP (Figura 35, a). Isso pode ter ocorrido devido ao maior tamanho das partículas de pinus com conseqüente menor superfície de contato com o adesivo. Também não houve alteração significativa para MOR, que representa a resistência, ou seja, o limite máximo a qual o material pode ser exposto a um esforço antes do rompimento completo

deste (Figura 35, b). Para MOE, o uso de pinus gerou aumento significativo, atingindo o mínimo da norma NBR 14810-2 (2013) para painéis não estruturais, uso em condições secas (Figura 35, c). Uma possível explicação para isto foi a menor degradação térmica durante a prensagem que ocorreu com a inclusão de partículas de pinus que visivelmente apresentavam maior espessura. Contudo, são necessárias outras análises para a confirmação desta hipótese.

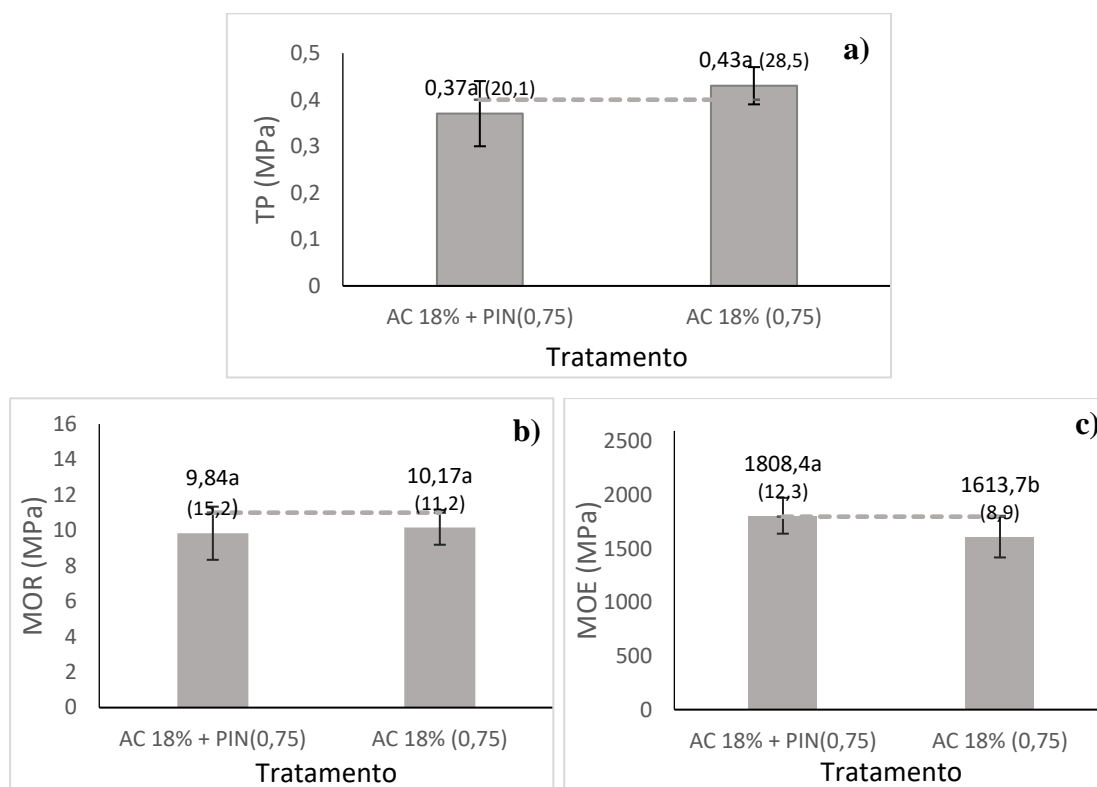


Figura 35- Médias, desvios padrão e coeficientes de variação de (a) tração perpendicular, (b) módulo de ruptura e (c) módulo de elasticidade de “AC 18%+PIN (0,75)” e “AC 18%”.

Entre parênteses estão representados os coeficientes de variação (%). Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si, pelo teste T a 5% de significância. Linhas tracejadas representam os mínimos exigidos pela norma NBR 14810, para painéis tipo 2.

c) Influência da adição de pinus e aumento da densidade sobre os ensaios em água em ebulição.

As duas alterações nos painéis acarretaram em melhorias na resistência da colagem após ensaio de imersão em água em ebulição, uma vez que as médias se mantiveram muito acima do exigido pela norma para painéis P3, para uso não estrutural em condições úmidas. Considerando somente esta propriedade, os tratamentos AC 18% (0,9) e AC 18%+PIN (0,75) atendem os requisitos para a condição de uso mais extrema, P7, para uso em condições severas de carga em ambientes úmidos. A tração perpendicular (TP”), mesmo após processo de degradação pela

imersão em água fervente, foi semelhante à TP dos corpos de prova que não passaram por processo de deterioração, com exceção do tratamento AC 18% (0,75) (Tabela 16).

Tabela 16- Médias e coeficientes de variação (entre parênteses) para inchamento volumétrico (IV) e resistência à tração perpendicular (TP'') após ensaio em água em ebulição.

Tratamento	TP'' (N/mm ²)	IV (%)	MÁX IV (%)	MIN IV (%)
AC 18% (0,9)	0,43a (15,9)	1,2 (113,3)	2,2	-1,4
AC 18%+PIN (0,75)	0,34b (14,4)	0,2 (594,3)	1,6	-2,3
AC 18% (0,75)	0,20c (30,8)	1,4 (46,3)	1,4	-0,1
ABNT 14810-2 (painéis P3)	0,09	----	----	----

Médias seguidas da mesma letra, na mesma coluna, não diferem entre si, pelo teste de Tukey a 5% de significância.

O inchamento volumétrico (IV) após o ensaio de água em ebulição também foi muito baixo para todos os tratamentos. Não foi possível aferir diferenças estáticas entre os tratamentos para IV devido aos altíssimos coeficientes de variação. Os resultados para IV e TP* evidenciam a ótima resistência do material à água, bem como a estabilidade da colagem em ambientes úmidos. Os baixos valores e a existência de alguns valores negativos para IV (Tabela 15) possivelmente estão associados à perda de material que ocorreu durante a imersão em água em ebulição ou a secagem em estufa, que para os três tratamentos foi cerca de 6%.

5.3.4 Correlações as propriedades físico-mecânicas.

Na Tabela 16, nota-se que a inclusão de mais dados para painéis com 18% de AC, devido à junção de dois tratamentos que diferiam somente quanto a densidade - AC18% com AC18% (0,9) - aumentou todas as correlações entre densidade e as outras propriedades.

As correlações de Pearson (r) (Tabela 16) indicam que a densidade apresentou forte relação linear positiva, com significância a 1%, com MOR e MOE em todos os tratamentos. Também há forte correlação linear negativa entre densidade e AA, com exceção dos painéis com partículas de pinus -AC18%+PIN. Conforme se aumenta a densidade, maior a quantidade de material a ser rompido e menor a proporção de espaços vazios para a entrada de água. Para TP, as correlações no geral foram de baixas a moderadas.

Tabela 17- Comparativo entre as correlações de Pearson entre densidade aparente e outras propriedades físicas e mecânicas dos painéis com diferentes teores de AC.

Tratamentos	IE	AA	MOR	MOE	TP
AC 6%	- 0,36	- 0,57*	0,94**	0,99**	0,15
AC 12%	- 0,12	- 0,71**	0,89**	0,94**	0,52*
AC 18%	0,16	- 0,77**	0,79**	0,90**	0,37
AC18% +AC 18% (0,9)	0,72**	-0,98 **	0,91**	0,97**	0,47*
AC 18%+PIN (0,75)	-0,06	-0,34	0,80**	0,74**	0,16

*Correlação significativa a 5%. **Correlação significativa a 1%.

Os valores das correlações entre densidade e IE foram baixos e ambíguos, variando bastante entre os tratamentos, o que pode ter ocorrido devido ao fato do número de amostras ser insuficiente para correlação destas propriedades. Somente com o aumento do número de dados e com maior variação de densidade, possibilitado pela junção de dois tratamentos AC 18%, constatou-se alta correlação entre estas duas propriedades. É possível que os altos coeficientes de variação para IE sejam a causa, uma vez que o coeficiente de correlação de Pearson é sensível à alta variabilidade de dados. Aparentemente, o aumento do número de dados resolveu isto. Correlações positivas entre IE e densidade foram descritas em outros trabalhos, pois densidades maiores geram mais tensões de compressão que são liberadas em contato com a água (ALBUQUERQUE, 2002; MELO & DEL MENEZZI, 2010).

Analisando as correlações entre densidade e AA, observou-se aumento gradual com o acréscimo no teor de AC. Com isso levanta-se a hipótese de que quanto maior a resistência da colagem à água, menor o rompimento de ligações pelo inchamento em espessura e menos espaços são criados pela água. Desta forma, a entrada de água no painel limita-se aos espaços vazios pré-existentes, o que está altamente relacionado à densidade. Logo, a correlação de AA com densidades pode ser usada como parâmetro para aferir a resistência da colagem à umidade.

Na Figura 36 pode-se observar a influência da densidade sobre as propriedades físico-mecânicas de painéis prensados com 18% de AC, e densidades variando entre 0,64 g/cm³ a 0,94 g/cm³. A partir da distribuição dos dados, foram geradas equações lineares para predição dessas propriedades a partir da densidade.

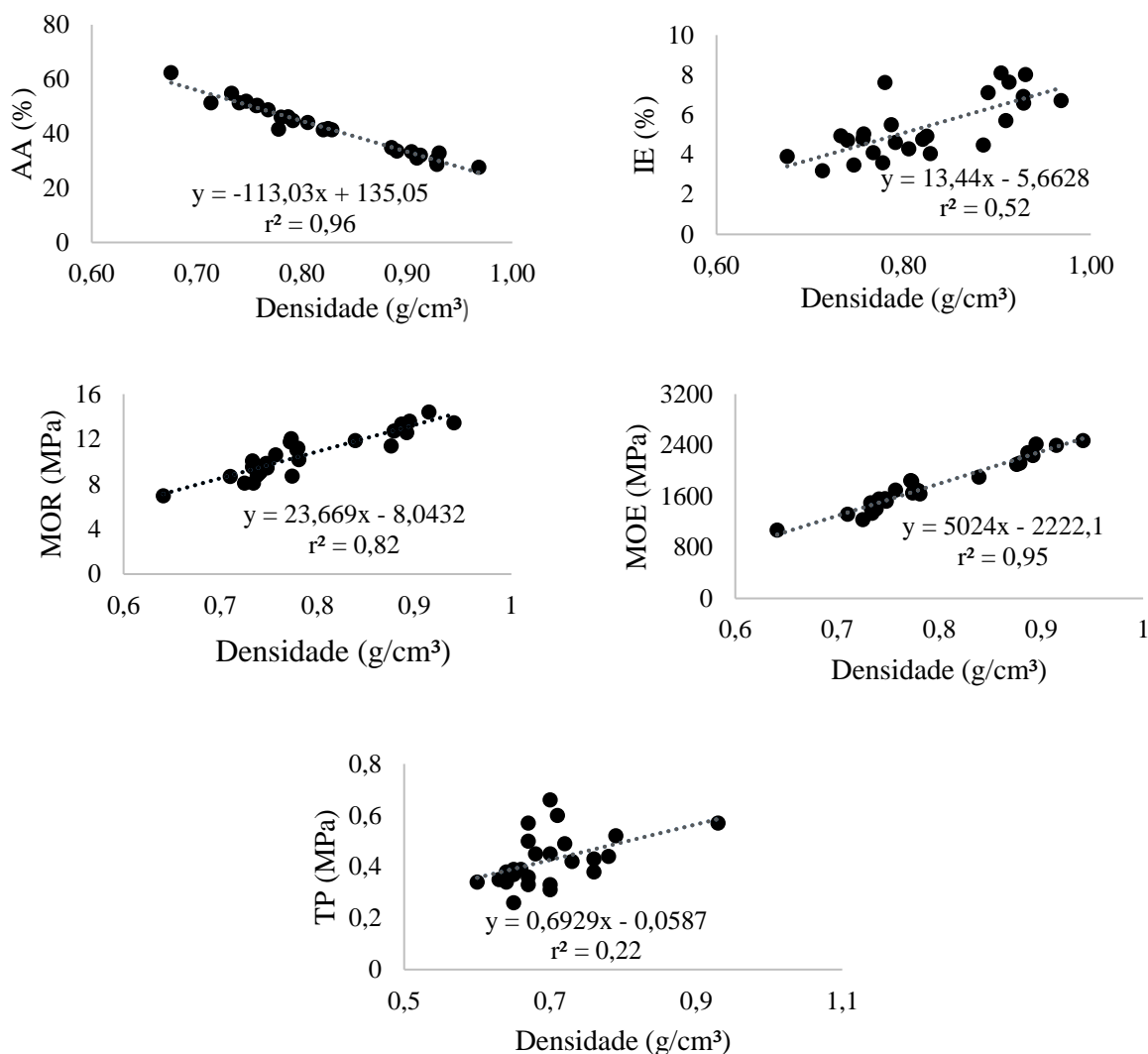


Figura 36- Modelo de regressão linear simples, equações, coeficientes de determinação (r^2) entre densidade e absorção de água (AA), inchamento em espessura (IE) módulo de ruptura (MOR), módulo de elasticidade (MOE) e resistência à tração perpendicular (TP).

Ressalta-se que as inferências feitas acerca da influência da densidade restringem-se à variação de 0,64 g/cm³ a 0,94 g/cm³. Acima desta faixa é provável que a influência seja alterada, pois conforme demonstrado por Umemura et al. (2015) em altas densidades, MOR e IE tendem a estabilizar-se. Um fator limitante para o aumento da densidade está relacionado às dificuldades de prensagem, pois quanto maior a densidade mais água contida nos painéis para ser liberada por evaporação e menos espaços disponíveis para a liberação de vapor. Desta forma, tentou-se produzir painel com densidade superior a 1 g/cm³, mas não houve espaços vazios suficientes para a vazão das bolhas internas formadas pela evaporação da água. Isso danificou o painel devido ao efeito denominado “blow”, quando o vapor de água que deveria ser liberado pelas laterais dos painéis fica retido no interior em bolhas de ar com altas pressões e que são liberadas durante prensagem, danificando os painéis.

Na Figura 37 estão plotadas as equações lineares de determinação de MOE e MOR a partir de MOEd. Pela distribuição dos dados e pelos coeficientes de determinação (r^2), conclui-se que para painéis com 18% de AC é possível prever as propriedades mecânicas MOR e MOE a partir de ensaio não destrutivo com o aparelho “*Stress Wave*”.

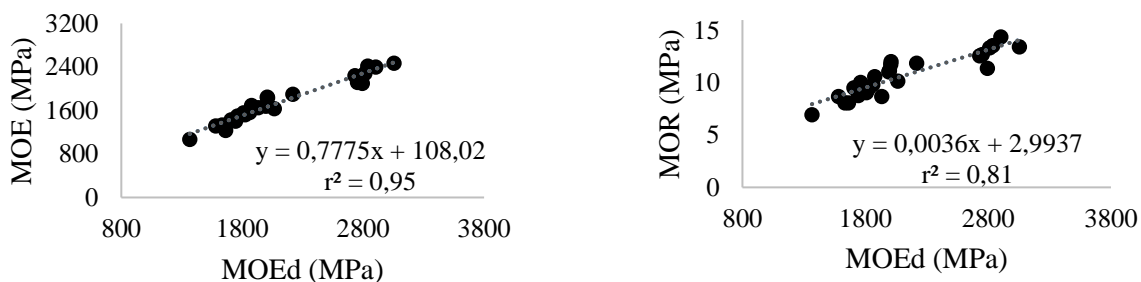


Figura 37- Modelo de regressão linear simples, equações, coeficientes de determinação (r^2) entre Módulo de Elasticidade Dinâmico (MOEd) e Módulo de Elasticidade (MOE) e Módulo de Ruptura (MOR) gerado a partir da junção dos tratamentos AC18% e AC18% (0,9)

5.3.5 Comparativo dos resultados com outros estudos.

É importante comparar os resultados obtidos também com outros painéis produzidos em pesquisas. Para tanto foram montadas tabelas comparativas.

A Tabela 18 compara os dados com painéis produzidos usando AC sozinho ou acompanhado de sacarose e outras partículas ou fibras. As quantidades de AC e os parâmetros de prensagem dos trabalhos foram, no geral, semelhantes ao deste trabalho. Todos os painéis produzidos com AC e outras partículas (pinus, eucalipto, sorgo e teca) tiveram maiores valores de MOE e MOR do que este trabalho. A tração perpendicular dos painéis produzidos com AC também se situou entre os menores valores. É possível que isso tenha ocorrido devido à baixa espessura das fibras de coco-da-baía, o que ocasionou maior degradação térmica destas quando expostas às altas temperaturas de prensagem, com perda de resistência e rigidez dos painéis.

Com relação à IE, os painéis deste trabalho apresentaram os menores valores se comparados aos outros painéis com AC da Tabela 18. Isso evidencia a ótima resistência à água dos painéis, proporcionada pela combinação AC + coco-da-baía e o potencial de aplicação deste material em ambientes úmidos. Para AA, os valores situaram-se dentro da média dos painéis com AC. Para TP, os resultados deste trabalho situaram-se abaixo do encontrado em outros trabalhos com AC, sendo superior apenas a dois dos dez tratamentos descritos na Tabela 18, que são: painéis de bagaço de sorgo, confeccionados por Kushumah et al. 2016, com 5% de AC, e dos painéis de teca, com 10% de AC, confeccionados por Widyorini et al. (2016).

Comparando-se os resultados com os painéis “*binderless*” de coco-da-baía produzidos por Junior (2017) e Vieira (2013) (Tabela 19), observa-se que os tempos e temperaturas de prensagens destes dois estudos foram superiores. Contudo, os painéis produzidos neste estudo apresentaram MOR semelhante e MOE superior aos dos painéis produzidos por Vieira (2013). Junior et al (2017) encontraram valores superiores para MOR e MOE, no entanto os autores produziram painéis com maiores densidades, de 1,37 g/cm³.

As maiores diferenças entre os painéis produzidos neste estudo com relação à painéis “*binderless*” foram observadas na colagem entre as partículas (quantificada por TP) e na resistência à água (quantificada por IE e AA). Para IE, os painéis AC 18% (0,75) e AC 18% (0,9) tiveram valores de 4,4% e 7,2%, respectivamente, muito inferiores à média de painéis “*binderless*” de 53%. Para AA, os valores foram 46% e 31%, também inferiores à média dos painéis “*binderless*” de 86%. Para TP os valores encontrados neste estudo para painéis com 18% de ácido cítrico (0,43), foram superiores à média de painéis binderless (0,13).

A Tabela 19 também apresenta dados de painéis particulados produzidos com coco-da-baía e adesivos sintéticos. Painéis produzidos por Fiorelli et al. (2015) de 100% coco-da-baía e dois adesivos sintéticos tiveram melhores propriedades mecânicas (MOR, MOE e TP) do que os painéis com AC, com exceção de MOR de um tratamento com PU de óleo de mamona. Nota-se também, que IE dos tratamentos AC 18% foi inferior aos painéis produzidos por Fiorelli et al. (2015), e AA foi semelhante para a densidade 0,85 e superior para a densidade 0,76. Ressalta-se que no trabalho de Fiorelli et al (2015) foi aplicada parafina nos painéis, aditivo que reduz a absorção de água.

Comparando-se os painéis de AC com os produzidos por Dihane (2016) compostos por 20% de coco-da-baía, partículas de bambu e PU de óleo de mamona, observa-se que o tempo de prensagem foi semelhante, mas a temperatura aplicada por Dihane (2016) foi inferior. No geral, MOR e MOE foram ligeiramente superiores e TP foi bem maior para os painéis produzidos por Dihane (2016). Para IE e AA, os valores de Dihane (2016) foram semelhantes.

Brito et al. (2004) produziu painéis com 20% de coco-da-baía e UF como adesivo e obteve resultados inferiores ao encontrado nos painéis com AC para todas as propriedades mecânicas (MOE, MOR e TP) e físicas (IE e AA). No entanto, o trabalho em questão produziu painéis com densidades menores (~0,63 g/cm³)

Tabela 18 - Comparações entre propriedades físicas e mecânicas deste trabalho com painéis particulados prensados com AC, utilizando diferentes partículas.

Referência	Partícula	Adesivo	Prensagem	Dens. (g/cm ³)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	TP (MPa)	IE ^{24h} (%)	AA (%)
AC 18%	Coco-da-baía	18% AC	185°C/10 min	0,76	10	1614	0,43	4,4	46
AC 18% (0,9)		18% AC	185°C/10 min	0,89	12,9	2241	0,43	7,16	31,2
Pereira, (2017)	Eucalipto	18% AC	180°C/10 min	0,8	12	2824	0,49	22	52
Kusumah <i>et al.</i> , (2016)	bagaço de sorgo	5% AC	200°C/10 min	0,8	≈15	≈3700	≈0,4	≈50	≈105
		10% AC			≈19	≈4100	≈0,6	≈27	≈75
		20% AC			≈22	≈5270	≈0,9	≈9	≈62
		30% AC			≈19	≈4500	≈1	≈9	≈60
Widyorini <i>et al.</i> , (2016)	teca	10% AC	200°C/10 min	≈0,9	≈12	≈3700	≈0,37	≈4	≈17
		10% AC	180°C/10 min		≈11	≈3000	≈0,4	≈13	≈30
Umemura <i>et al.</i> , (2015)	pinus	30% AC/ Sacarose (25/50)	200°C/10 min	0,6	≈12,5	≈2100	≈0,6	≈12	≈40
			200°C/10 min	0,8	≈20	≈4600	≈1,6	≈12	≈21
			180°C/10 min	0,8	≈19	≈4500	≈1	≈50	≈40
MÉDIAS					16	3829	0,7	20	50

Tabela 19 - Comparações entre propriedades físicas e mecânicas com painéis particulados de coco-da-baía, utilizando diferentes adesivos.

Referência	Partícula	Adesivo	Prensagem	Dens. (g/cm ³)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	TP (MPa)	IE 24h (%)	AA (%)
AC 18%	coco-da-baía	18% AC	185°C- 1min/mm	0,76	10	1614	0,43	4,4	46
AC 18% (0,9)		18% AC	185°C/1 min/mm	0,89	12,9	2241	0,43	7,16	31,2
Junior, (2017)	coco-da-baía (HDF)*	“Binderless”	210°C 0,8min/mm	1,37	18	3410	---	49	48
Vieira, (2013)	coco-da-baía	“Binderless” (TU* 10%)	190°C 1,5min/mm	0,77	8,7	732	0,18	64,91	128,1
		“Binderless” (TU* 20%)	190°C 3min/mm	0,89	13,58	1238	0,07	45,15	83,1
MÉDIAS					13	1793	0,13	53	86
Fiorelli <i>et al.</i> , (2015)	coco-da-baía com 1% de parafina	PU de óleo de mamona (10%)	100°C 1 min/mm	0,76	25,4	1662	2	6,92	23,7
		UF (12%)	130°C 0,8min/mm	0,85	15,9	2341		19,9	34,3
Dihane, (2016)	20% coco da baía + bambu	PU de óleo de mamona (10%)	90°C- 0,8min/mm	0,73	13,9	2041	0,98	8,26	42,6
		UF (6%)		0,77	15,4	2209	1,02	7,75	38,0
Brito <i>et al.</i> , (2004)	30% coco da baía + Pinus	UF (6%)	160°C/10min	0,63	1,6	1634,9	0,36	20	96
		UF (8%)	(espessura não especificada)	0,61	1,3	1303,3	0,35	18	98
MÉDIAS					12,3	1865,2	0,94	13,4	55,4

*Teor de umidade do colchão.

5.4 CONCLUSÕES

- O tratamento das fibras de coco-da-baía com AC possibilitou a formação dos painéis com menores tempos de prensagem do que painéis “*binderless*” prensados sem AC.
- Os painéis com AC apresentaram alta resistência à água, o que foi comprovado pela alta estabilidade dimensional nos ensaios de absorção de água e inchamento em espessura (24h) e nos ensaios de imersão em água em ebulição. O material pode ser usado em ambientes úmidos.
- A colagem com AC envolve reações de esterificação.
- A maior quantidade de ácido cítrico influenciou positivamente a resistência dos painéis à umidade, mas não teve efeito significativo sobre as propriedades mecânicas.
- Para os painéis particulados de coco-da-baía e AC a densidade é um fator de grande influência sobre a propriedades mecânicas.
- Com o aumento da densidade dos painéis AC 18%, para 0,90 g/cm,³ foi possível atingir todos os parâmetros mínimos da norma ABNT 14810 referentes MOE, MOR, TP, IE, AA e TP”, para os painéis tipo P2, de uso não estrutural para condições secas.
- Considerando somente parâmetros referentes à resistência à água (IE e TP”), todos os tratamentos atingiram o mínimo da norma.
- Ao contrário do esperado, a adição de partículas de pinus não gerou melhorias nas propriedades físicas e mecânicas dos painéis. No geral não houve diferença significativa entre os tratamentos PIN e AC 18% para as propriedades físicas e mecânicas, com exceção de TP e IE.

6 CAPÍTULO III: Influência da adição de ácido cítrico sobre a resistência à deterioração biológica por fungos, em painéis particulados de coco-da-baía.

6.1 INTRODUÇÃO

A susceptibilidade ao ataque de organismos xilófagos de painéis particulados é influenciável por variáveis aplicadas no processo produtivo, tais como composição das partículas, tipo de adesivo e qualidade da colagem. Visando a prevenção do ataque por fungos e insetos, podem ser aplicados junto à cola substâncias preservantes, tais como CCA (Arseniato de Cobre Cromatado) e CCB (Borato de Cobre Cromatado). No entanto, a aplicação destes produtos é questionável quanto à toxicidade, uma vez que são lixiviados para o meio ambiente (BRANDT et al. 2006)

Com a crescente preocupação ambiental e legislações mais restritivas para o uso de biocidas, observa-se o aumento de pesquisas para o desenvolvimento de preservantes menos tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana. Entre estes, Brandt et al (2006) destacam substâncias extraídas de plantas, aplicação de microorganismos como agentes de proteção e substâncias que inibem a ação enzimática de organismos xilófagos. Neste contexto, Ibach & Rowell (2000) criaram o conceito de “polímeros bioativos” que consistem na aplicação destas moléculas na madeira, causando polimerização dentro das células. Estas modificações químicas aumentam a resistência da madeira ao ataque de fungos e térmitas.

O ácido cítrico, assim como outros ácidos carboxílicos, pode atuar como um agente de reticulação polimérica na madeira, assim como um polímero bioativo. Hasan et al. (2007) demonstraram que a impregnação do ácido cítrico em madeira de pinus, seguida da aplicação de calor, reduziu em 5,3 vezes a susceptibilidade ao ataque do fungo de podridão parda *Gloeophyllum trabeum*. Este tratamento aplicado à madeira de *Fagus sylvatica* reduziu em 6,1 vezes a susceptibilidade ao ataque do fungo de podridão parda *Poria placenta* (DESPOT et al. 2008).

Papadopoulos & Hill (2002) ao analisarem madeira tratada com alguns ácidos carboxílicos anidridos, demonstraram a efetividade destes tratamentos na redução do ataque do fungo de podridão parda *Coniophora puteana*. Os autores propuseram que estes ácidos alteram a estrutura das paredes celulares, bloqueando as micro cavidades da parede celular da madeira, o que reduz o acesso dos agentes de deterioração de baixo peso molecular produzidos pelos fungos. Estes agentes de baixo peso molecular são os precursores da deterioração enzimática

por fungos, que abrem espaço para ação de enzimas de maior peso molecular sob a parede celular, uma vez que estas enzimas são muito grandes para se acoplarem às micro cavidades da parede celular da madeira não deteriorada.

Desta forma, assim como a madeira tratada com ácidos carboxílicos, é possível que a aplicação do AC em painéis de fibras e partículas, além de promover a colagem, funcione como agente de redução do ataque de organismos xilófagos. Um outro indicativo disto, é o uso atual do AC na indústria alimentícia como conservante (agente bacteriostático) que previne o crescimento de microrganismos.

No entanto, pelo fato da aplicação do AC em painéis de fibras e partículas ser relativamente recente, foi encontrado na literatura científica apenas um estudo que verifica o efeito do AC em painéis sobre o ataque de organismos xilófagos. Indrayani et al. (2015) avaliaram a susceptibilidade ao ataque de térmitas em MDF colado com ácido cítrico, composto por fibras de folhas de abacaxi. Os autores comprovaram a redução do ataque de organismos xilófagos devido à aplicação do ácido cítrico, sugerindo que os compostos químicos derivados do ácido cítrico inibem o ataque por térmitas.

Com relação à influência do AC sobre o ataque de fungos xilófagos, em painéis particulados, não foram encontrados trabalhos publicados. Portanto, este trabalho tem por objetivo analisar a influência da adição do ácido cítrico nos painéis sobre a resistência ao ataque de fungos apodrecedores *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*, em laboratório.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS.

Os ensaios de apodrecimento acelerado foram conduzidos no setor de Biodegração e Preservação da madeira do LPF, e realizados segundo as metodologias das normas ASTM D 1413 (1994) e ASTM D 2017 (2005). Foram testados painéis de coco-da-baía prensados com 12% de ácido cítrico (AC 12%) e a 0% de ácido cítrico (AC 0%). A confecção destes painéis seguiu a metodologia descrita no capítulo 1, itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3. Os testes foram realizados com uma espécie de fungos de podridão branca (*Trametes versicolor*) e de podridão parda (*Gloeophyllum trabeum*).

6.2.1 Preparação do substrato

O substrato foi composto de latossolo vermelho, contido em horizonte B, coletado na Fazenda Água Limpa da UnB. O pH do solo foi ajustado para aproximadamente 5 e

posteriormente o substrato foi acondicionado em estufa a $102 \pm 3^{\circ}\text{C}$, por 24 horas. A umidade foi ajustada com acréscimo de água deionizada para aproximadamente 130% da Capacidade de Retenção de água (CRA).

6.2.2 Ensaio de resistência ao apodrecimento por fungos.

Os fungos utilizados foram cultivados em meio de cultura e armazenados em ambiente refrigerado no Laboratório de Produtos Florestais (LPF). Os micélios foram retirados do meio de cultura e fragmentados em liquidificador em 500ml de solução líquida de malte a 3%. Em câmaras de incubação, foi feita a inoculação dos fungos dentro de frascos de vidro de 250 mL, já esterilizados em autoclave, contendo cerca de 70 g de substrato preparado. O desenvolvimento inicial dos fungos foi feito sobre placas suporte de madeiras de pinus para *G. trabeum* e embaúba para *T. versicolor*. Sobre cada placa, foi inoculado 1 ml da solução, os frascos foram fechados e permaneceram por 30 a 45 dias em incubadora a 26°C e 70% de umidade, para o crescimento dos fungos (Figura 38).

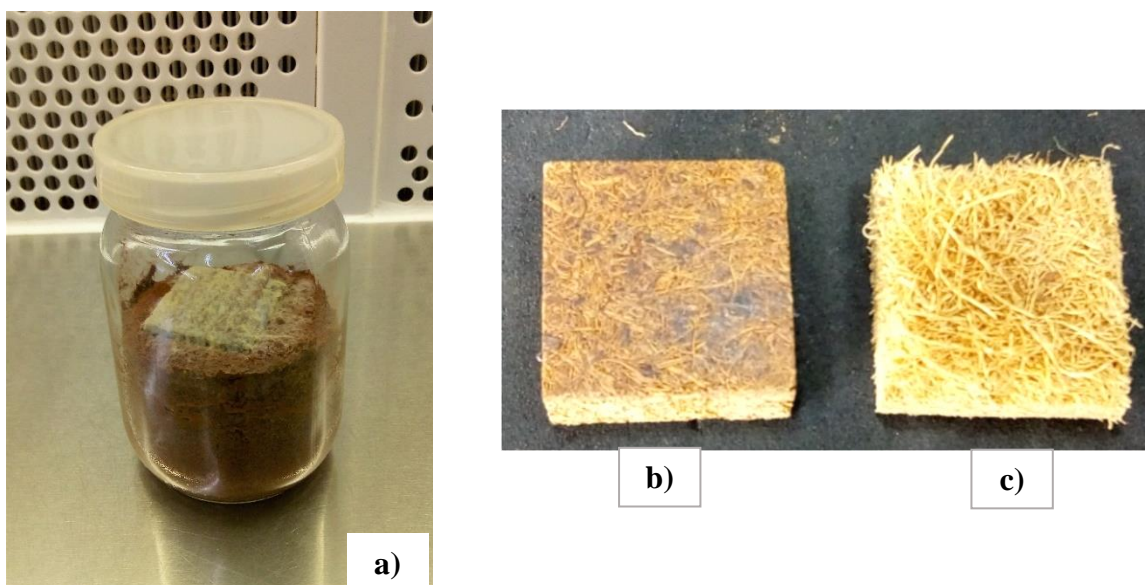


Figura 38 - Frasco com de fungo podridão branca (*Trametes versicolor*) cultivado, pronto para a inserção dos corpos de prova (a). Corpos de prova usados no ensaio de AC 12% (b) e AC 0% (c).

Os corpos de prova (CPs) foram acondicionados em estufa de circulação forçada a 50°C , até massa constante, neste momento mediu-se a massa inicial (M_0) com balança de 0,0001g de precisão e posteriormente foram esterilizados em autoclave a 120°C , por 45 min. Os CPs foram inseridos dentro dos frascos de vidro, sobre a placa suporte de madeira contendo os fungos

previamente colonizados. Os frascos de vidro permaneceram em incubadora a 26°C e 70% de umidade e após o período necessário para o ataque dos fundos (de 69 dias) o ensaio foi finalizado e os CPs dos painéis AC 0% e AC 12% foram retirados. Para mensuração da perda de massa, os micélios aderidos aos blocos foram cuidadosamente removidos, e os CPs foram então acondicionado em estufa sob as mesmas condições iniciais até atingirem massa constante, quando foram pesados em balança analítica com 0,0001 de precisão. Para cálculo de ΔM utilizou-se a Equação 7:

(Equação 7)

$$\Delta M = \left(\frac{M_i - M_f}{M_i} \right) \times 100$$

onde:

ΔM = perda de massa residual em porcentagem;

M_i = massa inicial em gramas;

M_f = massa final em gramas.

As classes de resistência foram definidas conforme a norma ASTM D 2017 (2005), descritas na Tabela 20.

Tabela 20 - Classificação de materiais conforme resistência ao ataque de fungos.

Classe de resistência	Perda de massa	Massa residual
Altamente resistente (AR)	0 a 10	90 a 100
Resistente (R)	11 a 24	76 a 89
Resistência moderada (RM)	25 a 44	56 a 75
Não resistente (NR)	≥ 45	≤ 55

Foi mensurado também o Novo Índice de Susceptibilidade ao Ataque de Fungos (NISA), proposto Curling & Murphy (2002), pela Equação 8:

Este índice denominado por Curling & Murphy (2002) de “*New Decay Susceptibility Index*” (“*new*” *DSI*), relaciona a perda de massa do material de interesse com a espécie referência e considera também a densidade dos materiais, nesse aspecto se diferencia do ISA, (ou, em inglês, *DSI*). Conforme os autores, a inclusão da densidade das amostras no cálculo retrata de forma mais precisa a deterioração do material por fungos. Por exemplo, considerando-se que dois materiais de densidades diferentes, 0,5 g/cm³ e 1 g/cm³, perderam ambos 10% de massa por deterioração, o segundo teve o dobro da quantidade de material degradado (em gramas), se

comparado ao primeiro. Portanto, o uso do NISA possibilita comparação mais precisa entre dois materiais com densidades diferentes.

(Equação 8)

$$\text{NISA} = \frac{\text{PMi} \cdot \rho_i}{\text{PMr} \cdot \rho_r}$$

onde:

NISA= novo índice de susceptibilidade ao ataque por fungos(%);

PMi= perda de massa do material de interesse (%);

PMr= perda de massa da espécie referência, pinus ou embaúba (%);

ρ_i = densidade do material de interesse (Kg/m³);

ρ_r = densidade da espécie referência, pinus ou embaúba (Kg/m³).

O índice viabiliza ainda a comparação do material de interesse com a espécie referência, se NISA for maior que 100, isto significa que o material de interesse é mais susceptível ao ataque de fungos do que a espécie controle. Nos casos em que NISA for menor que 100, conclui-se que a espécie controle sofreu maior deterioração que o material de interesse.

6.2.3 Delineamento experimental.

Para cada tratamento, AC 0% e AC 12%, utilizou-se 36 corpos de prova de 2,5 cm x 2,5cm x 1 cm, sendo 18 para resistência a *T. versicolor*, e 18 para *G. trabeum*. Estes CPs foram retirados de 3 painéis, conforme esquema da Figura 22 do Capítulo 1. Visando verificar o vigor vegetativo dos fungos, foram usados 17 corpos de prova de embaúba (*Cecropia sp.*) para o fungo *T. versicolor* e 17 de pinus (*Pinus sp.*) para o fungo *G. trabeum*, todos de 2,5cm x 2,5 cm x 1cm. O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso (DIC). A análise estatística entre os tratamentos AC 12% e AC 0% foi feita por teste T a 5% de significância e para comparações entre mais de duas amostras aplicou-se ANOVA seguida de teste Tukey, ambos a 5% de significância. Em todas as análises estatísticas optou-se por não retirar os valores considerados “outliers”.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

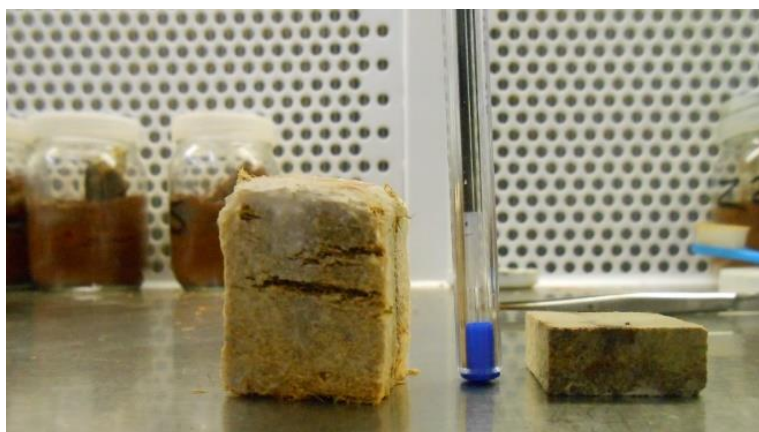
Os painéis prensados com 0% de ácido cítrico tiveram densidade média superior aos painéis AC 12%, apesar da quantidade de partículas alocada na confecção ter sido a mesma (Tabela 21). O que reflete maior deterioração térmica do painel AC 12% durante a prensagem.

Tabela 21- Valores médios de densidade, após secagem em estufa, antes do ensaio de biodeterioração, dos corpos de prova usados nos ensaios de biodeterioração.

	AC 0%	AC 12%	Pinus	Embaúba
Densidade (g/cm ³)	0,75 (10,5)	0,64 (9,2)	0,42 (10,0)	0,47 (8,2)

Entre parênteses estão representados os coeficientes de variação (CV).

Após 69 dias, as espécies referência tiveram perda de massa de 42% para pinus (no ensaio com *T. versicolor*) e 63% para embaúba (nos ensaios com *G. trabeum*) (pinus e embaúba) perderam cerca de 50% de massa e os ensaios puderam ser finalizados. Para ambos os fungos, visivelmente, os corpos de prova AC 0% incharam mais e as fibras se soltaram durante a limpeza (Figuras 39, 40 e 41), sendo necessário trabalho minucioso para a retirada dos fungos sem a perda de fibras. Isso reflete a menor adesão entre as partículas e pouca resistência à água dos painéis AC 0%, conforme observado nos ensaios de absorção de água (Capítulo II). Os demais corpos de prova, AC 12%, pinus e embaúba, mantiveram espessura e integridade semelhante a inicial, no entanto com perceptível perda de resistência mecânica, observada ao se pressionar o material.



*Figura 39 - Corpos de prova dos tratamentos AC 0% (esquerda) e AC 12% (direita) após o ensaio de biodeterioração por *T. versicolor*, antes da limpeza.*

Com relação à *T. versicolor*, os dois tratamentos foram classificados como resistentes apesar da perda de massa do tratamento AC 12% ter sido quase a metade da perda de massa de AC 0%. Houve diferença significativa entre os tratamentos, AC 0% teve maior perda de massa

pela deterioração do fungo *T. versicolor* (Figura 40) sendo classificado como de resistência moderada ao ataque deste fungo. O AC 12% foi classificado como resistente, mas a perda de massa esteve próxima 10% para ser classificado como altamente resistente.

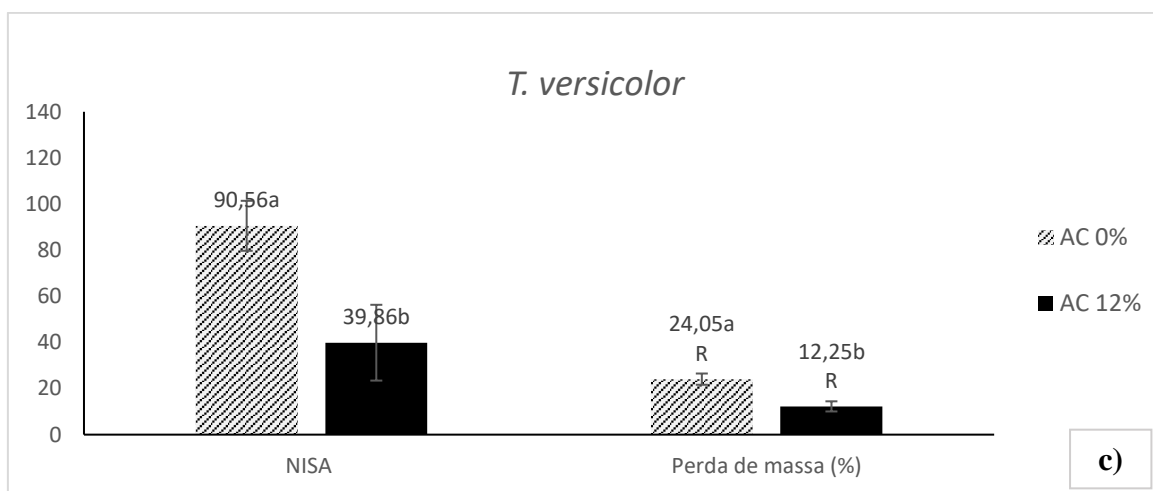
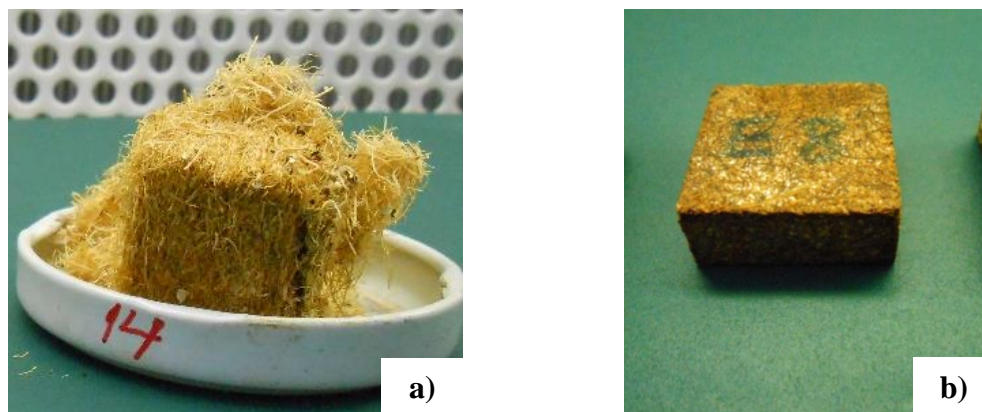


Figura 40- Ensaios de apodrecimento acelerado com *T. Versicolor*, fungo de podridão branca. Fotos dos corpos de prova após a retirada de micélios, AC 0% (a) e AC 12% (b). Resultados das avaliações de resistência ao apodrecimento (c).

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste T ($\alpha=0,05$). R= resistente.

Esta diferença pode ser atribuída à dois fatores: maiores espaços vazios nos corpos de prova AC 0% ocasionado pela baixa resistência da colagem das partículas e/ou à alterações químicas nos biopolímeros da madeira, ocasionadas pelo tratamento ácido.

Para fins comparativos, foram encontrados apenas dois trabalhos que avaliaram o efeito da aplicação de AC sobre o ataque de fungos, ambos no tratamento de madeiras. Hasan et al. (2007) e Despot et al. (2008) realizaram tratamento com AC em madeiras de *Pinus sylvestris* e *Fagus sylvatica*, respectivamente, pelo método de impregnação à vácuo seguida de aplicação de calor em estufa. Posteriormente realizaram ensaio de apodrecimento acelerado com o fungo

de podridão parda *Poria placenta* (DESPOT et al., 2008) e *G. trabeum* e de podridão branca *T. versicolor* (HASAN et al. 2007).

Diferindo deste trabalho, para perda de massa por deterioração do fungo *T. versicolor*, Hasan et al (2007) não encontraram diferença significativa entre madeira de pinus tratada com AC a não tratada, ou tratada apenas termicamente. Com relação à perda de massa causado por *G. trabeum*, ambos os tratamentos tiveram resistência moderada, e pouca diferença numérica, apesar disso houve diferença estatística significativa entre os dois tratamentos (Figura 41).

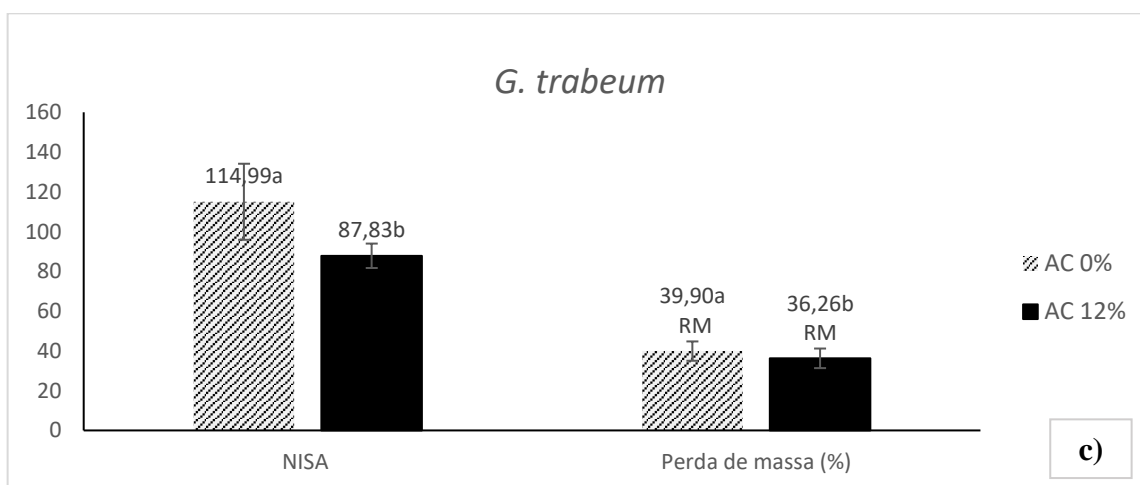
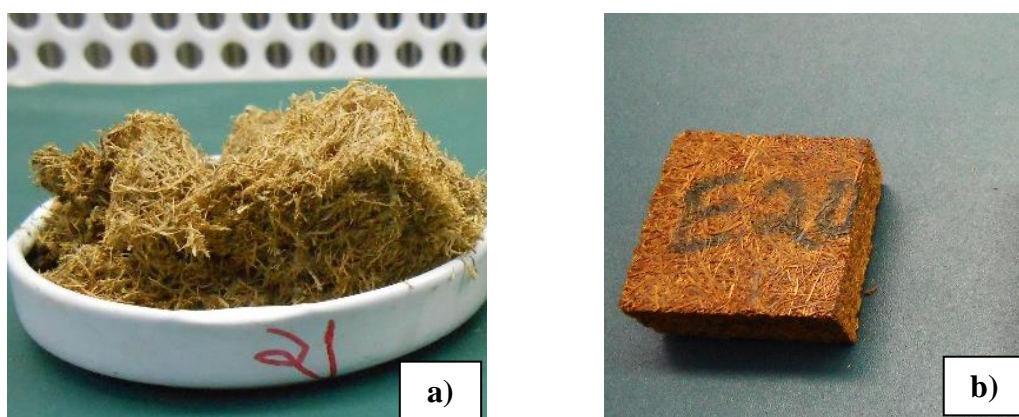


Figura 41 - - Ensaio de apodrecimento acelerado com *G. trabeum*. Fotos dos corpos de prova após a retirada de micélios, AC 0% (a) e AC 12% (b). Resultados das avaliações de resistência ao apodrecimento (c).

Médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste T ($\alpha=0,05$). RM= Resistência Moderada.

Hasan et al. (2007) também constaram que o tratamento com ácido cítrico em madeira de Pinus aumentou significativamente a resistência à deterioração por fungo *G. trabeum*, apresentando perda de massa de ~5%, enquanto que a madeira não tratada (referência) ou tratada apenas termicamente tiveram perda de massa de ~ 24% e 26%, respectivamente (HASAN et al. 2007). Estes autores (2007) obtiveram valores bem inferiores de perda de massa

do que neste trabalho para AC 12%. No entanto em Hasan et al (2007) a espécie referência teve deterioração de 26%, enquanto que no presente trabalho foi de 63%.

A influência do AC sobre o aumento da resistência ao ataque de fungos de podridão parda também foi aferida por Despot et al. (2008), em estudo com madeira de *Fagus sylvatica* e o fungo *Poria placenta*. A madeira tratada com AC teve perda de massa inferior à 5%, enquanto que as madeiras não tratada ou tratada termicamente tiveram, ambas, perda de massa de cerca de 20%. Ressalta-se, novamente, que no trabalho de Despot et al. (2008) a deterioração da espécie referência foi bem inferior.

O NISA evidenciou a diferença numérica entre os dois tratamentos, se comparados à análise da perda de massa (Figuras 41 e 42). Isso ocorreu porque o NISA considerou também a densidade do material, quanto maior a densidade, maior a quantidade em gramas de material deteriorado por fungos. Como os blocos AC 0% possuíam maior densidade, esta diferença foi acentuada.

A análise numérica do NISA também viabilizou a comparação entre os painéis AC 0% e AC 12% com as espécies referência (pinus e embaúba). O único tratamento que teve maior susceptibilidade do que a espécie referência foi AC 0%, para o fungo *G. trabeum*, com NISA ~115. Todos os outros NISAs foram inferiores a 100.

O fato dos blocos AC 0% terem inchado e se desfibrilado, facilita o acesso dos fungos devido ao aumento da superfície exposta. Este resultado, implica na inclusão de mais uma variável que pode ter influenciado na resistência à biodeterioração.

6.4 CONCLUSÕES

- O uso do AC em painéis particulados de coco-da-baía conferiu ao material maior proteção contra o ataque de fungos *T. Versicolor* e *G trabeum*. Especialmente para o fungo de podridão branca, *T. Versicolor*, que teve redução da perda de massa por deterioração pela metade com a aplicação de AC.
- Os painéis produzidos com ácido cítrico, AC 12%, foram resistentes à deterioração causada pelo fungo *T. Versicolor* e moderadamente resistentes à *G trabeum*. Os painéis prensados sem AC incharam e se desintegraram durante o ensaio e foram menos resistentes à deterioração por fungos do que os painéis AC 12%.
- Recomenda-se o uso do NISA para a avaliação do ataque de fungos, pois o índice permite comparações mais precisas entre diferentes materiais.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- A formulação de solução adesiva a base de ácido cítrico é simples, barata, utiliza como insumo um produto natural, de origem renovável, de grande produção nacional e fácil de ser adquirido.
- O uso das fibras da casca do coco-da-baía em painéis particulados é tecnicamente viável, com ressalvas quanto á formação de grânulos durante o processamento, o que pode influenciar na homogeneidade dos painéis.
- A combinação fibra de coco-da-baía + ácido cítrico em painéis particulados apresentou como maior vantagem a altíssima resistência à umidade, demonstrados pelos baixos valores de IE, AA, e nos ensaios de imersão em água em ebulição.
- O tratamento com aplicação de 18% de AC e densidade de 0,89, atendeu a todos os parâmetros da norma ABNT 14810, para painéis P2 (uso não estrutural em ambientes secos). Contudo, se fossem considerados somente os requisitos relacionados à resistência à água, todos os tratamentos com AC seriam aceitos com folga para ambientes úmidos. Portanto, os painéis particulados produzidos neste estudo poderiam ser aplicados em ambientes com alta exposição água, para uso não estrutural, com baixa aplicação de carga.
- O método simplificado para análise de FTIR utilizado neste trabalho, análise direta dos painéis e fibras triturados, mostrou-se eficiente e apresentam evidências de esterificação nos painéis com AC
- A aplicação de ácido cítrico, mesmo na menor quantidade de 6%, reduz significativamente o tempo de prensagem necessário para a polimerização dos painéis. Provavelmente porque o AC também faz ligações com os biopolímeros da madeira em reações de esterificação.
- A adição do ácido cítrico conferiu aos painéis maior resistência à biodeterioração por *Trametes versicolor* e *Gloeophyllum trabeum*.
- Para estudos posteriores sugere-se:
 - a) aplicação de AC em outros tipos de painéis como MDF e HDF, tendo o aumento a resistência à água e estabilidade dimensional destes materiais, bem como reduzir tempos e temperaturas de prensagem.
 - b) Tentativas de redução dos parâmetros de prensagem, tendo em vista a redução do gasto energético neste processo. Isso pode ser feito pela aplicação de maiores temperaturas com tempos mais curtos de prensagem ou por aplicação de outros métodos que ativem a reticulação pelo AC, por exemplo a aplicação de micro-ondas.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN NATIONAL STANDARD. ANSI A208.1-99: **Particleboard**. Gaithersburg. 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 14810.2-2006. **Chapas de madeira aglomerada – Parte 2 – Requisitos**. 2006.
- ALBINANTE, Sandra Regina; PACHECO, Élen Beatriz Acordi Vasques e VISCONTE, Leila Lea Yuan. Revisão dos tratamentos químicos da fibra natural para mistura com poliolefinas. **Química nova**, 36, n. 1, 114-122, 2013.
- ALBUQUERQUE, C.E.C., 2002. **Interações de variáveis no ciclo de prensagem de aglomerados**. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal), Universidade Federal do Paraná, 150 pp.
- ALVES, M.V.S., MENDES, A.S. **Biodegradação e Preservação da Madeira**. IBAMA/LPF Brasília-DF. 40p, 2013.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D-2017. **Standard method of accelerated laboratory test of natural decay resistance of wood**. Annual Book of ASTM Standards, v. 0410, p. 324-328, 1994.
- ANGLÈS, M., FERRANDO, F., FARRIOL, X., & SALVADÓ, J. Suitability of steam exploded residual softwood for the production of binderless panels. Effect of the pre-treatment severity and lignin addition. **Biomass and Bioenergy**., 21(N), pp. 211-224, 2001.
- APLICAÇÕES. do Ácido Cítrico na Indústria de Alimentos. *Food Ingredients* (30), 96 -103, 2013. Acesso em 07 de 10 de 2016, disponível em <http://www.revista-fi.com/materias/402.pdf>
- AZEVEDO, L.F.S.; PAIVA, A.E.M. Influência da Adição da Resina Uréia-formaldeído no Processamento de Painéis de MDF à Base de Fibras do Coco Babaçu e Eucalipto. **Anais VII CONEPPI- Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação**. PALMAS-TO, 2012.
- BATISTA, D. C.; BRITO, E. O.; SETUBAL, V. G; GÓES, L. G. Fabricação de chapas de aglomerados em três camadas de *Pinus elliottii* Engelm com adição de casca de *Eucalyptus pellita* F.Muell. *Revista Cerne*, 13(2), 178-187, 2007.
- BENASSI, A. C. Caracterização biométrica de frutos de coqueiro, *Vocos nucifera* L. variedade anã-verde, em diferentes estádios de desenvolvimento. *Rev. Bras. Frutic*, 29, 302-307, 2007.

- BESSADOK, A.; LANGEVIN, D.; GOUANVÉ, F.; CHAPPEY, C.; ROUDESLI, S.; MARAIS, S. Study of water sorption on modified Agave fibres. **Carbohydrate Polymers**, 76, 74-85., 2009.
- BISMARCK, A.; MOHANTY, A. K.; ARANBERRI-ASKARGORTA, I.; CZAPLA, S.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G.; SPRINGER, J. Surface characterization of natural fibers: surface properties and the water up-take behavior of modified sisal and coir fibers. **Green Chemistry**, 3, 101-107, 2001.
- BLANCHETTE, R. A. Screening wood decayed by white rot fungi for preferential lignin degradation. **Applied and Environmental Microbiology**, Washington, 48(3), 647-653, 1984.
- BRASIL. **Produção Agrícola Municipal**. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro, 2016
- BRUM, Sarah Silva. **Caracterização e modificação química de resíduos sólidos do beneficiamento do café para a produção de novos materiais**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. UFLA. Minas Gerais. 2007
- CARLILE, M. J.; WATKINSON, S. C. **The Fungi**. San Diego, Harcourt Brace & Company, 1996.
- CLAUSEN, C.A. Biodeterioration of wood. In: ROSS, R.J. **Wood handbook: wood as an engineering material**. 100.ed. Madison: USA p.312-327, 2010.
- CORRADINI, E.; ROSA, M.; MACEDO, B., PALADIN; P., & MATTOSO, L. Composição química e propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Revista Brasileira de Fruticultura**, 31(3), 837-846. 2009.
- COSTA, M.A.; COSTA, A.F.; PASTORE, T.M.; BRAGA, J.B.; GONÇALEZ, J. Caracterização do ataque de fungos apodrecedores de madeiras através da colorimetria e da espectroscopia de infravermelho. **Ciência Florestal**, 21 (3), 567-577. 2011
- CURLING S.F.; MURPHY R.J. The use of the Decay Susceptibility Index (DSI) in the evaluation of biological durability tests of wood based board materials. **Holz als Roh- und Werkstoff**;60, N. 3, : 224-226, 2002.
- DEL MENEZZI, C., SILVEIRA, R., & SOUZA, M. Estimativa das propriedades de flexão estática de seis espécies de madeiras amazônicas por meio da técnica não-destrutiva de ondas de tensão. **Acta Amazônica**, 40 n. 2, 325-332, 2010.

DINHANE, F. C. **Propriedades físico-mecânicas de painéis de MDP (Medium Density Particleboard) constituído de bambu e fibra de coco.** Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2006.

Food and Agriculture Organization (FAO). **Forest Products Statistics**, 2015. Acesso em 15 de setembro de 2017, disponível em Site da FAO: <http://www.fao.org/forestry/statistics/80938/en/>

FERRAZ, J. M.; DEL MENEZZI, C. H.; TEIXEIRA, D. E.; MARTINS, S. A. Effects of treatment of coir fiber and cement/fiber ratio on properties of cement-bonded composites. **BioResources**, 6, n.3, 3481-3492., 2011.

FIGUEROA, M.; MORAES, P. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. **Ambiente Construído**, 9, n. 4, 157-174, 2009.

FIORELLI, J.; CHRISTOFORO, A. L.; LAHR, F. A. R.; NASCIMENTO, M. F.; CURTOLO, D. D.; SARTORI, D. L.; BELINI, U. L. Painéis de partículas monocamadas fabricadas com resíduo de madeira e fibra de coco verde. **Scientia Forestalis**, volume 43, n. 105, 175-182, 2015.

HASHIM, R. N. Properties of binderless particleboard panels manufactured from oil palm biomass. **BioResources**, 1(7), 1352-1365, 2012.

HASHIM, R. S. Effect of particle geometry on the properties of binderless particleboard manufactured from oil palm trunk. **Materials & Design**, 9, n. 31, 4251-4257, 2010.

HASHIM, R.; NADHARI, W.; SULAIMAN, O.; SATO, M.; HIZIROGLU, S.; KAWAMURA, F.; TANAKA, R.. Properties of binderless particleboard panels manufactured from oil palm biomass. **BioResources**, 7, n. 1, 1352-1365, 2012.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC), I. **Formaldehyde, 2-Butoxyethanol.** IARC Monographs on the Evaluation, 88, 57-90, 2004.

Indústria Brasileira de Árvores (IBÁ). **Relatório IBÁ 2016.** 96pp, 2016. Disponível em http://iba.org/images/shared/Biblioteca/IBA_RelatorioAnual2016_.pdf.

Instituto Nacional do Câncer José Alencar Gomes da Silva (INCA), site, 2015. Acesso em 18 de 03 de 2015, disponível em: http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?ID=795

IWAKIRI, S. **Painéis de Madeira Reconstituída.**: Fundação de Pesquisas Florestais do Paraná, 1 ed., Vol. I, Curitiba-PR, 2005.

KUSUMAH, S.; UMEMURA, K.; YOSHIOKA, K.; MIYAFUJI, H.; & KANAYAMA, K. Utilization of sweet sorghum bagasse and citric acid for manufacturing of particleboard I: Effects of pre-drying treatment and citric acid content on the board properties. **Industrial Crops and Products**, n. 84, 34-42, 2016

LAMAMING, J.; SULAIMAN, O.; SUGIMOTO, T.; HASHIM, R.; SAID, N.; SATO, M. (2013). Influence of chemic components of oil palm on properties of binderless particleboard. **BioSourses**, n. 8, 3358-3371, 2013.

LEVY, J. S. **Fundamental records in wood preservation.** Lectures deliveed to the thirty-sixth session of the Timber Community, 1979.

LIAO, R.; UMEMURA, K. **BioResources**, 11(1), 2174-2185, 2016.

LUO, H., YUE, L., WANG, N., H.Y, Z., LU, X. Manufacture of binderless fiberboard made from bamboo processing residues by steam explosion pretreatment. **Wood Res** 59, N. 5:861–870, 2014.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros.** 2. ed. revista e ampliada. São Paulo: Edgard Blücher, 191p, 1999.

MARTINS, C. R.; JUNIOR J. L. A. **Produção e comercialização de coco no Brasil frente ao comércio Internacional.** Documentos 184. Embrapa Tabuleiros Costeiros, Aracaju, 2014.

MATTOS, R. G.; GONÇALVES, R. M.; CHAGAS, F. B. **Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas.** Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2008.

MELO, R. R.; DEL MENEZZI, C. H. S. Influência da massa específica nas propriedades físico-mecânicas de painéis aglomerados. **Silva Lusitana**, Oeiras - Portugal, v. 18, p. 59-73, 2010.

MENDES, A. S.; ALVES, M. V. S. A degradação da madeira e sua preservação. Serviço Florestal Brasileiro, 1988. Disponível em : < <http://www.florestal.gov.br/publicacoes/tecnico-cientifico-lpf/a-degradacao-damadeira-e-sua-preservacao>>

- MOTHÉ, C. G.; MIRANDA, I. C. Characterization of sugarcane and coconut fibers by thermal analysis and FTIR. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 2, p. 661, 2009.
- MOBARAK, F.; FAHMY, Y.; AUGUSTIN, H. Binderless lignocelluloses composite from bagasse and mechanism of self-bonding. **Holzforschung** - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 36, 131-135, 1982.
- NASCIMENTO, M.; ROCCO, F.; CHISTOFORO, A. **Painéis de partículas de média densidade (MDP): fabricação e caracterização**. Em Série Didática –Produtos Derivados de Madeira –Painéis de Partícula. São Carlos, 74 pp., 2015.
- NASIR, M.; GUPTA, A.; BEG, M.; CHUA, G.; JAWAID, M.; KUMAR, A.; KHAN, T. Fabricating eco-friendly binderless fiberboard from laccase-treated rubber wood fiber. **BioResources**, 8, n. 3, 3599-3608, 2013.
- OKUDA, N.; SATO, M. Manufacture and mechanical properties of binderless boards from kenaf core. **Journal of Wood Science**, 50, n. 1, 53-61, 2004.
- OKUDA, N.; HORI, K.; SATO, M. Chemical changes of kenaf core binderless boards during hot pressing (I): influence of the pressing temperature condition. **Journal of Wood Science**, 52, n.3, 244-248, 2006.
- OLIVEIRA, A. M. F.; LELIS, A. T.; LEPAGE, E. S.; CARBALLEIRA LOPEZ. A. G.; OLIVEIRA, L. C. S.; CAÑEDO, M. D.; MILANO, S. **Agentes destruidores da madeira**. In: LEPAGE, E. S. (Coord.). Manual de preservação de madeiras. v. 1, p. 99-278, São Paulo, 1986.
- ÓRFÃO, J.; ANTUNES, F.; FIGUEIREDO, J. Pyrolysis Kinetics of Lignocellulosic Materials - Three Independent Reactions Model. **Fuel**, 78, n. 3, 349-358, 1999.
- PASTORE, Tereza Cristina Monteiro. **Estudos do efeito da radiação ultravioleta em madeiras por espectroscopias raman (ft-raman), de refletância difusa no infravermelho (drift) e no visível**. Tese Doutorado, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2004.
- PAPADOPOULOS, A. N.; HILL, C. A. S. The biological effectiveness of wood modified with linear chain carboxylic acid anhydrides against *Coniophora puteana*. **Holz als Roh-und Werkstoff**, 60, n. 5, 329-332, 2002.
- PAVIA, D. L.; KRIZ, G.S.; LAMPMAN, G.M. **Introduction to Spectroscopy**. 4 ed., Austrália, 2008.

PEREIRA, D. C. **Avaliação da Capacidade adesiva do ácido ricinoléico, ácido cítrico e tanino/ácido cítrico para painéis de madeira aglomerada.** Monografia de conclusão de curso. Instituto de química. Universidade de Brasília, 2017.

PITARELO, A.; SILVA, T.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L.. Efeito do teor de umidade sobre o pré-tratamento a vapor e a hidrólise enzimática do bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, 35, n. 8, 1502-1509, 2012.

PIZZI, A. Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. **Journal of adhesion science and technology**, 20(8), 829-846, 2006.

QUINTANA, G.; VELASQUEZ, J.; BETANCOURT, S. Binderless fiberboard from steam exploded banana bunch. **Industrial Crops and Products**, 29, n. 1, 60-66, 2009.

RODRIGUES, R. F.; TREVEZOLI, R. L.; SANTOS, L. R.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R.. Heavy metals sorption on treated wood sawdust. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, 11, 21-26, 2006.

SAJAB, M.; CHIA, C.; ZAKARIA, S.; JANI, S.; AYOB, M.; CHEE, K.; CHIU, W. Citric acid modified kenaf core fibers for removal of methylene blue from aqueous solution. **Bioresource Technology**, 102, n.15, 7237-7243, 2011.

SILVA, D.; LAHR, F.; GARCIA, R.; FREIRE, F.; OMETTO, A. Life cycle assessment of medium density particleboard (MDP) produced in Brazil. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, 18(7), 1404-1411, 2013.

SILVA, I. N. **Uso do Carvão de coco babaçu modificado com ácido cítrico.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

SILVA, M., & FERNANDES, N. Análise da Serragem de Madeira utilizada como adsorvente dos metais Cr⁺³ e Pb⁺² de resíduos laboratoriais. **Revista Publica**, 6, n. 1, 2010.

SREEKUMAR, P. M. **Matrices for natural-fibre reinforced composites.** Em K. Pockering (Ed.), Properties and performance of natural-fibre composites. Birmingham, UK.: Woodhead publication limited, p 67-126, 2008.

STANGERLIN, D. M.; COSTA, A. D.; GONÇALEZ, J. C.; Pastore, T. C. M.; Garlet, A. Monitoramento da biodeterioração da madeira de três espécies amazônicas pela técnica da colorimetria. **Acta Amazonica**, Manaus, 43(4), 429-438, 2013.

STEVENS, M.P. **Polymer chemistry: an introduction**. 3rd ed. Oxford University Press, New York, 1999.

SUZUKI, S.; SHINTANI, H.; PARK, S.; SAITO, K.; LAEMSAK, N.; OKUMA, M.; IIYAMA, K. Preparation of binderless boards from steam exploded pulps of oil palm (*Elaeis guineensis* Jaxq) fronds and structural characteristics of lignin and wall polysaccharides in steam exploded pulps to be discussed for self-bindings. **Holzforschung - International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, 2, 417-426, 2008.

TAJUDDIN, M.; AHMAD, Z.; ISMAIL, H. A Review of Natural Fibers and Processing Operations for the Production of Binderless Boards. **BioResources**, 11, n. 2, 5600-5617, 2016.

TJEERDSMA, B. F.; MILITZ, H. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. **Holz als roh-und Werkstoff** 63, (2), 102-111, 2005.

UMEMURA, K.; SUGIHARA, O.; KAWAI, S. Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard. **Journal of Wood Science**, 3, n. 59, 203-208, 2013.

UMEMURA, K.; SUGIHARA, O.; KAWAI, S. Investigation of a new natural adhesive composed of citric acid and sucrose for particleboard II: effects of board density and pressing temperature. **Journal of Wood science**, 61, 40-44, 2015.

UMEMURA, K., UEDA, T., MUNAWAR, S., & KAWAI, S. (2012a). Application of citric acid as natural adhesive for wood. **Journal of Applied Polymer Science**, 123, 1991-1996, 2012a.

UMEMURA, K.; UEDA, T.; KAWAI, S. (2012b). Characterization of wood-based molding bonded with citric acid. **Journal of Wood Science**, 58, 28-45, 2012b.

VAN DAM, J.; OEVER, M.; KEIJSERS, E. Production process for high density high performance. **Industrial Crops and Products**, 20, 97-101, 2004.

VAN DAM, J. E.; VAN DEN OEVER, M. J.; KEIJSERS, E. R.; VAN DER PUTTEN, J. C.; ANAYRON, C.; JOSOL, F.; PERALTA, A. Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk Part 2: Coconut husk morphology, composition and properties. **Industrial Crops and Products**, 24, 96-104, 2006.

VIEIRA, D. **Desenvolvimento e caracterização de painéis confeccionados por meio da auto-adesão das fibras de coco**. Brasília-DF: Universidade de Brasília, 2013.

WELCH, C.M.; ANDREWS, K.A. Tetracarboxylic acids as formaldehyde-free durable press finishing agents. **Textile Res. J.** 58:480–486, 1988.

WIDYORINI, R.; NUGRAHA, P.; RAHMAN, M.; PRAYITNO, T. Bonding Ability of a New Adhesive Composed of Citric Acid-Sucrose for Particleboard. **BioResources**, 11(2), 4526-4535, 2016.

WINANDY, J. E.; ROWELL, R. M. **The Chemistry of Wood Strength**. Em: R. M. ROWELL, Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. Boca Raton: Taylor and Francis, 2005.

XIE, L., LIU, J.; DU, A. Effect of hot-pressing factors on binderless fiberboard properties in Biobase Material Science and Engineering (BMSE). **International Conference on Biobase Material Science and Engineering**, pp. 8-11, Changsha, 2012.

XU, J.; WIDYORINI, R.; YAMAUCHI, H.; KAWAI, S. Development of binderless fiberboard from kenaf core. **Journal of Wood Science**, 52, n. 3, 236-243, 2006.

YANG, C.Q.; XU Y.; WANG, D. FT-IR spectroscopy study of the polycarboxylic acids used for paper wet strength improvement. **Industrial & Engineering Chemistry Research** 35:4037–4042, 1996.

YAN, H.C.Z. Study on bonding mechanism of dry-process binderless fiberboards part I. Chemical changes and effects in binderless fiberboards manufacture. **China Wood Industry**, 10, n.4, 3-11, 1996.

YE, X.; JULSON, J.; KUO, M.; WOMAC, A.; MYERS, D. (2007). Properties of medium density fiberboards made from renewable biomass. **BioResource Technology**, 98, n. 5, 1077-1084, 2007.

ŽAGAR, E.; GRDADOLNIK, J. An infrared spectroscopic study of H-bond network in hyperbranched polyester polyol. **Journal of molecular structure**, 658, 143-152, 2003.

ZHANG, D.; ZHANG, A.; XUE, L. A review of preparation of binderless fiberboards and its self-bonding mechanism. **Wood Science and Technology**, 49(4), 661-679, 2015.

ZHAO, Z.; UMEMURA, K. (março de 2015). Investigation of a New Natural Particleboard Adhesive Composed of Tannin and Sucrose. 2. Effect of Pressing Temperature and Time on

Board Properties, and Characterization of Adhesive. **BioResources**, North America, 10(2), 2444-2460, 2015.

ZHOU, X.; ZHENG, F.; LI, H.; LU, C. An environment-friendly thermal insulation material from cotton stalk fibers. **Energy and Buildings**, 42(7), 1070-1074, 2010.

ZHOU, X.; ZHENG, F.; TANG, L.; WEI, K.; LIU, X.; DU, G. Properties of formaldehyde-free environmentally friendly lignocellulosic composites made from poplar fibres and oxygen-plasma-treated enzymatic hydrolysis lignin. **Composites Part B: Engineering**, 53, 369-375, 2010.

ZHU, B.; FAN, T.; ZHANG, D. Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw. **Journal of hazardous materials**, 153, 300-208, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE 1 – Ficha com dados de preparação dos painéis.

Data de fabricação:			
Identificação da Chapa	H		
Data de fabricação:			
Tratamento:	AC 18%		
Tipo de partícula:	Coco da baia		
Umidade da partícula (%):	3,21		
Quantidade de resina (%):	36		
Quantidade de sólidos da resina(%):	50		
Densidade da chapa (g/cm ³):	0,75		
Largura da chapa (cm):	37		
Comprimento da chapa (cm):	37	esp.barra ferro:10 mm	
Espessura da chapa (cm):	1	esp. chapa metálica:3 mm	
Perda prevista %:	10		
Preparação do colchão	1 painel	Para Misturador (com a perda)	3 painéis
Volume da chapa (cm ³):	1369	1369	4107
Peso da chapa seca (g):	1027	1027	3080,25
Peso das partículas secas (g):	755	830	2491,38
Peso de sólidos da resina (g):	272	299	896,896
Peso de resina (g):	544	598	1793,79
Peso água (g)	272	299	896,896
Peso das partículas úmidas (g):	779	857	2571,35
Peso do colchão (g):	1333		
Umidade do colchão (%):			

APÊNDICE 2 - Dados brutos dos ensaios preliminares para determinação de melhores granulometria e temperatura.

Tratamento	TP (N/mm ²)	IE 24h (%)	AA 24h (%)
A9	0,28	14,05	65,87
A9	0,32	12,97	91,47
A9	0,43	19,81	76,09
A9	0,27	15,50	108,09
A4	0,36	72,34	10,98
A4	0,25	110,42	7,68
A4	0,46	66,54	9,99
A4	x	93,74	10,05

Tratamento	ID	TP (N/mm ²)	IE 24h (%)	AA 24h (%)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	MOEd (Mpa)
B 170°C	CA	0,27	4,67	45,99	5,98	1134,43	1614,24
B 170°C	CB	0,25	5,56	37,58	6,62	1434,32	2013,15
B 170°C	CC	0,41	6,52	33,37	6,72	1421,42	2129,36
B 170°C	CD	0,39	5,21	36,09	6,13	1389,76	1918,45
B 170°C	CE	0,39	4,52	40,61	6,90	1158,27	1578,49
B 185°C	CF	0,45	3,34	44,45	5,57	1349,59	1648,43
B 185°C	CG	0,48	3,55	51,98	6,55	1593,76	1846,20
B 185°C	CH	0,38	3,44	42,55	7,33	1567,12	1873,73
B 185°C	CI	0,39	4,69	42,07	7,65	1510,61	1836,25
B 185°C	CJ	0,49	4,12	44,35	x	x	x
B 200 °C	CK	0,49	3,65	34,29	6,26	1725,87	1970,81
B 200 °C	CL	0,45	2,95	37,83	9,42	2253,66	2220,93
B 200 °C	CM	0,39	1,78	26,52	9,01	2276,45	2325,47
B 200 °C	CN	0,27	2,27	36,33	7,22	1661,04	1905,61
B 200 °C	CO	0,25	2,38	45,26	5,72	1286,12	1528,00

APÊNDICE 3 – Dados de mensuração de teor de umidade.

CP	massa Inicial, 0h (g)	massa 19h (g)	massa 25h (g)	massa final, 40h (g)	Δ massa %
----	-----------------------------	------------------	------------------	----------------------------	--------------

1	3,75	3,53	3,52	3,52	6,53
2	4,14	3,90	3,89	3,89	6,43
3	4,07	3,85	3,81	3,82	6,54
4	3,79	3,59	3,58	3,58	5,87
5	3,96	3,73	3,72	3,73	6,17
6	4,46	4,19	4,17	4,15	7,47
7	3,65	3,43	3,43	3,42	6,73
8	4,39	4,12	4,14	4,13	6,30
9	4,13	3,87	3,87	3,87	6,72
10	3,62	3,40	3,40	3,39	6,78
11	4,09	3,86	3,83	3,85	6,23
12	4,20	3,92	3,92	3,92	7,14
13	4,41	4,14	4,14	4,13	6,78
14	4,63	4,37	4,35	4,35	6,44
15	4,35	4,01	4,00	4,01	8,48
16	4,85	4,44	4,44	4,43	9,48
17	4,20	3,87	3,87	3,87	8,53
18	4,06	3,76	3,75	3,74	8,56
19	4,35	4,02	3,98	3,97	9,57
20	3,72	3,51	3,49	3,50	6,29
22	20,25	18,75	18,69	18,68	8,40
23	20,00	18,60	18,58	18,57	7,70

APÊNDICE 4 - Dados brutos dos tratamentos AC 6%, AC 12% e 18%.

Tratamento	ID	TP (N/mm ²)	IE 24h (%)	AA 24h (%)	MOR (MPa)	MOE (MPa)	MOEd (Mpa)
AC 6%	FA	0,26	6,75	54,61	6,00	879,88	1352,72
AC 6%	FB	0,40	7,40	64,90	9,67	1318,65	1777,71
AC 6%	FC	0,54	5,67	50,67	12,61	1711,64	2016,69
AC 6%	FD	0,32	6,58	40,26	12,76	1891,84	2148,42
AC 6%	FE	0,32	7,14	53,35	12,38	1521,48	1716,30

AC 6%	FF	0,41	6,75	56,72	5,83	774,21	1104,10
AC 6%	FG	0,55	5,89	39,53	9,43	1503,38	1806,66
AC 6%	FH	0,39	5,73	35,17	10,96	1589,86	1936,70
AC 6%	FI	0,39	4,46	29,30	9,45	1348,73	1849,82
AC 6%	FJ	0,33	6,36	35,55	10,65	1426,40	1852,55
AC 6%	FK	0,41	7,65	64,07	5,46	709,65	1111,80
AC 6%	FL	0,47	7,14	62,68	9,93	1340,74	1650,02
AC 6%	FM	0,35	7,90	37,79	10,58	1522,78	1814,48
AC 6%	FN	0,42	5,99	43,93	11,40	1557,20	1815,39
AC 6%	FO	0,47	5,96	38,95	9,58	1508,16	1660,77
AC 12%	EA	0,34	7,63	62,29	6,46	847,42	1228,89
AC 12%	EB	0,34	7,16	58,51	10,14	1525,92	1854,78
AC 12%	EC	0,44	4,64	35,96	10,11	1453,81	1774,42
AC 12%	ED	0,35	4,99	36,67	9,74	1464,53	1772,35
AC 12%	EE	0,35	6,24	54,77	9,47	1350,68	1853,64
AC 12%	EF	0,29	6,35	68,21	6,73	796,27	985,97
AC 12%	EG	0,38	4,83	47,21	10,23	1378,69	1664,72
AC 12%	EH	0,44	4,55	28,32	13,00	1816,87	2224,55
AC 12%	EI	0,34	5,16	36,08	9,74	1350,06	1655,58
AC 12%	EJ	0,35	5,76	53,92	10,28	1339,53	1520,00
AC 12%	EK	0,32	8,77	65,57	9,00	1037,92	1270,25
AC 12%	EL	0,36	8,13	35,78	11,21	1573,80	1944,22
AC 12%	EM	0,35	7,30	33,07	11,43	1549,17	2107,39
AC 12%	ENx	0,44	8,43	56,50	9,76	1311,63	1817,20
AC 12%	EO	0,32	6,97	51,55	11,06	1633,96	1964,41
AC 18%	HÁ	0,34	3,90	62,40	6,96	1068,88	1365,74
AC 18%	HB	0,38	4,05	41,34	9,05	1558,71	1810,23
AC 18%	HC	0,39	4,48	34,83	11,06	1688,95	1993,37
AC 18%	HD	0,26	4,10	48,69	9,52	1426,10	1708,41
AC 18%	HE	0,34	5,50	46,15	8,80	1404,68	1745,93
AC 18%	HF	0,35	4,71	51,23	8,69	1316,70	1581,94
AC 18%	HG	0,45	4,77	41,39	11,18	1679,06	1996,82
AC 18%	HH	0,37	3,18	51,33	9,43	1523,19	1825,25
AC 18%	HI	0,33	3,48	51,92	9,83	1561,25	1862,24

AC 18%	HJ	0,36	4,61	44,75	8,71	1651,54	1933,74
AC 18%	HK	0,49	5,03	50,36	8,08	1232,79	1663,91
AC 18%	HL	0,66	4,93	41,82	11,76	1843,50	2007,12
AC 18%	HM	0,50	4,80	50,22	10,05	1497,56	1761,83
AC 18%	HN	0,60	4,28	44,02	12,04	1833,26	2010,53
AC 18%	HO	0,57	4,95	54,83	10,59	1696,16	1876,57

Tratamento	ID	Pós ensaio de água em ebulição				
		Δ esp %	Δ vol %	Δ dens %	Δ massa %	TP (MPa)
AC 18%	HD	0,43	1,81	-6,03	-7,73	0,13
AC 18%	HF	0,64	1,19	-6,51	-7,62	x
AC 18%	HG	0,85	1,34	-5,71	-6,98	0,27
AC 18%	HH	1,26	-0,12	-4,68	-4,56	0,32
AC 18%	HI	0,21	1,60	-3,89	-5,43	0,27
AC 18%	HK	x	x	x	x	x
AC 18%	HJ	0,63	1,66	-5,79	-7,35	0,19
AC 18%	HL	0,41	1,82	-5,62	-7,35	0,20
AC 18%	HM	-0,20	2,45	-5,72	-8,03	0,17
AC 18%	HN	0,21	1,94	-5,16	-7,00	0,16
AC 18%	HO	1,03	1,11	-5,32	-6,36	0,17

APÊNDICE 5- Dados brutos dos ensaios de biodegradação.

		Densidade			
	Tratamento	g/cm ³	Kg/m ³	Δ massa (%)	NISA
Podridão Branca (<i>T. versicolor</i>)	AC 18%	0,58	584,05	16,02	47,30
	AC 18%	0,69	690,88	9,97	34,81
	AC 18%	0,64	644,86	11,19	36,48
	AC 18%	0,62	624,29	10,14	32,00
	AC 18%	0,63	631,46	12,51	39,93
	AC 18%	0,68	682,59	12,06	41,63
	AC 18%	0,68	684,91	13,75	47,60
	AC 18%	0,71	709,82	7,41	26,59
	AC 18%	0,68	675,76	x	x
	AC 18%	0,65	650,85	14,26	46,93
	AC 18%	0,62	623,52	12,13	38,26
	AC 18%	0,58	575,82	13,58	39,53

	AC 18%	0,58	577,39	15,37	44,87
	AC 18%	0,67	665,86	11,64	39,20
	AC 18%	0,66	663,31	9,41	31,58
	AC 18%	0,68	681,01	13,72	47,25
	AC 18%	0,68	678,38	12,09	41,45
	AC 18%	0,65	645,33	12,95	42,26
	AC 18%	0,63	630,00	38,73	93,63
Podridão Parda (<i>G. trabeum</i>)	AC 18%	0,66	661,60	32,21	81,78
	AC 18%	0,68	681,86	33,47	87,57
	AC 18%	0,62	620,66	41,27	98,29
	AC 18%	0,57	571,86	31,67	69,49
	AC 18%	0,52	516,21	26,62	52,73
	AC 18%	0,62	620,56	41,33	98,41
	AC 18%	0,67	667,41	39,44	101,00
	AC 18%	0,75	749,63	38,80	111,60
	AC 18%	0,71	710,48	36,05	98,29
	AC 18%	0,74	736,58	38,92	109,99
	AC 18%	0,72	719,50	34,57	95,44
	AC 18%	0,62	615,02	40,28	95,06
	AC 18%	0,61	606,37	40,07	93,23
	AC 18%	0,58	581,98	24,87	55,54
	AC 18%	0,59	592,45	35,12	79,83
	AC 18%	0,56	557,47	38,02	81,34
	AC 18%	0,49	489,97	41,32	77,69
Podridão Branca (<i>T. versicolor</i>)	AC 0%	0,90	904,62	22,67	103,70
	AC 0%	0,77	772,56	24,84	97,04
	AC 0%	0,62	624,51	21,57	68,10
	AC 0%	0,82	819,71	22,26	92,26
	AC 0%	0,66	660,22	28,76	96,01
	AC 0%	0,72	720,22	x	x
	AC 0%	0,77	774,82	20,18	79,05
	AC 0%	0,83	833,63	24,39	102,82
	AC 0%	0,81	809,30	25,97	106,26
	AC 0%	0,67	673,50	23,04	78,45
	AC 0%	0,71	708,03	27,90	99,87
	AC 0%	0,65	648,30	28,16	92,32
	AC 0%	0,82	817,94	22,21	91,85
	AC 0%	0,78	777,22	24,62	96,77
	AC 0%	0,67	668,94	23,30	78,81
	AC 0%	0,75	749,07	21,92	83,02
	AC 0%	0,68	680,13	23,14	79,59
	AC 0%	0,77	770,74	24,00	93,53
	AC 0%	0,69	689,68	40,26	106,55
AC 0%	0,70	699,87	35,33	94,88	

Podridão Parda (<i>G. trabeum</i>)	AC 0%	0,84	843,89	47,37	153,38
	AC 0%	0,76	760,14	41,31	120,49
	AC 0%	0,73	728,99	39,61	110,79
	AC 0%	0,65	652,83	50,46	126,39
	AC 0%	0,61	610,24	41,16	96,38
	AC 0%	0,87	874,27	36,18	121,36
	AC 0%	0,68	682,35	36,62	95,87
	AC 0%	0,72	721,09	28,53	78,94
	AC 0%	0,80	803,66	41,68	128,53
	AC 0%	0,86	856,29	43,11	141,66
	AC 0%	0,83	826,80	42,84	135,93
	AC 0%	0,79	793,10	41,07	124,98
	AC 0%	0,81	810,85	34,25	106,55
	AC 0%	0,80	799,81	39,30	120,61
	AC 0%	0,76	756,96	39,21	113,87
AC 0%	0,61	605,62	39,86	92,62	

APÊNDICE 6- Dados brutos de correlações de Pearson.

Correlações para tratamento AC 18%

		DENS	TP	MOR	MOE	IE	AA
DENS	Correlação de Pearson	1	,525*	,894**	,941**	-,124	-,712**
	Sig. (2 extremidades)		,044	,000	,000	,659	,003
	N	15	15	15	15	15	15
TP	Correlação de Pearson	,525*	1	,494	,487	-,304	-,510
	Sig. (2 extremidades)	,044		,061	,065	,271	,052
	N	15	15	15	15	15	15
MOR	Correlação de Pearson	,894**	,494	1	,955**	-,252	-,740**
	Sig. (2 extremidades)	,000	,061		,000	,365	,002
	N	15	15	15	15	15	15
MOE	Correlação de Pearson	,941**	,487	,955**	1	-,320	-,762**
	Sig. (2 extremidades)	,000	,065	,000		,245	,001
	N	15	15	15	15	15	15
IE	Correlação de Pearson	-,124	-,304	-,252	-,320	1	,518*
	Sig. (2 extremidades)	,659	,271	,365	,245		,048
	N	15	15	15	15	15	15
AA	Correlação de Pearson	-,712**	-,510	-,740**	-,762**	,518*	1
	Sig. (2 extremidades)	,003	,052	,002	,001	,048	
	N	15	15	15	15	15	15

*. A correlação é significativa no nível 0,05 (2 extremidades).

**.. A correlação é significativa no nível 0,01 (2 extremidades).

APÊNDICE 7- Dados brutos dos ensaios realizados nos tratamentos AC 18% (0,9) e AC 18%+PIN (0,75).

Tratamento	Dens (g/cm ³)	MOR (Mpa)	MOE (Mpa)	MOEd (MPa)	TP (Mpa)	IE (%)	AA (%)	TP+ (Mpa)	IV (%)
AC 18% (0,9)	0,879	12,711	2116,19	2753,3	0,5737	7,641	32,05	x	1,902
AC 18% (0,9)	0,876	11,394	2099,7	2794,52	0,3834	6,923	30,29	0,5902	1,9913
AC 18% (0,9)	0,892	12,574	2238,6	2731,19	0,4428	7,112	33,59	0,3991	0,9666
AC 18% (0,9)	0,887	13,338	2282,74	2814,3	0,5192	8,009	32,85	0,5231	2,0943
AC 18% (0,9)	*	*	*	1634,77	0,3946	7,618	*	0,4749	3,0808
AC 18% (0,9)	*	11,872	1897,94	2218,81	*	8,099	33,3	x	1,2208
AC 18% (0,9)	0,895	13,58	2419,2	2839,16	0,4266	6,717	27,62	x	0,8725
AC 18% (0,9)	0,915	14,396	2398,6	2903,22	0,424	5,711	31,04	0,4244	-1,3723
AC 18% (0,9)	*	13,451	2471,16	3055,32	0,4451	6,575	28,65	x	-0,1889
AC 18%+PIN (0,75).	0,715	6,977	1343,96	1952,9	0,2881	8,034	49,72	0,3289	-0,1889
AC 18%+PIN (0,75).	0,767	9,128	1679,43	2281,41	0,329	7,317	41,85	0,3884	-2,327
AC 18%+PIN (0,75).	0,76	10,596	1899,45	2288,14	0,3317	6,674	47,25	0,3099	1,6486
AC 18%+PIN (0,75).	0,774	11,13	1911,87	2370,46	0,3529	5,714	41,83	0,258	-0,6858
AC 18%+PIN (0,75).	0,766	11,101	1953,84	2369,3	0,4837	7,143	47,49	0,3326	0,1001

AC 18%+PIN (0,75).	0,717	8,332	1558,28	1928,21	0,4933	6,724	47,41	0,3889	0,3632
AC 18%+PIN (0,75).	0,763	10,408	1811,73	2267,95	0,3963	6,617	51,87	0,2671	0,9194
AC 18%+PIN (0,75).	0,739	11,285	1900,45	2051,92	0,4703	4,676	41,07	0,3881	0,1068
AC 18%+PIN (0,75).	0,739	9,474	1798,87	2105,78	0,4327	5,246	51,22	0,3805	0,3184
AC 18%+PIN (0,75).	0,714	7,924	1476,66	1902,63	0,2497	5,426	52,31	0,3425	0,5062
AC 18%+PIN (0,75).	0,74	9,824	1954,62	2188,86	0,388	6,217	46,2	0,393	1,638
AC 18%+PIN (0,75).	0,732	8,186	1693,22	2032,64	0,3024	5,845	44,47	*	-0,2583
AC 18%+PIN (0,75).	0,741	9,954	1894,22	2184,38	0,3042	5,291	46,23	x	x
AC 18%+PIN (0,75).	0,757	10,928	2128,3	2313,05	0,3985	6,349	45,95	x	x
AC 18%+PIN (0,75).	0,77	12,41	2121,59	2368,78	0,3454	4,522	48,37	x	x
