



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE
MATERIAIS

CELSO PIRES DE ARAÚJO JÚNIOR

PAINÉIS DE FIBRAS ELABORADOS A PARTIR DA CASCA DO COCO VERDE
SEM ADIÇÃO DE RESINAS AGLUTINANTES

FORTALEZA

2014

CELSO PIRES DE ARAÚJO JÚNIOR

**PAINÉIS DE FIBRAS ELABORADOS A PARTIR DA CASCA DO COCO VERDE
SEM ADIÇÃO DE RESINAS AGLUTINANTES**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa
Coorientadora: Dra. Morsyleide de Freitas Rosa

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia – BPGE

C688p

Araújo Júnior, Celso Pires de.
Painéis de fibras elaborados a partir da casca do coco verde sem adição de resinas aglutinantes
/ Celso Pires de Araújo Júnior. – 2014.
82 f. : il., enc. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência
de Materiais, Fortaleza, 2014.

Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientação: Profa. Dra. Judith Pessoa de Andrade Feitosa.

Coorientação: Dra. Morsyleide de Freitas Rosa.

1. Ciência dos materiais. 2. Lignina. 3. Compósitos poliméricos. I. Título.

CDD 620.11



Universidade Federal do Ceará
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

PARECER DA COMISSÃO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CELSO PIRES DE ARAUJO JUNIOR

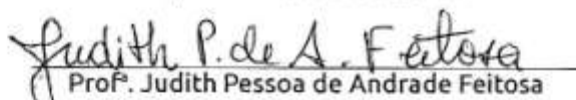
Painéis de fibras elaboradas a partir da casca do coco verde sem adição de resinas aglutinantes

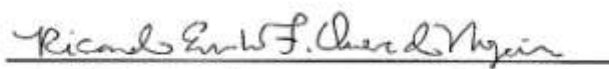
A Comissão de Dissertação de Mestrado composta pelos professores Judith Pessoa de Andrade Feitosa, Presidenta e Orientadora, da Universidade Federal do Ceará; Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira, da Universidade Federal do Ceará e Carlos Alberto Cáceres Coaquira, da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, considera o candidato:

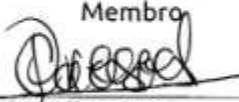
APROVADO

NÃO APROVADO

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará, em 08 de abril de 2014.


Prof. Judith Pessoa de Andrade Feitosa
Presidenta e Orientadora


Prof. Ricardo Emílio Ferreira Quevedo Nogueira

Membro

Prof. Carlos Alberto Cáceres Coaquira
Membro

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

À família pelo apoio e pela compreensão.

À Dra. Morsyleide de Freitas Rosa pelas orientações, pela oportunidade e pela amizade.

A Prof^a. Dr^a Judith Pessoa de Andrade Feitosa pelas orientações, pelas sugestões e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Carlos Cárceres pelas valiosas contribuições, pelas discussões construtivas e pela amizade.

À Lilian Chayn pelo suporte técnico, pelas análises e pela amizade.

Ao Adriano Lincoln Albuquerque Mattos, pelas discussões construtivas e pelo suporte técnico.

Ao Brenno Costa pelo auxílio e pela amizade.

Aos intrépidos amigos de mestrado (Paulo Jarbas, Luis Paulo, Dimitry Pessoa, Junior Viera e aos demais) pelos momentos cisalhantes, mas, sobretudo pelos jocosos.

Ao João Paulo Saraiva pelas análises de infravermelho.

À Dra. Celli Muniz pela microscopia eletrônica e óptica.

Aos colegas e colaboradores do Laboratório da Tecnologia da Biomassa - LTB.

“A beleza salvará o mundo” (Dostoievski)

RESUMO

O consumo crescente da água de coco gera uma grande quantidade de resíduo de difícil gerenciamento. O aproveitamento dessa biomassa reduz o acúmulo de resíduos, agrega valor à cadeia produtiva, gera renda e aumenta a vida útil dos aterros sanitários. Uma possibilidade é utilizar a casca de coco verde na manufatura de painéis como alternativa aos painéis elaborados com madeira. Uma das vantagens do uso da casca de coco é seu alto teor de lignina, que sob condições adequadas de pressão e temperatura, pode funcionar como um ligante natural dispensando o uso de resinas sintéticas para aglutinar as fibras. Em geral, essas resinas são formuladas com formaldeído, substância derivada do petróleo e potencialmente causadora de câncer. A partir desses painéis, é possível fabricar móveis, divisórias, pisos e revestimentos sem a necessidade de efetuar o corte de espécies florestais. O presente trabalho teve como objetivo obter e caracterizar painéis lignocelulosicos, utilizando como matéria-prima as fibras e o pó da casca do coco verde, sem adição de resinas sintéticas. Os painéis obtidos foram submetidos a análises térmicas, testes de inchamento em espessura, absorção de água, ensaios mecânicos, caracterização por infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. De acordo com os resultados obtidos, a lignina presente naturalmente na matéria-prima atuou como ligante, sendo possível obter painéis com boa integridade estrutural. Todos os painéis apresentaram valores de absorção de água inferiores ao MDF comercial. Alguns painéis apresentaram módulo de elasticidade superior ao MDF comercial.

Palavras-chave: Coco verde. Resíduos. Painéis sem aglutinantes. Lignina.

ABSTRACT

The growing consumption of coconut water leads to high volumes of tough management wastes. The use of this biomass adds value to the supply chain, reduces the amount of waste, increases the financial income, and extends the service life of landfills. An option to use the coconut biomass is manufacturing plywood panels as an alternative to wood plywood boards. Coconut husk has a comparative advantage in relation to the wood plywood: a high content of lignin, which under certain pressure and temperature conditions can act as a natural binder, dispensing synthetic bonding resins to agglutinate the fibers. Usually the resins are made with formaldehyde, an oil-derived chemical and potential cause of cancer. Plywood can be used to manufacture furniture, wall panels, and floor bases, without cutting down trees. The aim of this work was to produce and characterize lignocellulosic panels made with unripe coconut husk fiber and pith, with no adding of synthetic resins. The boards were characterized by thermal analysis, thickness swelling tests, water absorption, mechanical testing, FTIR spectroscopy, and scanning electron microscopy. As expected, there was a significant correlation between the degradation of the main chemical constituents of the raw material and the final characteristics of the panels. According to the results, the lignin naturally present in the feedstock acted as a binder, it is possible to obtain panels with good structural integrity. All panels showed values of water absorption lower than the commercial MDF. Some panels showed higher elastic modulus to the commercial MDF.

Keywords: Unripe coconut. Waste. Binderless boards. Lignin

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Coqueiro (esquerda) e coco verde (direita).....	23
Figura 2 - Corte longitudinal do coco, com suas partes.....	24
Figura 3 - Fração de fibras (à esquerda) e pó (à direita) do coco verde.....	25
Figura 4 - Segmento com três unidades monossacarídicas de uma cadeia de celulose, as unidades de D-glicose têm ligação ($\beta 1 \rightarrow 4$).....	26
Figura 5 - A estrutura parcial das hemiceluloses (a) O-acetil-4-O-metil-(glicurono)xilana (b).....	27
Figura 6 - A estrutura molecular da celulose e a distribuição dos diversos carboidratos complexos nas células vegetais.....	27
Figura 7 - Representação estrutural da lignina com destaque para as unidades fenilpropanoides.....	28
Figura 8 - Ligações de hidrogênio entre a celulose e a lignina em painéis produzidos a partir do dendê.....	31
Figura 9 - Esquema da vista lateral de um microscópio óptico.....	33
Figura 10 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.....	34
Figura 11 - Diagrama de um equipamento genérico para análises termogravimétricas.....	36
Figura 12 - Representação de um equipamento para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). a) DTA; b) DSC com fluxo de calor; c) DSC com compensação de potência.....	37
Figura 13 - Ilustração de um equipamento FTIR.....	38
Figura 14 - Processamento dos resíduos do coco verde.....	40
Figura 15 - Molde aberto (à esquerda) e fechado (à direita).....	44
Figura 16 - Prensa hidráulica.....	44
Figura 17 - O pó do coco após cominuição mecânica e submetido à coloração de Cross/Bauve, mostrando regiões ricas em unidades S e G.....	50
Figura 18 - Fibras de coco após cominuição mecânica e submetidas à coloração de Mäule, mostrando regiões ricas em unidades S e G, coexistindo na mesma fibra (A) ou, estando em porções distintas do material vegetal (B).....	51
Figura 19 - (A) Seção Transversal da fibra. (B) Fibrilas helicoidais formam as fibras. (C) as fibrilas (formato circulares) são unidas pela lamela média. (D) Fração Pó.....	52

Figura 20 - Gráfico DSC da fibra de coco primeiro ciclo (preto) e segundo ciclo (vermelho)	54
Figura 21 - Gráfico DSC do pó de coco primeiro ciclo (preto) e segundo ciclo (vermelho)...	54
Figura 22 - Gráfico DSC da matéria-prima e dos painéis produzidos a diferentes temperaturas	55
Figura 23 - Curvas termogravimétricas da fibra (a) e do pó (b) a 10°C/min em ar sintético, vermelho (TGA) e preto (DTG)	56
Figura 24 - Curvas termogravimétricas dos painéis prensados a 210°C (a) e 220°C (b) a 10°C/min em ar sintético, vermelho (TGA) e preto (DTG).....	57
Figura 25 - Curvas termogravimétricas dos painéis prensados a 230°C (a) e 240°C (b) a 10°C/min em ar sintético, vermelho (TGA) e preto (DTG).....	58
Figura 26 - FTIR da fibra, do pó e dos painéis manufacturados em diferentes condições.	60
Figura 27 - Bandas características de absorção do FTIR para polissacarídeos	62
Figura 28 - Bandas características de absorção do FTIR para lignina.....	63
Figura 29 - Painéis produzidos a diferentes temperaturas.....	64
Figura 30 - Micrografia da superfície dos painéis prensados a 210°C.	66
Figura 31 - Micrografia da superfície dos painéis prensados a 220°C.	67
Figura 32 - Micrografia da superfície dos painéis prensados a 230°C.	68
Figura 33: Micrografia da superfície dos painéis prensados a 240°C.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação da temperatura de prensagem.....	43
Tabela 2 - Dimensões dos corpos de prova para os ensaios mecânicos	46
Tabela 3 - Composição química percentual pó e fibra do coco verde.	48
Tabela 4 - Teor de açúcares da matéria-prima	53
Tabela 5 - T onset referentes às curvas termogravimétricas	59
Tabela 6 - Faixas de absorção (cm ⁻¹) para os espectros da fibra e do pó do coco verde.	61
Tabela 7 - Densidade dos Painéis	65
Tabela 8 - Absorção e espessura de inchamento 2 e 24 horas. A amostra A corresponde ao MDF comercial.....	70
Tabela 9 - Desempenho mecânico dos painéis prensados a diferentes temperaturas. Módulo de Elasticidade (MOE) e Módulo de Ruptura (MOR).	72

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos	16
3. REVISÃO DE LITERATURA	17
3.1 Painéis de Madeira	17
3.1.1 Painéis de Fibra de Madeira	17
3.1.2 Principais fatores que afetam as propriedades dos painéis	19
3.1.3 Mercado dos painéis de madeira	21
3.2 O coco verde	23
3.3 Celulose	25
3.4 Hemicelulose	26
3.5 Lignina	28
3.6 Produção de painéis a partir de materiais lignocelulósicos sem adição de aglutinantes	30
3.7 Técnicas de caracterização	32
3.7.1 Microscopia Óptica	32
3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura	33
3.7.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – (CLAE)	34
3.7.4 Análises Térmicas	35
3.7.5 Infravermelho por Transformada de Fourier -(FTIR)	37
3.7.6 Propriedades Mecânicas dos Materiais	39
4. METODOLOGIA	40
4.1 Obtenção do pó e fibra da casca do coco verde	40
4.2 Caracterização química da matéria-prima	41
4.3 Microscopia Óptica da matéria-prima	41
4.4 Análise do teor de açúcares da matéria-prima	42
4.5 Caracterização Térmica	42

4.6 Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier -(FTIR).....	42
4.7 Elaboração dos painéis.....	43
4.8 Densidade dos Painéis	45
4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
4.10 Caracterização Física dos Painéis.....	45
4.11 Caracterização Mecânica dos Painéis.....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 Caracterização Química da Matéria-Prima.....	48
5.2 Microscopia Óptica	49
5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura da Matéria- Prima	52
5.4 Análise do Teor de Açúcares da Matéria-Prima.....	53
5.5 Caracterização Térmica da Matéria-Prima	53
5.6 Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier - (FTIR).....	59
5.7 Painéis Produzidos	63
5.8 Densidade dos Painéis	65
5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Painéis	65
5.10 Caracterização Física	70
5.11 Caracterização Mecânica.....	71
6. CONCLUSÕES.....	73
7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	74
REFERÊNCIAS.....	75
APÊNDICE A - CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO EXPLORADAS	83

1. INTRODUÇÃO

Segundo dados da ONU, a população mundial atual de 7,2 bilhões é projetada para aumentar em 1 bilhão nos próximos 12 anos e chegar a 9,6 bilhões em 2050, (WORLD, 2013) o que gera uma demanda gigantesca por recursos naturais. De imediato, surge uma necessidade de aproveitamento integral da biomassa que, além de ser abundante, pode reduzir os custos de produção e minimizar os danos ambientais.

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) é uma palmeira perene originária do Sudeste Asiático e foi introduzida no Brasil em 1553 pelos portugueses. Além de ser fonte de renda, o coqueiro fornece madeira, fibras e palhas para fabricação de cordas, moradias e combustível. O coco provê água, comida, leite, óleo, etc., além de usos medicinais e de utensílios artesanais.

A popularização da água de coco aumentou a demanda pelo fruto, que foi atendida graças à cultura do coqueiro anão irrigado. O crescimento da produção acarretou no aumento da geração de resíduos. Tais resíduos, por serem volumosos, são de difícil descarte e uma vez descartados em aterros sanitários contribuem para redução da capacidade de armazenamento disponível. Quando dispostos na zona urbana, além de notória fonte de poluição, são vetores para diversas doenças. Além disso, essa matéria orgânica, quando sofre decomposição, produz metano, principal contribuinte para o efeito estufa.

O problema ambiental gerado pelas cascas de coco vem sendo amenizado por meio da reciclagem, sendo produzidos em escala industrial inúmeros produtos, entre os quais, enchimentos para bancos de automóveis e colchões, vasos, placas e palitos para paisagismo, substrato agrícola, material de decoração, placas acústicas e térmicas, etc.

Painéis tradicionais são obtidos a partir de fibras da madeira aglutinadas com resina sintética e submetidas à alta temperatura e pressão. Apresentam grande estabilidade dimensional e excepcional capacidade de usinagem. No Brasil, a madeira de florestas plantadas – em especial, de eucalipto e de pínus – constitui a principal fonte de matéria-prima.

Entretanto, este tipo de painel é produzido com resinas à base de formaldeído, o que resulta em preocupações ambientais e relativas à saúde pública, tendo em vista a volatilização do formaldeído presente nessas resinas, que foi considerado, pela Agência Internacional para Pesquisa sobre Cancro (IARC), cancerígenos para seres humanos. Além disso, existe uma tendência no mercado global de produzir painéis com pouco ou sem

formaldeído. Desse modo, a escassez de recursos florestais somados a necessidade de produtos mais ecológicos e a resinas aglutinantes mais baratas, gera uma demanda pelo uso de outros tipos de biomassa além da madeira.

A casca de coco apresenta um elevado teor de lignina, que pode funcionar como um ligante natural e que, sob alta pressão e temperatura, poderá dispensar o uso de resinas sintéticas utilizadas para aglutinar as fibras. A produção deste tipo de painel é importante, tendo em vista que a matéria prima utilizada é reciclável, renovável e abundante, o que representa uma alternativa ao uso da madeira, bastante escassa e encarecida, proveniente de áreas florestais.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Obter e caracterizar painéis lignocelulosicos utilizando como matéria-prima as fibras e o pó da casca do coco verde, sem adição de resinas sintéticas.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar quimicamente o pó e a fibra da casca do coco verde.
- Estabelecer os parâmetros técnicos do processo de obtenção dos painéis (temperatura, pressão e tempo de prensagem).
- Elaborar painéis de fibras de coco verde, sem adição de resina.
- Determinar as propriedades físicas dos painéis (absorção de água, inchamento de espessura e densidade).
- Determinar as propriedades mecânicas dos painéis (resistência à flexão e módulo elástico).
- Realizar Análise Térmica através das técnicas de Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do pó, da fibra e dos painéis produzidos a diferentes temperaturas.
- Avaliar a morfologia do pó, da fibra e dos painéis produzidos por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Óptica.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Painéis de Madeira

Conforme Biazus, Hora e Leite (2010), painéis de madeira são estruturas fabricadas com madeiras em lâminas ou em diferentes estágios de desagregação, que são aglutinadas mediante ação de pressão e temperatura, na maioria das vezes com o uso de resinas. Esses painéis substituem a madeira maciça em diferentes usos, como na fabricação de móveis, portas e pisos.

De acordo com Oliveira e Freitas (1995), os painéis à base de madeira aglomerada e de fibras têm como principal vantagem o aproveitamento de qualquer material lignocelulósico, ou seja, resíduos de serraria, árvores de baixa classificação provenientes de desbastes e principalmente como alternativas de aproveitamento de milhões de hectares de florestas de eucaliptos plantadas com a finalidade exclusiva para atender a demanda de madeira para produção de celulose e principalmente como fonte de energia.

Segundo Torquato (2008), o desenvolvimento tecnológico permitiu uma grande variedade de painéis de madeira para os mais diversos usos, aplicações e tipos de mercado, dentre os quais se destacam aqueles formados a partir de fibras de madeira, caracterizados pela sua estrutura altamente homogênea, devido ao seu processo de produção.

3.1.1 Painéis de Fibra de Madeira

O painel de fibra de madeira é um material manufaturado a partir do refinamento das fibras lignocelulósicas. A adesão primária ocorre através do entrelaçamento das fibras e pelas propriedades adesivas de alguns componentes químicos da madeira como a lignina (MALONEY, 1977). Como as resinas naturais existentes na madeira não são suficientes para agregar completamente as fibras, a produção desses painéis se dá por meio da aglutinação, sob alta pressão, de fibras de madeira com adição de resinas sintéticas. Em geral, essas resinas, que funcionam como elemento ligante, são formuladas com formaldeído, substância derivada do petróleo e potencialmente causadora de câncer.

O painel de fibras de média densidade, MDF (*medium density fiberboard*), é definido por Ayrilmis e Kara (2013) como um produto derivado da madeira composto de finas fibras lignocelulósicas e resinas sintéticas, unidas pela ação do calor e pressão em forma de painel. A resina é um dos mais importantes fatores que influenciam as propriedades mecânicas do MDF. A integridade estrutural do painel é resultado das ligações formadas entre a resina curada e a matriz de fibras.

Segundo Halvarsson (2010), os painéis de fibras de madeira podem ser classificados em dois tipos conforme o processo de manufatura. O processo por via úmida, onde a distribuição das fibras ocorre em meio aquoso. Nesse tipo de painel o teor de umidade das fibras é superior a 20 % no estágio de formação do colchão de fibras.

No processo a seco a distribuição de fibras é feita no ar. Painéis produzidos por esse processo possuem fibras com um teor de umidade inferior a 20 % no estágio de formação do colchão de fibras. Conforme Halvarsson (2010), para fins mercadológicos, esse tipo de painel recebe a seguinte classificação: HDF (*high density fiberboard*) painéis de fibra com densidade maior ou igual a 800 kg/m³, Light MDF painéis de fibra menor ou igual a 650 kg/m³, Ultra-light MDF painéis de fibras com densidade menor ou igual a 550 kg/m³.

O HDF é considerado melhor para a usinagem e mais adequado para definir as suas características de acabamento. Favorece a utilização dos painéis para a fabricação de componentes especializados, de cozinhas de alta qualidade e portas de quartos com perfis complicados, e também para algumas aplicações estruturais substituindo a madeira maciça (VELÁSQUEZ, *et al.* 2003; TORQUATO, 2008).

O MDF possui várias aplicações como portas de armário, prateleiras, pisos laminados, móveis e painéis para a construção civil (EL-KASSAS e MOURAD, 2013). O uso em áreas diversas e a produção em várias regiões do mundo são crescentes. O método tradicional de produzir tanto MDF quanto HDF é a partir do uso da madeira maciça (coníferas e folhosas). Esse tipo de madeira é utilizado, principalmente, para produção de toras e na indústria de papel e celulose. Logo, a grande demanda gerada por esses fins, além de considerações econômicas e ambientais, leva a necessidade de fontes alternativas como às fibras lignocelulósicas. A biomassa oriunda dos resíduos da agricultura surge como uma fonte renovável e abundante de fibras lignocelulósicas.

Conforme relata Widyorini *et al.* (2005), a produção de painéis de fibra de madeira sem adição de aglutinantes torna-se viável através da ativação dos componentes químicos da matéria-prima, principalmente, lignina, hemicelulose e celulose. Portanto, esses painéis podem ser produzidos, preferencialmente, a partir de matérias-primas lignocelulósicas.

Diversos materiais lignocelulósicos vêm sendo estudados para a produção de painéis. A literatura mais recente apresenta painéis elaborados com resíduos do processo de extração de óleo de todas as partes do girassol (EVON, *et al.*2014), tronco do kenaf (ALI; JAYARAMAN; BHATTACHARYYA, 2014), bagaço da cana de açúcar (DOOST-HOSEINI; TAGHIYARI; ELYASI, 2014), algodão, linho, kenaf e pinho (HOLT *et al.* 2014), palha de arroz e fibra de coco (ZHANG, HU, 2014), dentre outros.

3.1.2 Principais fatores que afetam as propriedades dos painéis

Conforme Oliveira e Freitas (1995), as propriedades dos painéis de fibras variam, amplamente, não só devido à matéria-prima e ao processo de fabricação, mas também devido a fatores como colagem, impregnação, tratamento térmico, entre outros. A densidade influencia a maioria das propriedades dos painéis. Para a madeira sólida, compensado e painéis de partículas, uma forte relação existe entre a densidade e a absorção de água, inchamento, propriedades térmicas e acústicas, propriedades de resistência e elasticidade. No caso dos painéis de fibras, o que determina as propriedades e o comportamento térmico dos painéis são principalmente os métodos de fabricação, especialmente a polpação, o pH, o tipo e a quantidade de aditivos e adesivos, temperatura, pressão e tempo de prensagem.

De acordo com Kollmann (1975), a pressão exerce pouca influência nas propriedades de absorção de água e inchamento em espessura, mas por outro lado, tem efeito significativo na resistência à flexão e tração em painéis de madeira.

A temperatura de prensagem influencia na estabilidade dimensional dos painéis sem adição de aglutinantes. Conforme estudos publicados por Nadhari *et al.* (2013), os valores de inchamento em espessura e absorção de água são reduzidos com o aumento da temperatura de prensagem. Na faixa de temperatura entre 180 a 220°C, a lignina funde

preenchendo os espaços vazios presentes na superfície e em toda extensão dos painéis. Desse modo, dificulta a entrada de água no material.

A afinidade da madeira em relação à água foi estudada por Skaar (1972 *apud* Samaniego, *et al.*, 2013). A hemicelulose é mais hidrofílica que a lignina e a celulose. Os grupos hidroxila atraem e retêm água junto à parede celular, através de ligações de hidrogênio. Hemiceluloses e regiões não cristalinas das cadeias de celulose possuem maior afinidade devido à disponibilidade de grupos hidroxila. Para Anglès *et al.* (2001), a redução do teor de hemicelulose está ligada ao aumento da hidrofobicidade dos painéis lignocelulósicos. A lignina possui um efeito semelhante, quando funde recobre a hemicelulose e a celulose evitando a absorção de água.

Uma revisão de literatura feita por Samaniego *et al.* (2013) relata a remoção de hemiceluloses como principal fator responsável pelo aumento da estabilidade dimensional e redução da absorção de água em compósitos da madeira. Essa remoção ocorre em temperatura acima de 150 °C na presença de água ou nitrogênio durante o pré-tratamento térmico.

Os efeitos da variação da composição química e de diferentes condições de manufatura de painéis, sem adição de aglutinantes e produzidos a partir do tronco do kenaf, foram relatados por Widyorini *et al.* (2005). De acordo com os autores, o tratamento de injeção de vapor causou a degradação dos principais constituintes da matéria-prima. Além disso, favoreceu a aglutinação e a estabilidade dimensional dos painéis. Entretanto, a prensagem a quente apresentou uma reduzida degradação desses constituintes, tendo pouca relevância nas propriedades finais do material.

Nonaka, Umemura e Kawai (2013) estudaram o efeito da temperatura nas propriedades de painéis sem adição de aglutinantes, produzidos a partir do bagaço da cana-de-açúcar por prensagem a quente. Elevadas temperaturas produziram painéis com excelentes propriedades mecânicas e estabilidade dimensional, sem a necessidade de um pré-tratamento da matéria-prima. “Além disso, é possível que durante a prensagem a quente a lignina forme rígidas redes com complexos de carboidratos” (SUN *et al.* 2014, p.1062).

Segundo Mobarak, Fahmy e Augustin (1982), a termoplasticidade de materiais lignocelulósicos pode ser obtida através da prensagem a quente na presença de certo teor de umidade. Na fase inicial de aquecimento das reações hidrolíticas, predomina a formação de

ácido acético, ácido fórmico e alguns açúcares. As pentoses e hexoses formadas são parcialmente desidratadas a furfural e hidroximetilfurfural, respectivamente. Do mesmo modo, parte das ligações lignina-carboidrato origina a formação de novos grupos funcionais e uma lignina ativada de baixo ponto de fusão. A recondensação das moléculas de lignina e a condensação com o furfural representam o segundo estágio da reação que aparenta ocorrer de forma mais lenta que a hidrólise. O efeito é mais acentuado quando um sistema completamente fechado é utilizado, evitando desse modo que substâncias voláteis escapem.

Quanto ao tamanho das partículas, Oliveira e Freitas (1995) citam que partículas mais finas e longas fornecem produtos com alta resistência à flexão. Maloney (1977) relata que o desempenho mecânico dos painéis (resistência à flexão, rigidez, resistência à tração, fixação de pregos e parafusos entre outras) está diretamente relacionado com a geometria das partículas.

3.1.3 Mercado dos painéis de madeira

Segundo Biazus, Hora e Leite (2010) a indústria mundial de painéis de madeira apresentou faturamento em 2008 de cerca de US\$ 98,3 bilhões, sendo US\$ 57,9 bilhões representados pelos painéis de madeira reconstituída e US\$ 40,3 bilhões pelos painéis de madeira processada mecanicamente. A produção mundial de painéis foi de 246,9 milhões de m³ em 2008, sendo 69% referentes aos painéis de madeira reconstituída (169,5 milhões de m³) e 31% referentes aos painéis de madeira processada mecanicamente. Cerca de 70% da produção mundial esteve concentrada em 10 países, com destaque para a China, responsável por 31% da produção mundial e líder na produção de MDF e de compensados. A produção da China, Estados Unidos e Alemanha representa 51% da produção mundial de painéis de madeira.

O mercado brasileiro de painéis de madeira ainda está em processo de consolidação e apresenta grande dinamismo, sobretudo no segmento de MDF, cujo consumo cresceu bem acima da taxa média do setor nos últimos 12 anos. Além disso, dados da Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira - ABIPA revelam que para os próximos anos, estão previstos novos investimentos com valores aproximados de US\$ 1,2 bilhão na instalação de novas unidades industriais. Segundo dados da Revista Móbile Fornecedores (2012), esses investimentos acarretarão em um aumento da capacidade instalada, de 9,2 milhões de m³ em 2010, para mais de 10,9 milhões de m³ até 2014.

Essa expansão é para atender o mercado interno, uma vez que nos últimos anos, o consumo interno de MDF/HDF no Brasil cresceu a taxas de 20%, estando em cerca de 3 milhões de metros cúbicos/ano. O consumo de MDP (*médium density particleboard*) /aglomerado aumentou a taxas de 5% ao ano, estando em torno de 4 milhões de metros cúbicos/ano.

Nos últimos dez anos, o consumo de painéis reconstituídos vem crescendo a taxas mais elevadas que outros produtos de madeira. Esse ritmo é devido ao crescimento da economia e à expansão da construção civil, que impulsiona o consumo de painéis e de móveis. Nesse aspecto, há ainda que se considerar o consumo de móveis pela população das classes C e D, que é cada vez maior.

Segundo REVENDA (2013), que produziu um documento intitulado Série Idéias de Negócios para 2014, a Copa do Mundo FIFA 2014 e as Olimpíadas RIO 2016 poderão trazer bons resultados para a indústria moveleira, devido às novas construções e reformas do setor hoteleiro e também obras da construção civil. As empresas que distribuem e revendem painéis de madeira como MDP/aglomerado, MDF e compensado esperam um aumento da demanda por estes produtos. A maior parte do consumo de painéis de madeira provém hoje da indústria de móveis e seus componentes, do segmento de decoração e construção civil, inclusive como base estrutural, o que naturalmente confirma o crescimento do setor.

De acordo com Biazus, Hora e Leite (2010), no Brasil pelo menos 73% do consumo dos painéis de madeira reconstituída advém da indústria de móveis (comercialização direta), mas há uma parcela não desprezível comercializada por revendedores (18%), que atendem tanto a pequenos fabricantes de móveis quanto a indústria da construção civil. No geral, a indústria moveleira configura-se, direta ou indiretamente e com ampla vantagem, como a principal consumidora de painéis de madeira no país.

No nível regional, o mercado de painéis poderá ser aquecido com a implantação de um polo moveleiro, incentivado pelo governo do Ceará. Outro fator positivo é que a produção de fibra de coco é maior na região NE, onde não existem áreas relevantes de reflorestamento, usuais fornecedoras da matéria-prima para produção de painéis de madeira.

3.2 O coco verde

O coqueiro (*Cocos nucifera* L) é uma planta perene, uma palmeira de estipe liso que pode atingir até 25 m de altura e 30 a 50 cm de diâmetro. As folhas são largas e compridas. O fruto é uma noz grande com uma semente recoberta por uma casca dura. (FIGURA 1)

Figura 1 - Coqueiro (esquerda) e coco verde (direita).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Conforme relatado por Filippone (2007), acredita-se que o coco tenha tido sua origem na região Indo-malaia de onde se espalhou ao longo dos trópicos. “No Brasil, o cultivo de coco se desenvolve principalmente ao longo do litoral, sendo encontrado em áreas desde o estado do Pará até o Espírito Santo” (FONTENELE, 2005, p. 3).

Segundo dados da produção agrícola municipal (PAM-2011), o Nordeste foi a maior região produtora com 1.373.598 toneladas. O Ceará produziu 274.092 toneladas de coco, a Bahia foi o maior produtor, com 529.464 unidades em 2011. “O aumento da produção de coco está intimamente correlacionado ao aumento do consumo, por conseguinte, ao crescimento da geração de resíduos” (PASSOS, 2005, p. 14).

De acordo com Fontes, Ferreira e Siqueira (2002), no Brasil a cocoicultura gera emprego e renda para mais de 500 mil pessoas envolvidas diretamente no processo, além dos inúmeros empregos indiretos gerados ao longo da cadeia produtiva, nos setores secundário e

terciário da economia (comércio, transportes, indústria de alimentos, insumos, têxtil, máquinas e equipamentos, embalagens, etc.).

A água-de-coco é muito apreciada em áreas tropicais e quentes, principalmente em balneários e cidades litorâneas, onde é consumida como bebida refrescante e de grande poder reidratante. No entanto, uma vez removida à água, do coco - o descarte da casca, produz um resíduo grande, pesado e de difícil gerenciamento.

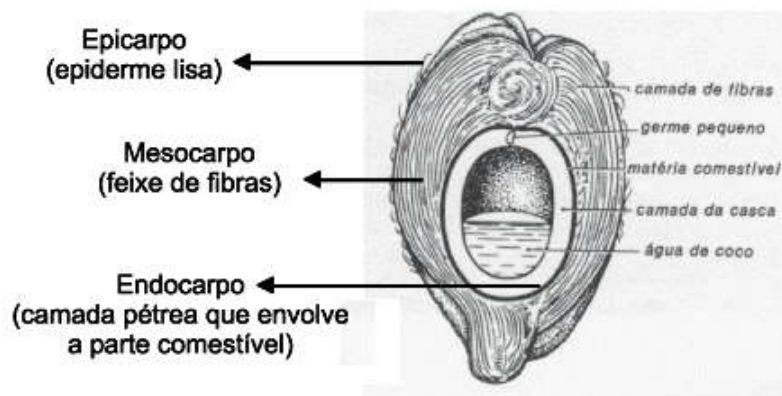
Conforme Passos (2005), as cascas são geralmente descartadas em aterros e vazadouros. Esta matéria orgânica é potencial emissora de metano, grande contribuinte do efeito estufa e uma vez descartada em aterros sanitários contribui para redução da capacidade de armazenamento disponível. Além disso, o acúmulo desse resíduo também pode favorecer o surgimento de doenças como a dengue, tendo em vista que o coco pode acumular água parada.

Para Rosa *et al* (2001), uma forma de reduzir o volume de resíduos sólidos em aterros sanitários seria o desenvolvimento de alternativas de aproveitamento da casca de coco verde, o que poderia representar uma nova fonte de renda para a população local.

Atualmente, podem ser citadas diversas alternativas de beneficiamento da casca do coco verde. As fibras apresentam um grande potencial de uso em compósitos de matriz polimérica, produção de mantas e telas para proteção do solo, na construção civil, seja como substituto dos painéis de madeira ou em adição ao cimento e concreto, além de ser matéria-prima para produtos artesanais e da indústria automobilística. Já o pó da casca do coco verde pode ser usado como substrato agrícola.

A casca do coco é relativamente fina e lisa, por baixo dela é que há uma espessa capa fibrosa dentro da qual fica a polpa, uma massa suculenta e de cor branca (Figura 2).

Figura 2 - Corte longitudinal do coco, com suas partes.



A casca do coco verde é constituída por uma fração de fibras e outra denominada de pó (FIGURA 3). As fibras de coco são materiais lignocelulósicos obtidos do mesocarpo do coco e caracterizam-se pela sua dureza e durabilidade, atribuídas ao alto teor de lignina, quando comparadas com outras fibras naturais (SILVA; 2006, apud CORRADINI, 2009, p.837). Os principais constituintes das fibras vegetais são: celulose, hemicelulose e lignina.

Figura 3 - Fração de fibras (à esquerda) e pó (à direita) do coco verde.

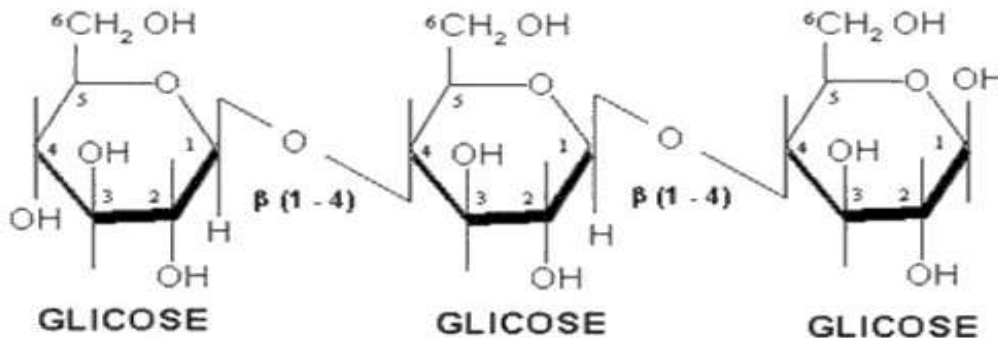


Fonte: Elaborada pelo autor

3.3 Celulose

“A celulose é encontrada na parede celular dos vegetais, particularmente em troncos, galhos e em todas as partes lenhosas. Sua molécula é um homopolímero linear e não-ramificado, de 10 a 15 mil unidades de D-glicose unido por ligações glicosídicas” (FIGURA 4) (NELSON, 2002, p. 234). As cadeias têm forte tendência para formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. As microfibrilas são feixes de moléculas de celulose agregados onde regiões altamente ordenadas (cristalinas) se alternam com regiões menos ordenadas (amorfas). As microfibrilas constroem fibrilas e estas constroem as fibras celulósicas. Como resultado dessa estrutura fibrosa, a celulose possui alta resistência à tração e é insolúvel na maioria dos solventes.

Figura 4 - Segmento com três unidades monossacarídicas de uma cadeia de celulose, as unidades de D-glicose têm ligação ($\beta 1 \rightarrow 4$).



Fonte: http://lqes.iqm.unicamp.br/images/lqes_empauta_novidades_1224_cadeia_celulose.jpg

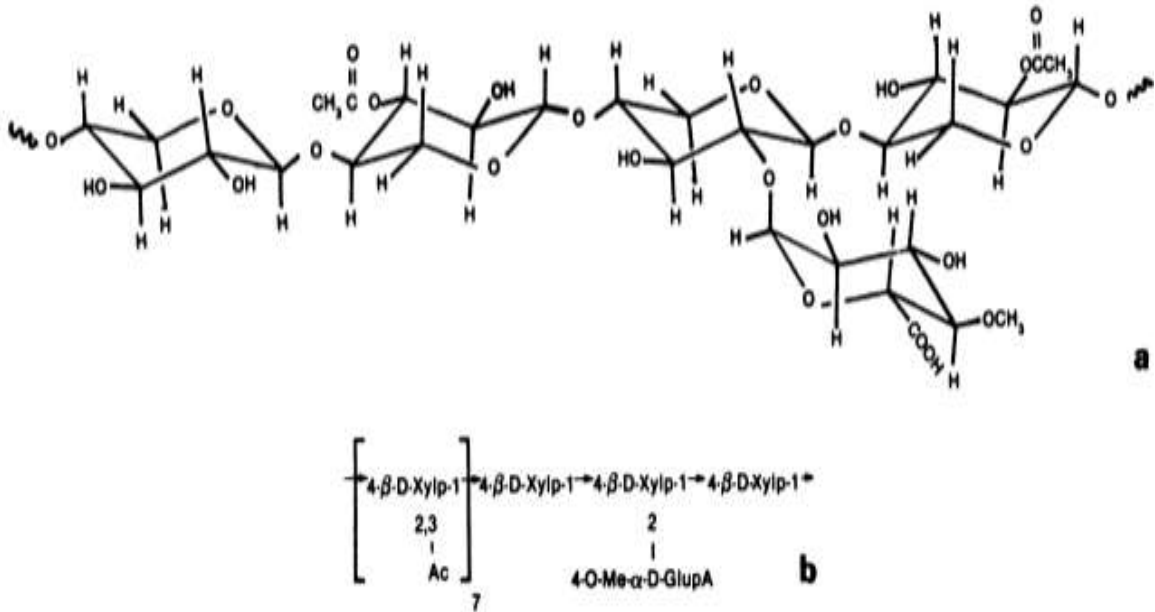
Yang *et al.* (2007) relatam que a pirólise da celulose ocorre em uma ampla faixa de temperatura (315-400°C) com uma máxima perda de massa (2,84% de massa /°C) a 355°C. Acima de 400°C restam apenas 6,5% (m/m) de resíduo. A elevada estabilidade térmica é atribuída às longas cadeias de glicose ordenadas e sem ramificações.

3.4 Hemicelulose

Segundo Rowell (1984), hemiceluloses são uma mistura de polissacarídeos presentes na madeira sintetizados, principalmente, a partir da glicose, manose, galactose, xylose, arabinose, ácido 4-O-metil-glucurônico e resíduos de ácido glucurônico. As hemiceluloses possuem um peso molecular muito menor do que a celulose, algumas cadeias são ramificadas e estão intimamente ligadas à celulose. Enquanto a celulose é cristalina, forte e resistente à hidrólise, as hemiceluloses tem estrutura aleatória e amorfa com menor resistência mecânica. (Tabil, Adapa e Kashaninejad, 2011). A Figura 5 mostra a estrutura parcial das hemiceluloses presente em folhosas e do O-acetil-4-O-metil-(glicurono)xilana.

As hemiceluloses normalmente atuam como um elemento de ligação entre a celulose e a lignina, não estando diretamente relacionadas à resistência e dureza das fibras (FIGURA 6) (PASSOS, 2005, p. 38).

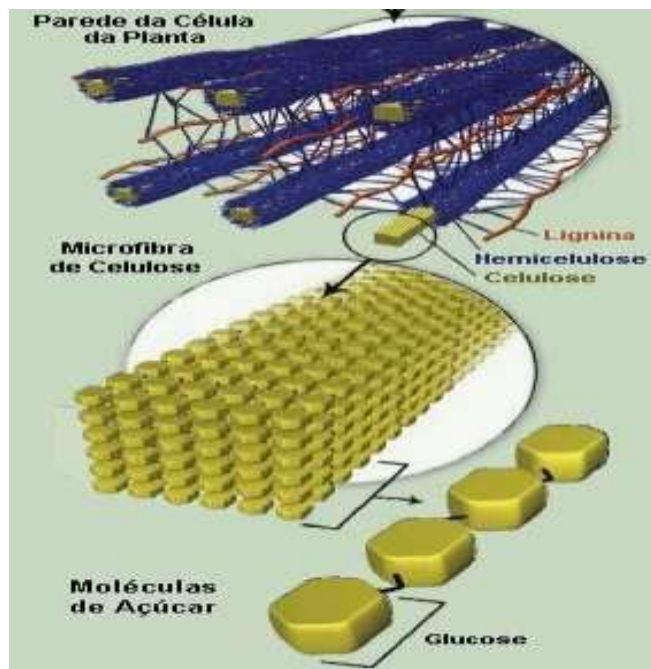
Figura 5 - A estrutura parcial das hemiceluloses (a) O-acetil-4-O-metil-(glicurono)xilana (b).



Fonte: Rowell (1984)

Segundo Yang *et al.* (2007), hemiceluloses facilmente sofrem decomposição térmica, com a perda de massa entre 220 a 315°C. A máxima perda de massa (0,95% massa/°C) ocorre a 268°C e gera 20 % de resíduos mesmo a 900°C. Esse perfil térmico pode ser atribuído a estrutura aleatória, amorfa e rica em ramificações das hemiceluloses a qual facilita a degradação térmica e emissão de compostos voláteis como CO₂ e CO.

Figura 6 - A estrutura molecular da celulose e a distribuição dos diversos carboidratos complexos nas células vegetais.

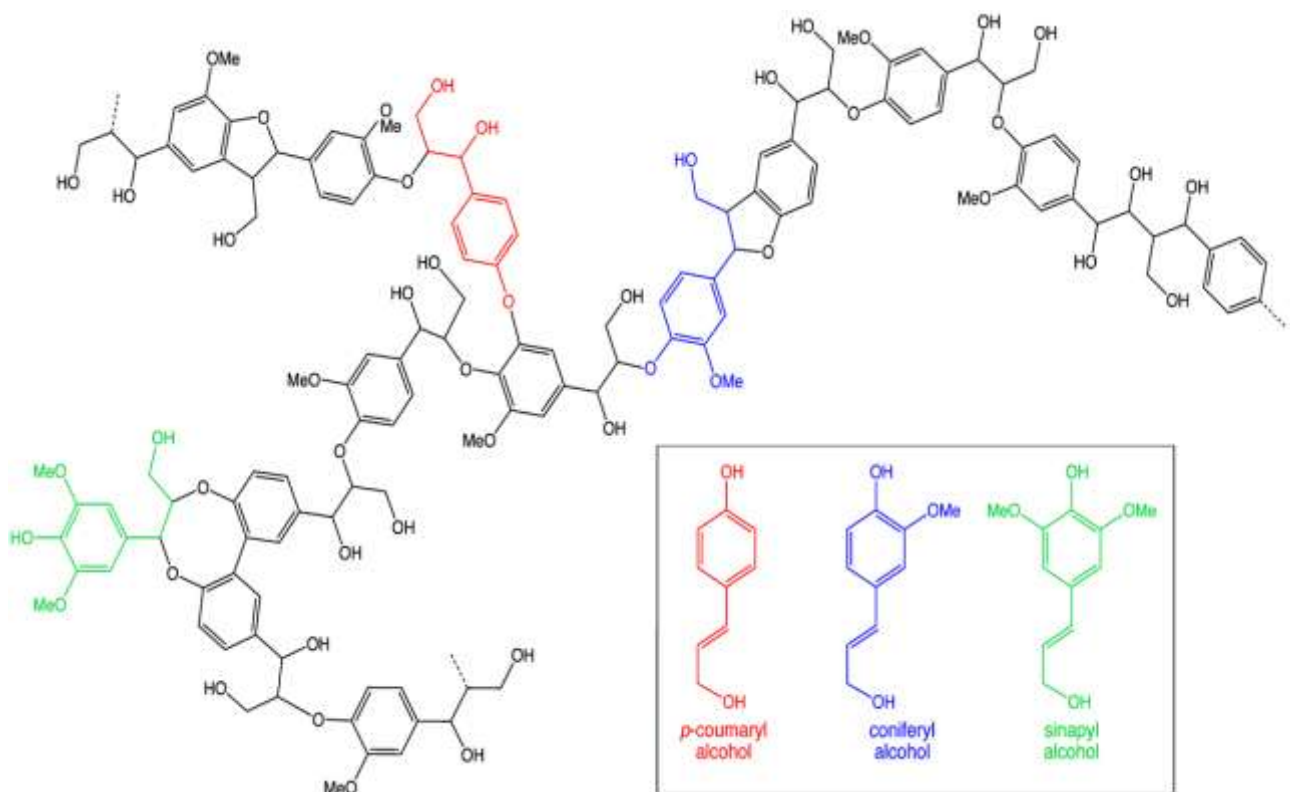


Fonte: http://www.lbl.gov/Publications/YOS/assets/img/biofuels_evolution.jpg

3.5 Lignina

Ligninas são constituintes da parede celular, de natureza polimérica, extremamente complexa, formada pela polimerização desidrogenativa, catalisada por enzimas, pelos alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico. Esses alcoóis originam as unidades fenilpropanóides p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila(S) que ligadas por átomos de carbono formam a lignina (FIGURA 7). A união das unidades fenilpropanóides forma uma estrutura tridimensional e amorfa. “O material passa a ser heterogêneo tanto no aspecto físico quanto químico” (Hatakeyama e Hatakeyama, 2010, p.6). Conforme relata Passos (2005), fibras com alto teor de lignina são de excelente qualidade e flexibilidade

Figura 7 - Representação estrutural da lignina com destaque para as unidades fenilpropanóides.



A análise térmica da lignina foi estudada por Yang *et al.* (2007). A lignina possui vários anéis aromáticos com inúmeras ramificações, logo sofre degradação em uma ampla faixa de temperatura. A taxa de perda de massa é pequena ($<0,14$ % massa/ $^{\circ}\text{C}$), mas a quantidade de resíduo da pirólise é elevada (45,7% massa). Além disso, o estudo revela que os principais produtos da pirólise da lignina são hidrogênio e metano.

Segundo Steven (1999), polímeros amorfos como a lignina sofrem uma transição do estado amorfo para o estado elastomérico, a uma determinada temperatura, denominada como transição vítrea (T_g). Esta temperatura é uma das características significativas de um polímero no que se refere à sua aplicação e processamento. “A temperatura de transição vítrea para lignina varia entre 130 e 190 $^{\circ}\text{C}$ sendo diretamente proporcional a massa molecular e inversamente proporcional ao teor de umidade” (KLOCK, 2005, p. 67).

De acordo com Osswald (2003), o processo de solidificação de termofixos, como a lignina, é descrito por uma reação química exotérmica denominada reação de cura. Este processo irreversível resulta em estruturas moleculares com um maior ou menor número de ligações cruzadas. Os termofixos podem curar sob calor ou a temperatura ambiente. Após a cura, as moléculas do termofixo tornam-se rígidas, formadas por pequenos grupos conectados por uma distribuição aleatória de ligações. O polímero termofixo curado não sofre transformações com o calor como acontece com os termoplásticos, embora amoleça um pouco após o aquecimento. À elevada temperatura sofre degradação. As propriedades elásticas do material estão relacionadas com a densidade de ligações cruzadas.

O comportamento termofixo da lignina é essencial na produção de painéis sem adição de resinas, devido, principalmente, à formação de ligações cruzadas a elevadas temperaturas. Esses tipos de ligação podem ser formadas por reações químicas que são iniciadas por calor, pressão, mudança de pH, ou radiação. De acordo com Gent (2001), a modificação resultante de propriedades mecânicas depende fortemente da densidade de ligações cruzadas. Baixa densidade de ligações cruzadas diminui a viscosidade do polímero fundido. Densidade intermediária transforma o polímero em um material que tem boa propriedade elastomérica e resistência mecânica potencialmente elevada. Densidade muito elevada de ligações cruzadas pode tornar o material muito rígido ou vítreo.

3.6 Produção de painéis a partir de materiais lignocelulósicos sem adição de aglutinantes

“Aglutinantes sintéticos são geralmente usados na produção de painéis de madeira. Além de possuírem um alto custo são derivados de fontes não renováveis” (Xu *et al.*, 2003, p.327). Ureia-Formaldeído é um dos aglutinantes mais usados na indústria de compósitos da madeira. “Apesar de sua principal vantagem ser o baixo custo, a adição de 8 a 10 % na matéria-prima corresponde a 60% do custo do produto final ” (Hashim *et al.*, 2012, p.1353). Segundo Laemsak e Okuma (2000), com os elevados preços desses aglutinantes, principalmente a partir da crise do petróleo de 1973, surgiu a necessidade de novas fontes de adesivos naturais oriundos de matérias-primas renováveis.

Painéis sem adição de aglutinantes sintéticos são definidos por Sun *et al.* (2014) como compósitos produzidos com partículas de formas e tamanhos diversos provenientes de materiais lignocelulósicos. A força da ligação interna nos painéis é resultado da ativação dos seus constituintes químicos através de tratamentos que empregam calor e pressão. A partir desses painéis, é possível fabricar móveis, divisórias, pisos e revestimentos sem a necessidade de efetuar o corte de espécies florestais nobres.

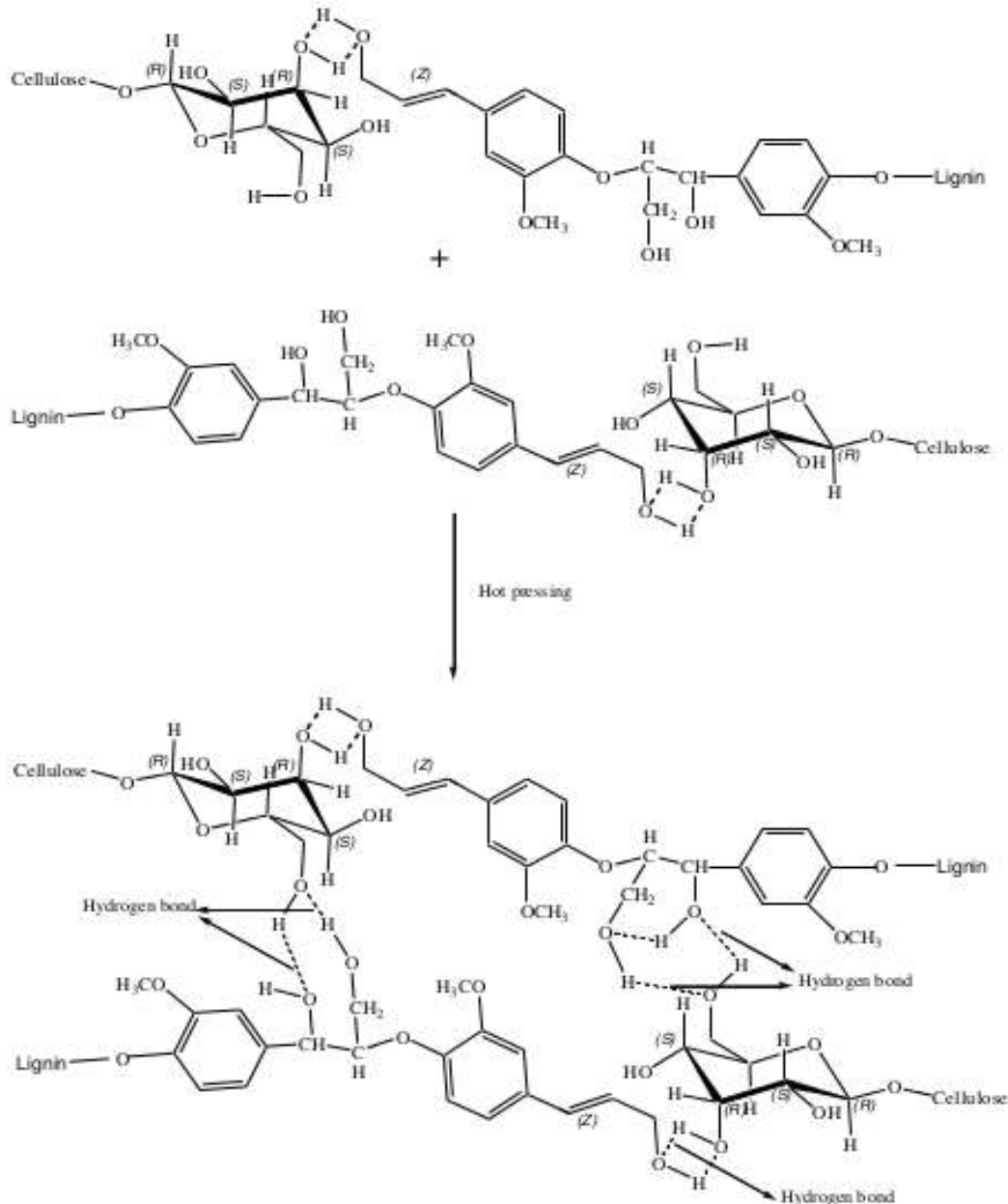
As fibras vegetais, em especial àquelas que possuem alto teor de lignina, a exemplo do coco que apresenta “valores de 38 a 44% ” (CORRADINI *et al.*, 2009, p.845), são uma alternativa atraente aos painéis produzidos tradicionalmente a partir da madeira. “Isto porque a lignina funciona como um ligante natural que, sob alta pressão e temperatura, dispensa o uso de resinas sintéticas para aglutinar as fibras”(VAN DAM *et al.*, 2004, p.209).

O uso da lignina como material ligante na produção de painéis de madeira foi evidenciado por Hüttermann *et al.* (2001) e Westin *et al.* (2001). Van Dam *et al.* (2004) exploraram as propriedades térmicas da lignina na produção de painéis de casca do coco verde e maduro, sem adição de aglutinantes ou aditivos químicos.

Okuda e Sato (2006) avaliaram o desempenho mecânico e estabilidade dimensional de painéis sem adição de aglutinantes produzidos a partir do tronco do dendê por prensagem a quente. O resultado foi comparado a painéis de partículas aglutinados com uréia-formaldeído (UF), uréia-melanina-formaldeído (UMF) e fenol-formaldéido (FF). O acréscimo da temperatura foi eficaz em aumentar a estabilidade dimensional que foi maior em relação aos painéis aglutinados com UF e UMF e equivalente aos produzidos com FF.

Segundo Nadhari *et al.* (2013), a força de adesão em painéis sem adição de aglutinantes, produzidos a partir do tronco do dendê por explosão a vapor, pode ser explicada por meio das ligações de hidrogênio intermoleculares entre a lignina e a celulose, formadas durante a prensagem a quente dos painéis, conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Ligações de hidrogênio entre a celulose e a lignina em painéis produzidos a partir do dendê.



Fonte: Nadhari *et al.* (2013)

A criptoméria (sugi), árvore de grande porte oriunda do Japão, foi estudada por Ando e Sato (2010) na produção de painéis sem aglutinantes por prensagem a quente. Além

disso, frações da criptoméria foram transformadas em pó e usadas como ligante na produção de compensados. De acordo com os autores, a espécie apresenta vantagens com relação ao Kenaf devido ao seu baixo teor de hemiceluloses o que aumenta a estabilidade dimensional do compensado.

Quintana *et al.* (2009) produziram painéis de fibra sem aglutinantes a partir de cachos de banana pré-tratados por explosão a vapor. Os painéis obtidos foram de boa qualidade. A temperatura de prensagem foi um fator eficaz no desempenho dos painéis.

Painéis de fibras de álamo prensados a quente com o resfriamento imediato sem adição de aglutinantes foram estudados por Xie, Liu e Du (2012). O efeito dos parâmetros de prensagem foi avaliado em relação às propriedades físicas e mecânicas dos painéis. A temperatura de prensagem, a pressão, em menor escala, e o teor de umidade tiveram uma contribuição eficaz no aumento dos valores do módulo de elasticidade (MOE), módulo de ruptura (MOR), ligação interna (LI) e densidade. Entretanto, o inchamento em espessura apresentou o comportamento oposto.

3.7 Técnicas de caracterização

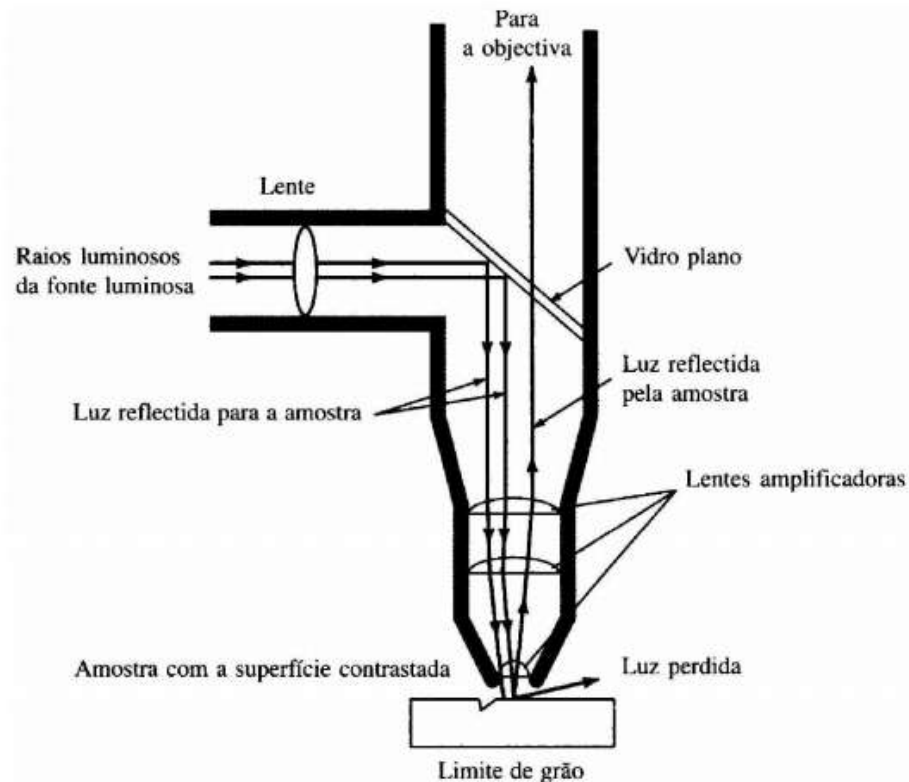
3.7.1 *Microscopia Óptica*

Conforme Dedavi, Gomes e Machado (2007) a principal função de qualquer microscópio é tornar visível ao olho humano o que for muito pequeno para tal. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida do microscópio óptico, que ilumina o objeto com luz visível ou luz ultravioleta. O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2.000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação do objeto.

O microscópio óptico consiste basicamente de um tubo ótico (caminho de luz) ligado por um conjunto de lentes a ocular e objetiva (esta próxima do objeto a ser observado), como esquematizado na Figura 9. Modernamente são incorporados ao tubo óptico uma série de elementos ópticos tais como: prismas, filtros, analisadores, espelhos, lentes e outros. Os microscópios metalográficos usam a luz refletida, no entanto que aqueles para análise de

polímeros, vidros ou para análise de amostras em biologia o microbiologia usam a luz transmitida.

Figura 9 - Esquema da vista lateral de um microscópio óptico.



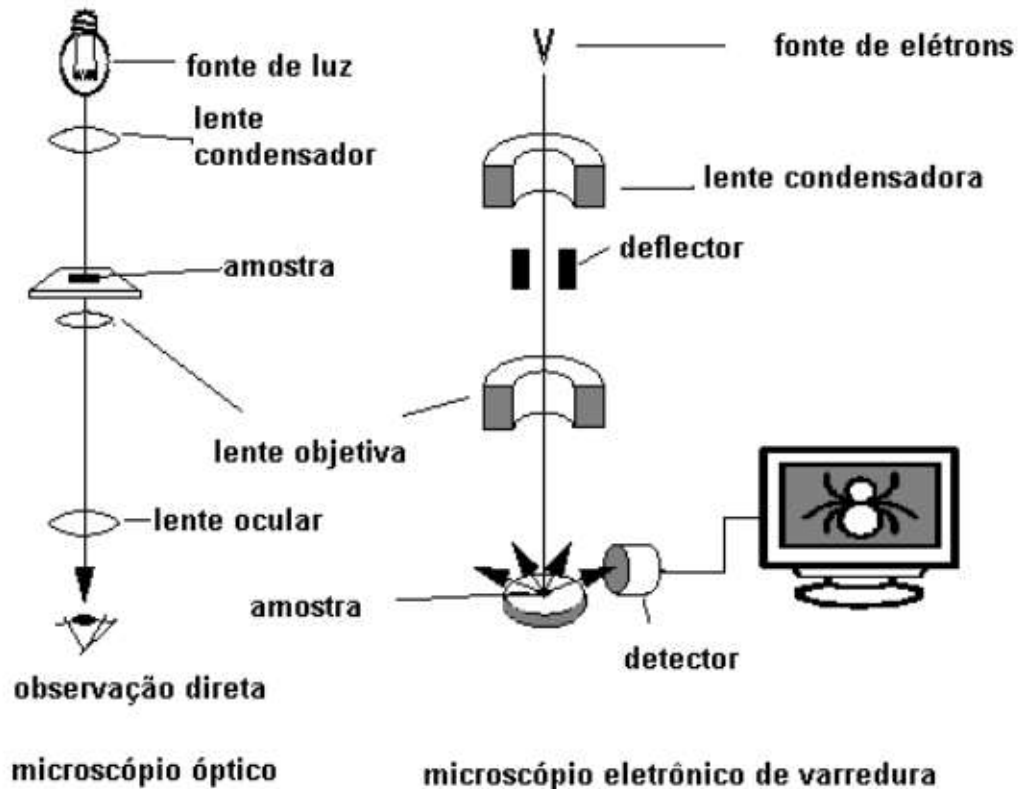
Fonte: Mora. (2010)

3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura usa quase todos os sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons e o espécime, provendo uma grande riqueza de informações adicionais sobre os materiais. No MEV, um feixe de elétrons de 5-50 keV varre a superfície do espécime. São produzidos raios-X, elétrons retroespalhados e elétrons secundários que são detectados e analisados por diferentes técnicas. Podem ser obtidos aumentos de até 100.000X com resoluções da ordem de 20 nm. Microscópio eletrônico de varredura funciona com os mesmos princípios do microscópio óptico, exceto que utiliza elétrons ao invés de luz para produzir uma imagem, e lentes magnéticas ao invés de lentes de vidro para focalizar o feixe (FIGURA 10). Um microscópio eletrônico de varredura MEV (SEM, *Scanning Electron*

Microscope), trabalha em vácuo e seu poder de resolução é na escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) em geral, com efeitos destrutivos para a amostra. O MEV não é capaz de dar uma boa informação sobre profundidade.

Figura 10 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Dedavi, Gomes e Machado (2007)

3.7.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – (CLAE)

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) emprega pequenas colunas compostas de materiais especialmente preparados e uma fase móvel que é eluída sobre altas pressões. Ela tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, em escala de tempo de poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade.

O processo cromatográfico consiste na partição dos componentes de uma mistura entre a fase móvel e a fase estacionária. No caso da cromatografia gasosa o fluido é um gás e na

cromatografia líquida o fluido é um solvente líquido. Na cromatografia líquida, a fase estacionária é constituída de partículas sólidas empacotadas em uma coluna, a qual é atravessada pela fase móvel. São as forças físicas e químicas que atuam entre os solutos e as duas fases responsáveis pela retenção dos solutos sobre a coluna cromatográfica. A diferença na magnitude dessas forças que determina a resolução e, portanto, a separação dos solutos individuais.

3.7.4 Análises Térmicas

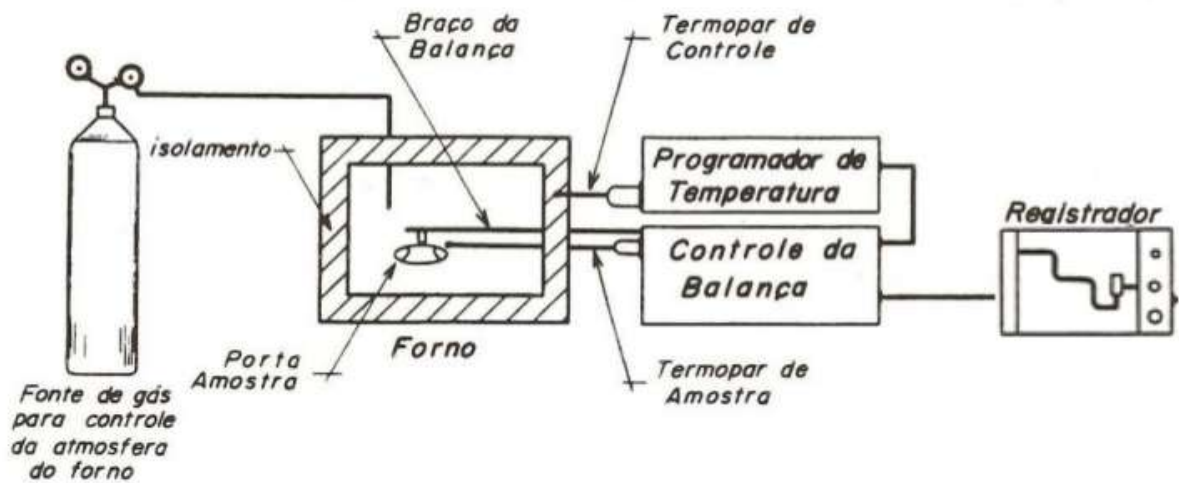
Segundo Ionashiro e Giolito (1980), análise térmica abrange um conjunto de técnicas, através das quais uma propriedade física de uma substância ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Conforme Canevarolo (2004), a termogravimétrica é uma técnica de análise térmica onde a variação de massa é disposta em função da temperatura ou tempo, conforme ocorre a mudança controlada da temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa e constante, a temperatura que começa a se decompor, acompanhar as reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição.

O registro dessa técnica é a curva TG ou termogravimétrica; o peso deve ser colocado na ordenada, com valores decrescentes de cima para baixo e o tempo (t) ou a temperatura (T) na abscissa, com valores crescentes da direita para a esquerda. A derivada primeira dessa curva, em função do tempo ou da temperatura é denominada curva termogravimétrica derivada ou curva DTG.

De acordo com Denari e Cavalheiro (2012), o equipamento da análise termogravimétrica é composto basicamente por uma termobalança. O equipamento pode mudar de configuração de um fabricante para outro, mas os fundamentos de todos eles são os mesmos. A termobalança é um instrumento que permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, ou seja, à medida que ela é aquecida ou resfriada. A Figura 11 representa um diagrama de um equipamento de termogravimetria genérico.

Figura 11 - Diagrama de um equipamento genérico para análises termogravimétricas.

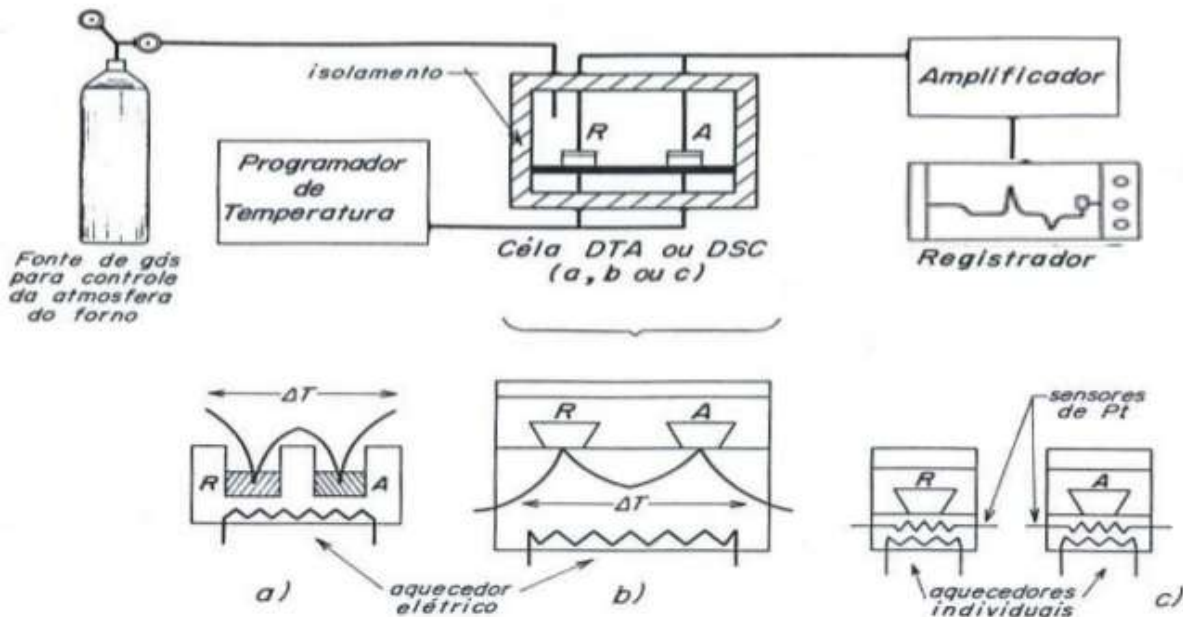


Fonte: Denari e Cavalheiro (2012)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é definida por Ionashiro e Giolito (1980) como a técnica na qual se mede a diferença entre a energia fornecida à amostra e àquela fornecida a um material de referência, em função da temperatura, enquanto a substância e o material são submetidos a uma programação controlada de temperatura. De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência (DSC com compensação de potência) e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor (DSC com fluxo de calor).

Conforme representado na Figura 12, a primeira é um arranjo no qual a referência e amostra são mantidas na mesma temperatura, através de aquecedores elétricos individuais. A potência dissipada pelos aquecedores é relacionada com a energia envolvida no processo endotérmico ou exotérmico. Já a DSC por Fluxo de Calor, o arranjo mais simples é aquele no qual a amostra e a referência, contidas em seus respectivos suportes da amostra, são colocadas sobre um disco de metal. A troca de calor entre o forno e a amostra ocorre preferencialmente pelo disco.

Figura 12 - Representação de um equipamento para análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). a) DTA; b) DSC com fluxo de calor; c) DSC com compensação de potência.



Fonte: Denari e Cavalheiro (2012)

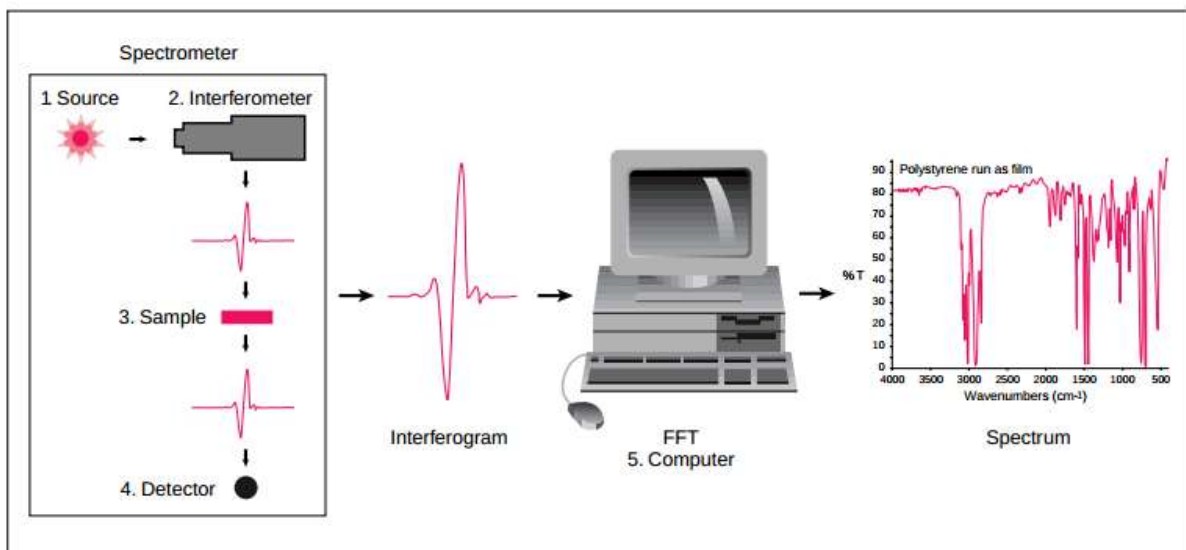
3.7.5 Infravermelho por Transformada de Fourier -(FTIR)

Conforme Pavia et al. (2010), a maioria dos compostos orgânicos ou inorgânicos que possuem ligações covalentes, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho do espectro eletromagnético. A região de infravermelho médio envolve números de onda que variam de aproximadamente 400 a 4.000 cm^{-1} .

Na espectroscopia no infravermelho quando a radiação infravermelha passa pela amostra parte dessa radiação é absorvida enquanto a outra é transmitida. O espectro infravermelho representa essa interação da radiação com a amostra, o que produz uma “impressão digital” única para cada molécula. As bandas de absorção da amostra correspondem às frequências vibracionais entre as ligações dos átomos que constituem o material. Diferentes amostras possuem combinações atômicas características, logo possuem espectros diferentes. Desse modo, a espectroscopia no infravermelho é usada para identificar materiais desconhecidos (análise qualitativa) e quantificar os componentes de uma mistura (análise quantitativa).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise para colher o espectro infravermelho mais rapidamente. Em vez de se coletar os dados variando-se a frequência da radiação infravermelha, a radiação IV (com todos os comprimentos de onda da faixa usada) é guiada através de um interferômetro. Depois de passar pela amostra o sinal medido é o interferograma. Realizando-se uma transformada de Fourier no sinal resulta-se em um espectro idêntico ao da espectroscopia IV convencional (dispersiva), conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Ilustração de um equipamento FTIR..



Fonte: <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>

Os espectrofotômetros FTIR são mais baratos do que os convencionais porque é mais simples construir um interferômetro do que um monocromador. Em adição, a medida de um único espectro é bem mais rápida nessa técnica porque as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente. Isso permite que se façam múltiplas leituras de uma mesma amostra e tire a média delas, aumentando assim a sensibilidade da análise.

3.7.6 Propriedades Mecânicas dos Materiais

As propriedades mecânicas aparecem quando o material está sujeito a esforços de natureza mecânica. Isso quer dizer que essas propriedades determinam a capacidade que o material tem para transmitir ou resistir aos esforços que lhe são aplicados. Essa capacidade é necessária não só durante o processo de fabricação, mas também durante sua utilização.

Conforme Canevarolo (2004), valores de propriedades mecânicas, tais como: resistência à tensão, módulo de elasticidade, alongação, entre outros, podem servir como base de comparação do desempenho mecânicos dos diferentes polímeros, assim como para a avaliação dos efeitos decorrentes da modificação do polímero-base (reforços, cargas, aditivos, e plastificantes), etc.

As propriedades mecânicas dos materiais são verificadas pela execução de ensaios cuidadosamente programados, que reproduzem o mais fielmente possível as condições de serviço. Dentre os quais se destacam os ensaios de solitação mecânica sob tração, flexão e compressão. Os fatores a serem considerados nos ensaios incluem a natureza da carga aplicada, a duração de aplicação dessa carga e as condições ambientais. A carga pode ser de tração, compressão ou cisalhamento, e a sua magnitude pode ser constante ao longo do tempo ou então flutuar continuamente. O tempo de aplicação pode ser até a ruptura do material ou até que tensão ou deformação alcance um valor pré-determinado. Dentro das condições ambientais destaca-se a temperatura como fator de grande importância.

Segundo Canevarolo (2004), os resultados dos ensaios de mecânicos são registrados como curvas tensão *versus* deformação. Os ensaios são executados em um equipamento denominado máquina universal de ensaios que consiste basicamente de um arranjo constituído por duas travessas (uma delas fixas e outra móvel), uma célula de carga, um mecanismo de direcionamento, acessórios de fixação dos corpos de prova e extensômetros.

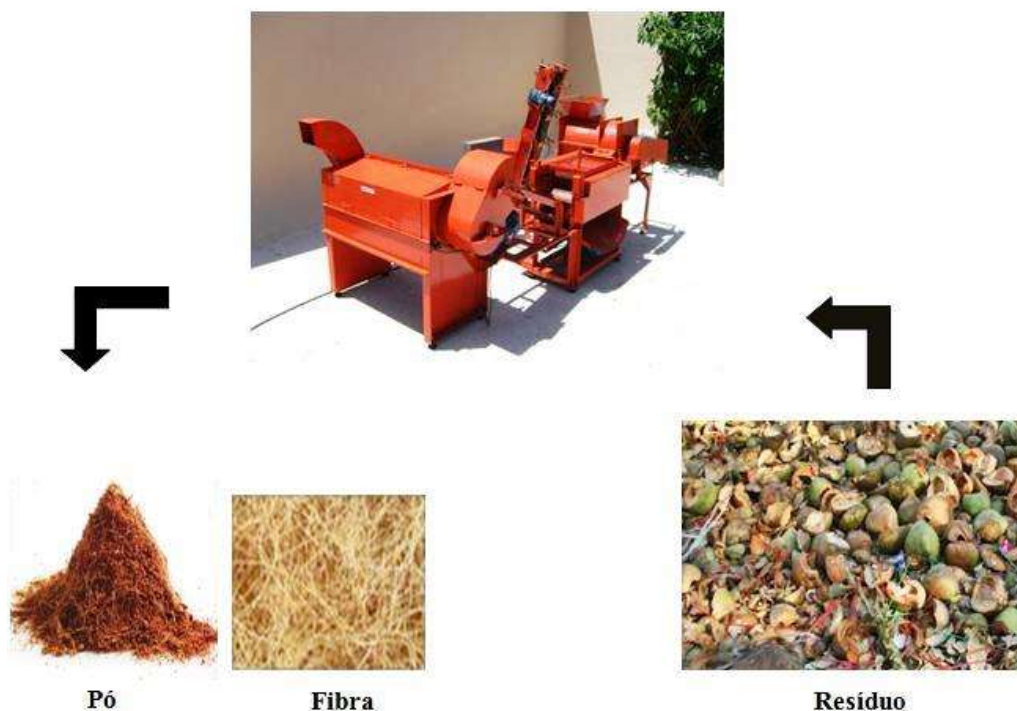
4. METODOLOGIA

4.1 Obtenção do pó e fibra da casca do coco verde

O coco verde foi coletado na zona metropolitana de Fortaleza e processado na usina de beneficiamento de casca de coco do Jangurussu, Fortaleza/CE. O processo de obtenção do pó e da fibra da casca de coco verde foi realizado, mecanicamente, com a utilização de um conjunto de equipamentos, desenvolvido pela Embrapa Agroindústria Tropical em parceria com a metalúrgica FORTALMAG, composto por um triturador, uma prensa e um classificador, conectados de forma contínua, conforme descrito a seguir.

Nesta etapa, a casca de coco cortada foi triturada por um rolo de facas fixas, possibilitando a posterior prensagem. A casca de coco verde tem 85% de umidade e a extração desta umidade se dá via compressão mecânica. Após a prensagem foram separadas as fibras do pó na máquina selecionadora que é equipada com um rolo de facas fixas e uma chapa perfurada. O material foi turbilhonado ao longo do eixo da máquina, o que faz com que o pó caia pela chapa perfurada e a fibra saia no fim do percurso (FIGURA 14). Após o processamento foram obtidos o pó e a fibra da casca de coco verde com um rendimento sobre a matéria prima de 15% e 7,5%, respectivamente.

Figura 14 - Processamento dos resíduos do coco verde.



As fibras obtidas na etapa anterior foram secas ao sol por um dia e moídas em moinho de facas FRITSCH pulverisette 25, sendo selecionadas em uma peneira com orifícios de 4 mm de diâmetro e armazenadas em sacos hermeticamente fechados para evitar o aumento da umidade. O pó foi lavado e colocado para secar por 5 dias no sol e, em seguida, por 24 horas em uma estufa com circulação de ar a uma temperatura 60°C, foi verificado que essas condições fornecem a matéria-prima uma umidade próxima a desejada.

Com auxílio de um analisador de umidade por infravermelho, constituído de uma balança e uma resistência que aquece a amostra até perda de massa constante, foi medido o teor de umidade do pó e da fibra. Preparou-se uma mistura na proporção 70% (m/m) pó e 30 % (m/m) fibra que, conforme Van Dam *et al.* (2004), representa a proporção natural existente na casca do coco. A umidade da mistura foi corrigida para 8% e mantida em repouso por 24 horas.

4.2 Caracterização química da matéria-prima

Foram analisados o teor percentual de umidade, cinzas, extrativos, lignina, holocelulose e alfa-celulose do pó e da fibra de coco verde, segundo as normas TAPPI T 203 cm-99 (2009), T 204 cm-97 (1997), T 211 om-02 (2002), T 222 om-02 (2002), T 550 om-03 (2008), adaptadas por Morais et al. (2010).

4.3 Microscopia Óptica da matéria-prima

As amostras de pó e fibra foram submetidas à coloração de Mäule e à coloração de Cross/Bevan. No primeiro método, seções de amostras cominuídas foram tratadas por 10 min com KMnO_4 0,5% (m/v), lavadas com água e a seguir, com HCl 10% (v/v). Foram novamente lavadas com água e montadas em lâminas com NH_4OH e examinadas em microscópio óptico. Para a coloração de Cross/Bevan, as amostras foram submetidas à imersão em floroglucinol-HCl, sendo 15 % de floroglucinol em 12% de HCl por 5 min, montadas em lâmina e levadas ao microscópio óptico.

4.4 Análise do teor de açúcares da matéria-prima

As concentrações de açúcares foram determinadas por cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), sob as seguintes condições: Pré-coluna Varian PL Hi-Plex Ca Guard (50 x 7.7mm), coluna Varian PL Hi-Plex Ca 8 μm (300 x 7.7 mm) mantida a 60 °C; detector de índice de refração Varian 355 RI Pro Star, tendo como fase móvel água grau Mili-Q filtrada com fluxo de 0,5 mL/ min. O volume de amostra injetada foi de 20 μL . As amostras foram previamente filtradas em membrana de acetato de celulose ME25 com poro de 0,45 μm e cartucho C18.

4.5 Caracterização Térmica

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi usada para determinar a temperatura de transição vítrea da lignina e eventos térmicos da fibra, do pó e dos painéis prensados a diferentes temperaturas. A análise foi realizada em um DSC Q20 da TA Instruments.

Para tal, amostras de pó, fibra e dos painéis de, aproximadamente, 5 mg foram submetidas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, em cadinho não hermético e atmosfera de N₂ a um fluxo de 50 mL/min de N₂.

A análise termogravimétrica (TGA) foi efetuada a fim de analisar a decomposição térmica da matéria-prima e dos painéis prensados a diferentes temperaturas. Na análise termogravimétrica as amostras, de aproximadamente 10 mg, foram aquecidas de 50°C até 700°C a uma taxa de 10°C/min e um fluxo de ar sintético de 60 mL/min..

4.6 Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier -(FTIR)

O FTIR foi usado para caracterizar os grupos funcionais existentes na matéria-prima nos painéis prensados a diferentes temperaturas. Os espectros vibracionais na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos em um espectrofotômetro Agilent, modelo Cary 660, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 25

varreduras, utilizando-se pastilhas de brometo de potássio (KBr) na proporção de 1:50 (m/m) de amostra:KBr. A altura das bandas de absorção foi normalizada em relação à banda em 1507 cm^{-1} relativa aos anéis aromáticos da lignina. Conforme Okuda, Keko e Sato (2006) essa banda específica apresenta quase a mesma intensidade independentemente do tratamento térmico, logo pode ser usada como padrão para determinar a absorbância relativa das demais.

4.7 Elaboração dos painéis

A mistura de pó e fibra foi distribuída uniformemente sobre um molde de aço inoxidável (dimensões: 11 cm x 11 cm x 5 cm) (FIGURA 15). A mistura foi prensada a quente, em uma prensa hidráulica (FIGURA 16). Todos os painéis foram manufacturados com umidade relativa de 8 %, pressão de 320 kgf/cm^2 , tempo de 4 minutos e proporção pó/fibra 70:30, respectivamente. As condições de umidade, pressão, tempo de prensagem, proporção pó/fibra e granulométrica da fibra foram estabelecidas com base na literatura, conforme já descrito nas seções 3.1.2, 3.6 e em testes preliminares (Apêndice A). As amostras foram numeradas de acordo com a temperatura de prensagem (TABELA 1). A faixa de temperatura foi determinada conforme Nadhari *et al.* (2013). A fusão da lignina, que ocorre entre 180°C a 220°C , é um fator importante na impermeabilização dos painéis. Além disso, as análises térmicas da matéria-prima também indicaram uma faixa de temperatura para o processamento dos painéis.

Tabela 1 - Variação da temperatura de prensagem.

Amostra	Temperatura ($^\circ\text{C}$)
1	210
2	220
3	230
4	240

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 15 - Molde aberto (à esquerda) e fechado (à direita).



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 16 - Prensa hidráulica.



Fonte: Elaborada pelo autor

4.8 Densidade dos Painéis

A densidade foi obtida pela razão massa/volume conforme a norma BS EN 322:1993 e o resultado expresso em kg/m³.

4.9 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da microestrutura da matéria-prima e dos painéis foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura, modelo Zeiss DSM-940A, a 30 keV em um modo de imagens de elétrons secundários (SEI). As amostras foram alocadas em stubs e tiveram suas superfícies revestidas com platina em um metalizador Emitec 550 K.

4.10 Caracterização Física dos Painéis

Absorção de água e inchamento de espessura são propriedades físicas relacionadas com a estabilidade dimensional dos painéis. Essas propriedades permitem ensaiar o comportamento dos painéis quando submetidos a severas condições de umidade, sendo importante especialmente para painéis de uso externo.

Para os testes de inchamento de espessura e absorção de água, foi aplicada a norma da ABNT NBR 14810-3: 2006. Resumidamente, os corpos de prova tiveram sua espessura e massas iniciais determinadas e foram submersos em água a 20°C por 2 e 24 horas. Após esse período, os novos valores de massa e espessura foram determinados, conforme as Equações 1 e 2.

$$I = \frac{E_1 - E_0}{E_0} \times 100$$

Equação 1

Onde:

I é o inchamento em espessura do corpo de prova, em porcentagem

E1 é a espessura do corpo de prova após o período de imersão considerado, em milímetros

E0 é a espessura do corpo de prova antes da imersão, em milímetros.

$$(\quad)$$

Equação 2

Onde:

A é a absorção de água, em porcentagem

M1 é a massa do corpo de prova após a imersão, em gramas

Mo é a massa do corpo de prova antes da imersão, em gramas

4.11 Caracterização Mecânica dos Painéis

Para a caracterização mecânica, foi utilizada uma Máquina Universal EMIC, com célula de carga de 5 kN, a velocidade do ensaio utilizada foi 1mm/min e a distância entre os apoios 80 mm. Os corpos de prova foram dimensionados conforme a Tabela 2:

Tabela 2 - Dimensões dos corpos de prova para os ensaios mecânicos

Corpo de prova	Espessura (mm)	Largura (mm)	Comprimento (mm)
MDF	5.70 ± 0.01	15.70 ± 1.10	109.70 ± 0.60
Painel prensado a 210 °C	5.09 ± 0.06	14.4 ± 0.63	109.10 ± 0.19
Painel prensado a 220°C	5.06 ± 0.14	15.26 ± 1.31	109.45 ± 0.32
Painel prensado a 230°C	5.29 ± 0.05	14.36 ± 0.24	109.27 ± 0.17
Painel prensado a 240°C	5.06 ± 0.14	14.42 ± 0.63	109.14 ± 0.12

Fonte: Elaborada pelo autor

Através dos ensaios mecânicos foram determinados:

Módulo de elasticidade (MOE) - medido pela razão entre a tensão aplicada e a deformação resultante, dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão.

Módulo de ruptura (MOR) - Tensão máxima dos painéis desenvolvida em um corpo de prova logo antes que ele sofra rachaduras ou fraturas em um teste de flexão.

O MOE e MOR das amostras foram calculados a partir das equações 3 e 4, respectivamente.

Equação 3

Onde:

MOR é o módulo de ruptura, em megapascals (MPa);

P é a carga de ruptura lida no indicador de carga, em newtons (N);

D é a distância entre apoios do aparelho, em milímetros (mm);

B é a largura do corpo de prova, em milímetros (mm);

E é a espessura média tomada em três pontos do corpo de prova, em milímetros (mm);

Equação 4

Onde:

MOE é o módulo de elasticidade, em megapascals (MPa);

P1 é a carga no limite proporcional lida nos indicadores de cargas, em newtons (N);

D é a distância entre os apoios do aparelho, em milímetros (mm);

d é a deflexão, em milímetros (mm), correspondente a carga P1;

B é a largura do corpo de prova, em milímetro (mm);

E é a espessura média tomada em três pontos do corpo de prova, em milímetros (mm).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Química da Matéria-Prima

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise química do pó e da fibra da casca de coco verde. De acordo com os resultados obtidos, observa-se que tanto o pó quanto a fibra da casca de coco verde apresentam altos teores de lignina, o que poderá favorecer a aglutinação dos painéis, evitando o possível uso de ligantes. Van Dam *et al.* (2006) estudaram a composição química do pó e da fibra do coco verde de diferentes cultivares em períodos distintos de maturação e obtiveram resultados análogos. As diferenças observadas nas percentagens correspondentes podem ser atribuídas à variação do grau de maturidade da casca do coco verde que reduz fortemente o teor de extrativo e aumenta o de lignina e carboidratos.

Tabela 3 - Composição química percentual pó e fibra do coco verde.

Constituintes	Pó do coco verde (%)	Fibra do coco verde (%)	Pó do coco verde (%)*	Fibra do coco verde (%)*
Lignina	41,1	38,7	44,4	35
Hemicelulose	9	24	14,8	17
Alfacelulose	23	27	21,3	35
Cinzas	6,8	2,3	6,1	2,4
Umidade	13	8,2	--	--
Extrativos	3,2	3,7	12,3	2,2

Fonte: Elaborada pelo autor * Valores médios obtidos por Van Dam et al (2006).

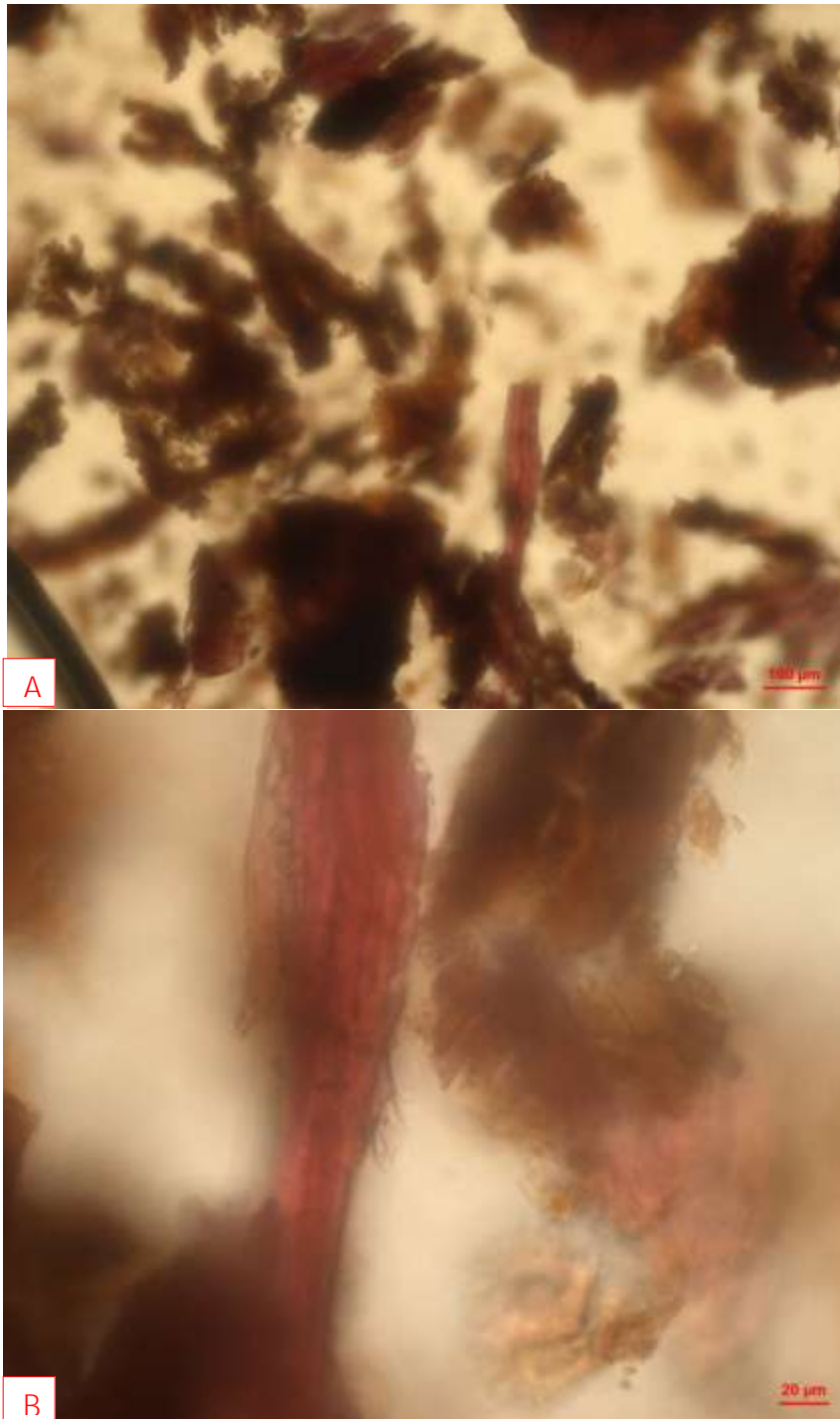
5.2 Microscopia Óptica

A Figura 17 apresenta as imagens obtidas do pó da casca de coco em microscópio óptico após a coloração de Cross/Bevan, que permite uma diferenciação cromogênica entre grupos guaiacila (G) e siringila (S) pela formação de cromóforos específicos. As unidades fenilpropanóides (S) e (G) são os principais precursores da lignina. A coloração de núcleos siringila leva a uma coloração rosa ou vermelha, enquanto que para núcleos guaiacila, a coloração reverte-se em amarela até marron.

As imagens denotam a presença dos dois grupamentos, siringila e guaiacila, coexistindo no material vegetal. Weng *et al.* (2010) afirmam que em tecidos mais jovens e na formação inicial de fibras do xilema e floema primários, ocorre maior deposição de grupos guaiacila, sendo que a lignificação mais robusta e persistente vem depois, com a deposição de grupos siringila. Portanto, as regiões siringila vermelho-positivas, podem indicar maior espessamento da lignina e diferenciamento de uma região mais robustas do que às de coloração puramente marrom, que indicam tecidos mais jovens e com lignificação parcial.

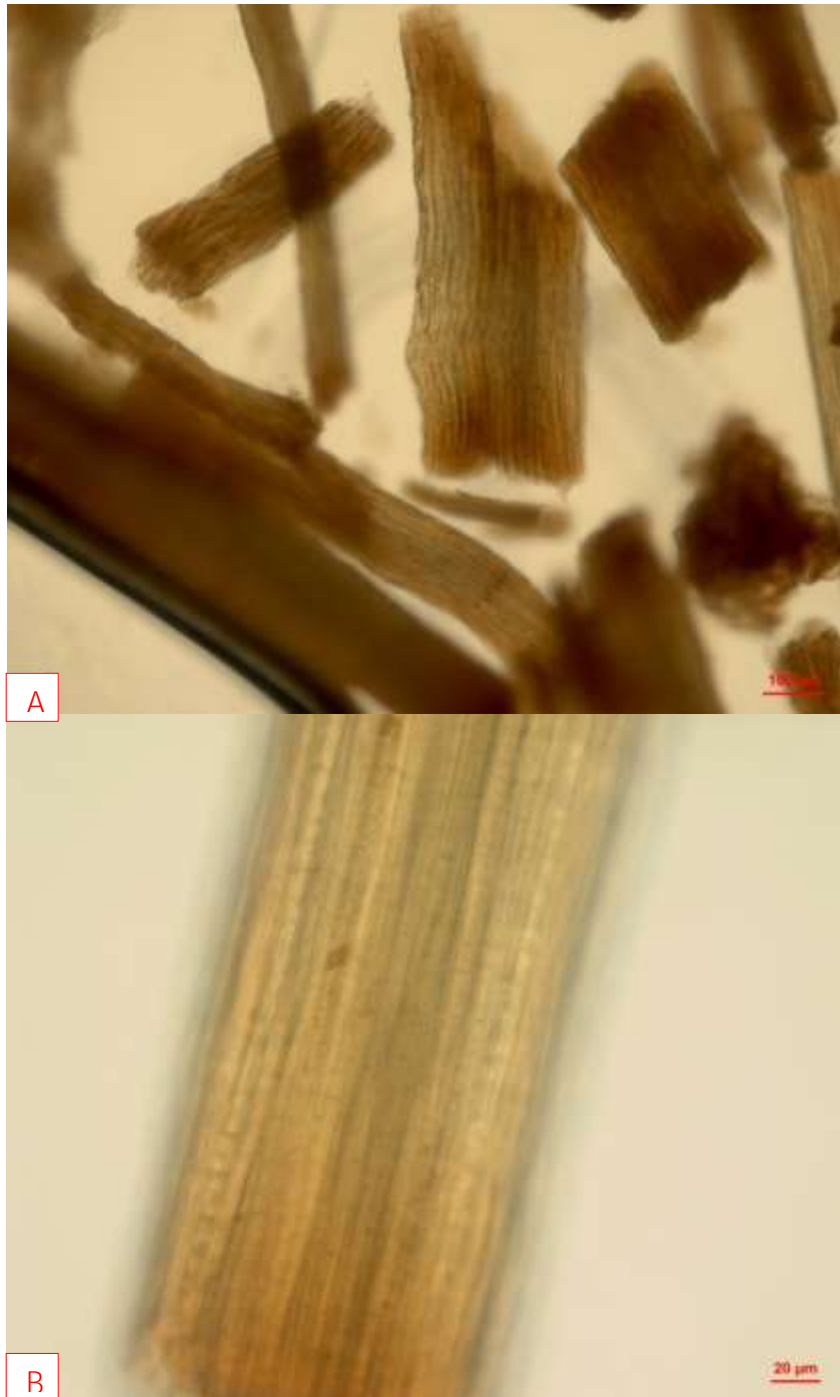
Na coloração de Mäuve, os grupamentos S (siringila) são identificados como marrom escuro e as unidades G (guaiacila), com amareladas. A Figura 18 indica a presença desses dois tipos de unidades, indicando porções de maior lignificação e robustez (S) e regiões mais amenas com a deposição única de unidades do tipo G. Observa-se que colorações referentes aos grupamentos siringila estão mais presentes na fibra o que pode sugerir seu papel de reforço mecânico nos painéis enquanto o pó atua como matriz. Além disso, esses grupamentos encontram-se nas regiões mais internas da matéria-prima o que evidencia paredes celulares e lamelas médias bastante lignificadas.

Figura 17 - O pó do coco após cominuição mecânica e submetido à coloração de Cross/Bauve, mostrando regiões ricas em unidades S e G.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 18 - Fibras de coco após cominuição mecânica e submetidas à coloração de Mäule, mostrando regiões ricas em unidades S e G.

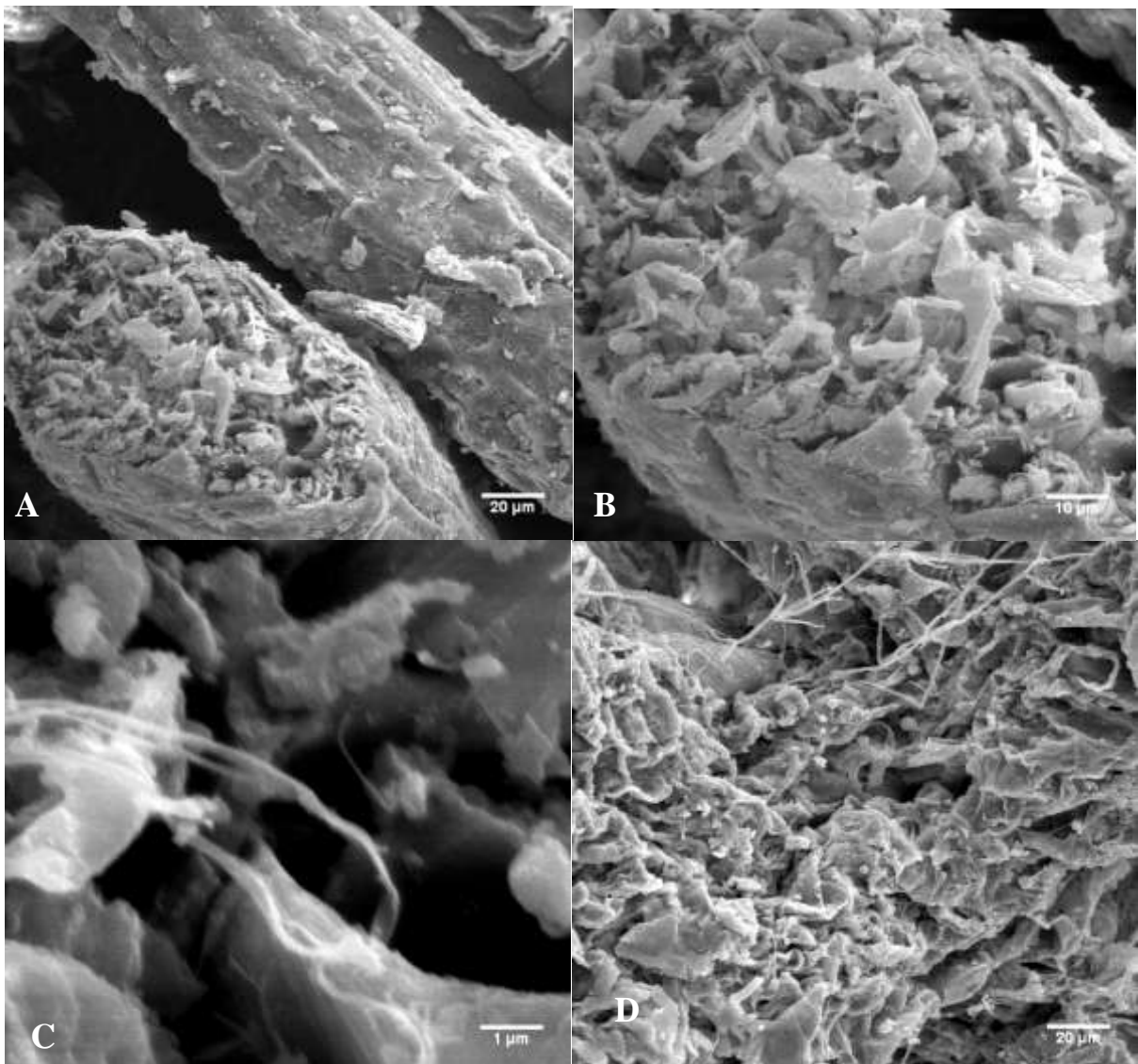


Fonte: Elaborada pelo autor

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura da Matéria- Prima

A partir da micrografia eletrônica de varredura, Figura 19A, observa-se uma superfície rugosa na fibra que dificulta o acesso aos principais constituintes químicos e sua seção transversal. A Figura 19 B apresenta fibrilas que constituem a fibra. Na Figura 19 C, as fibrilas são unidas pela lamela média, uma espécie de matriz, na qual as fibrilas estão dispersas. A Figura 19 D, mostra o pó com uma superfície bastante rugosa e com diversos interstícios que segundo Greer (2008), são responsáveis pela elevada higroscopicidade do pó. Conforme relata Klock (2005), as microfibrilas agrupam-se em fibrilas que por sua vez compõem as fibras celulósicas. Devido a essa estrutura fibrosa, a celulose possui alta resistência à tração.

Figura 19 - (A) Seção Transversal da fibra. (B) Fibrilas formam as fibras. (C) as fibrilas (formato circulares) são unidas pela lamela média. (D) Fração Pó.



5.4 Análise do Teor de Açúcares da Matéria-Prima

Conforme a Tabela 3 o açúcar presente em maior quantidade é a xilose. A fração pó possui uma maior concentração de xilose e glicose quando comparada a fração fibra. Quintana *et al.* (2009) relatam que a concentração de xilose está diretamente relacionada com o inchamento em espessura dos painéis, dada a natureza hidrofílica das hemiceluloses, constituídas em sua grande parte por xilanos.

Suzuki *et al.* (1998 *apud* Laemsak e Okuma, 2000), reportam que durante a explosão a vapor, polissacarídeos são parcialmente hidrolisados pelo ácido acético gerado de polissacarídeos não celulósicos (hemiceluloses) e são modificados a derivados de furfural. Esses compostos quando ligados à lignina durante a prensagem a quente podem reforçar a ligação interna nos painéis, através de formação de ligações de hidrogênio.

Tabela 4 - Teor de açúcares da matéria-prima.

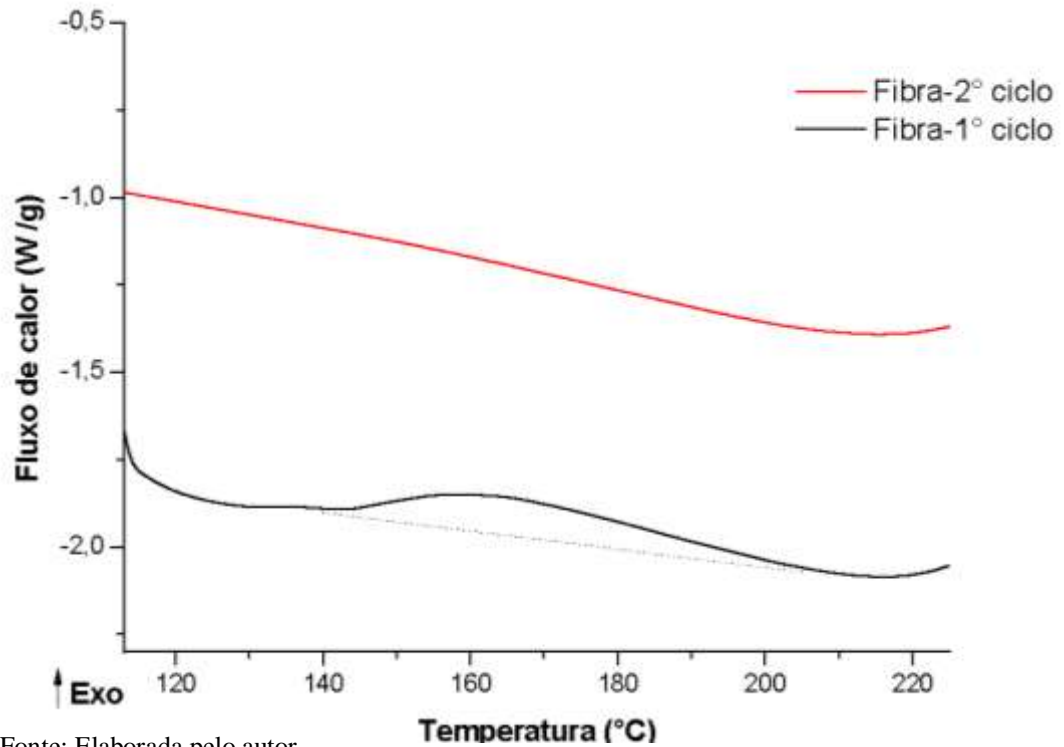
Açúcar	Fibra (g/ L)	Pó (g/ L)
Xilose	0.231	0.305
Glicose	0.0676	0.108
Celobiose	0.147	0.127

Fonte: Elaborada pelo autor

5.5 Caracterização Térmica da Matéria-Prima

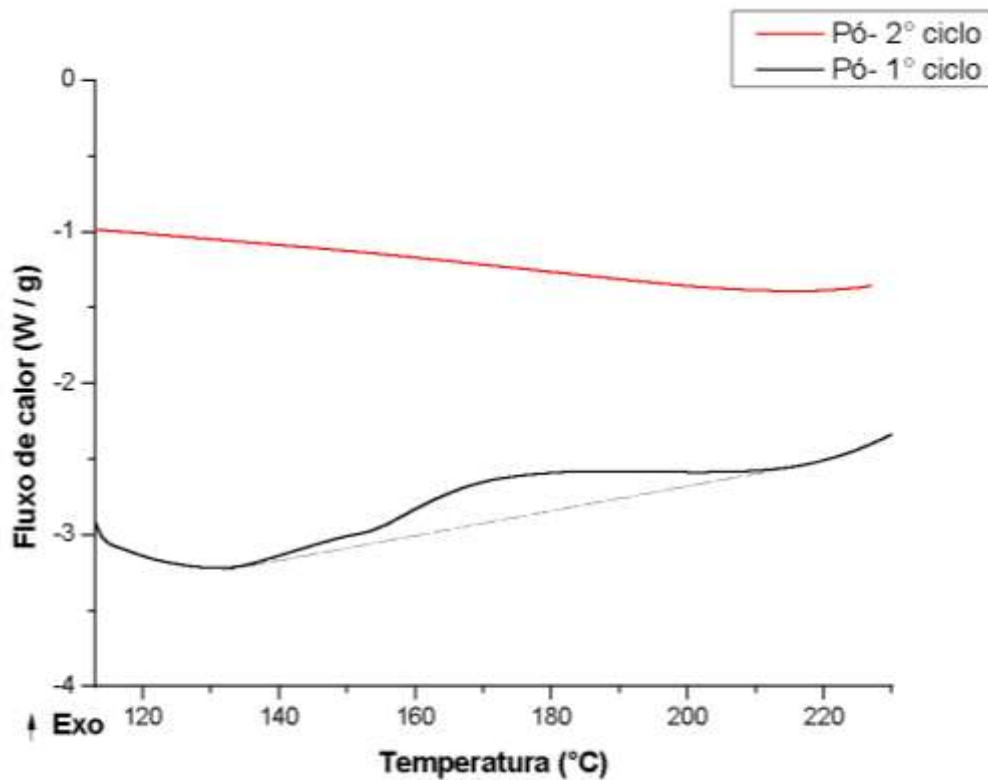
As Figuras 20 e 21 apresentam os resultados da análise de DSC para a fibra e para o pó de coco. Observa-se uma banda exotérmica, em torno de 140°C no primeiro ciclo de aquecimento. Esse valor foi importante para situar a temperatura inicial de processamento do material. No segundo ciclo de aquecimento nenhum evento foi registrado. Segundo Van Dam *et al.* (2004), a irreversibilidade deste processo é um indicativo do comportamento termofixo da lignina que, funcionando como um ligante natural, poderá viabilizar a produção de painéis de casca do coco verde sem adição de aglutinantes.

Figura 20 - Gráfico DSC da fibra de coco primeiro ciclo (preto) e segundo ciclo (vermelho).



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 21 - Gráfico DSC do pó de coco primeiro ciclo (preto) e segundo ciclo (vermelho).

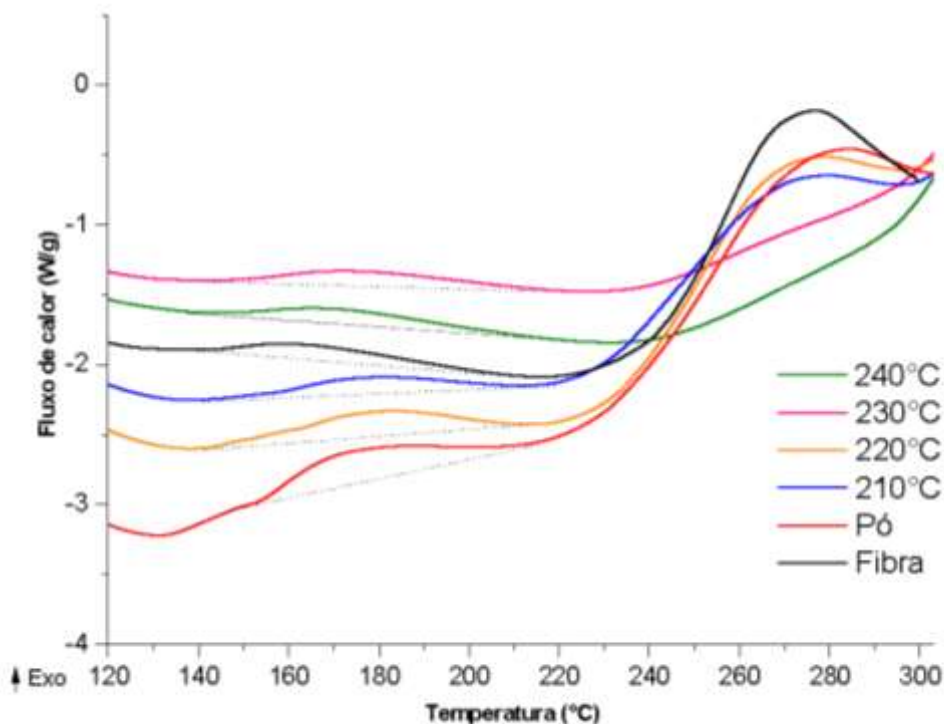


Fonte: Elaborada pelo autor

Segundo Canevarolo (2004), os eventos térmicos em curvas de DSC são classificados como transições de primeira ordem e de segunda ordem. Nas transições de primeira ordem, a variação de entalpia origina bandas endotérmicas, por exemplo, fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos, ou produtos voláteis de reação ou decomposição), dessorção e reações de redução. Bandas exotérmicas também são consideradas de transições de primeira ordem, por exemplo, cristalização, reação de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção e outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação da capacidade calorífica, sem variação da entalpia, conseqüentemente, sem a formação de bandas. Essas transições são identificadas como deslocamentos da linha base em forma de S. Um exemplo característico é a transição vítrea.

Van Dam *et al.* (2004) estudaram o comportamento térmico da casca de coco e citam uma banda exotérmica com início por volta de 140°C como indicativa de reações que promovem a aglutinação natural do painel. Conforme a Figura 22 observa-se uma significativa redução de intensidade da banda exotérmica próximo a 275°C, presente nas curvas da matéria-prima, em relação aos demais tratamentos térmicos. Segundo Yang *et al.* (2007) tal fato pode estar relacionado a carbonização dos principais constituintes. Os painéis prensados a 230 e 240 °C não apresentam bandas exotérmicas nessa região do gráfico, o que pode indicar que o processo de carbonização do material ocorreu durante a prensagem.

Figura 22 - Gráfico DSC da matéria-prima e dos painéis produzidos a diferentes temperaturas.



A análise termogravimétrica da matéria-prima e dos painéis, Figuras 23 a 25, revelam alguns eventos térmicos, perda de massa, nos seguintes intervalos 175 a 340°C, 345 a 435 °C e 440°C a 490 °C. Macedo *et al.* (2008) relataram os seguintes intervalos de degradação térmica para hemicelulose (200-260°C) seguido pela celulose (240-350°C) e lignina (280-500°C). Entretanto, Yang *et al.*(2007) apresentam intervalos diferentes para a degradação térmica da hemicelulose (220-315°C) e celulose (315-400°C).

Figura 23 - Curvas termogravimétricas da fibra (a) e do pó (b) a 10°C/min em ar sintético, vermelho (TGA) e preto (DTG).

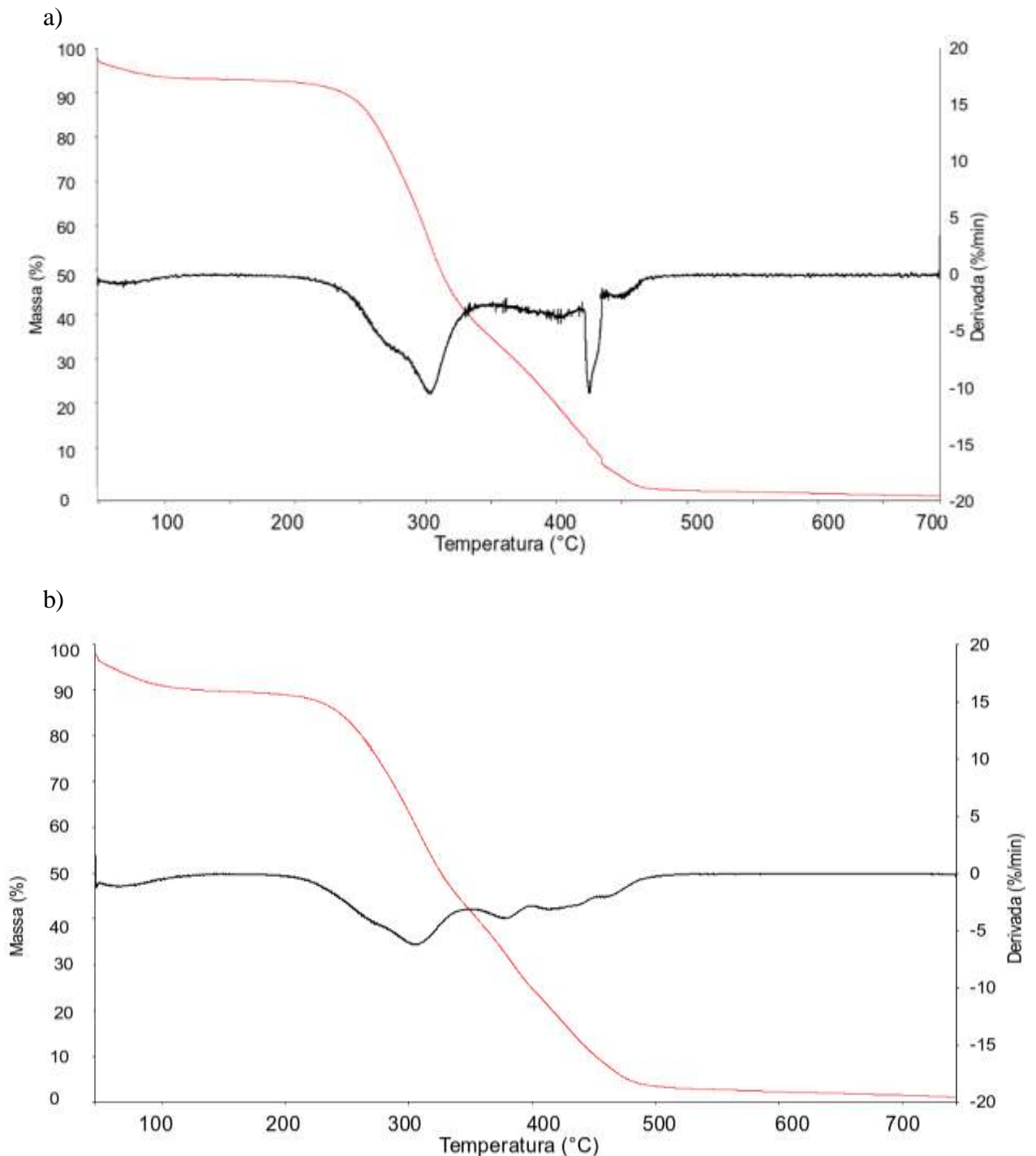
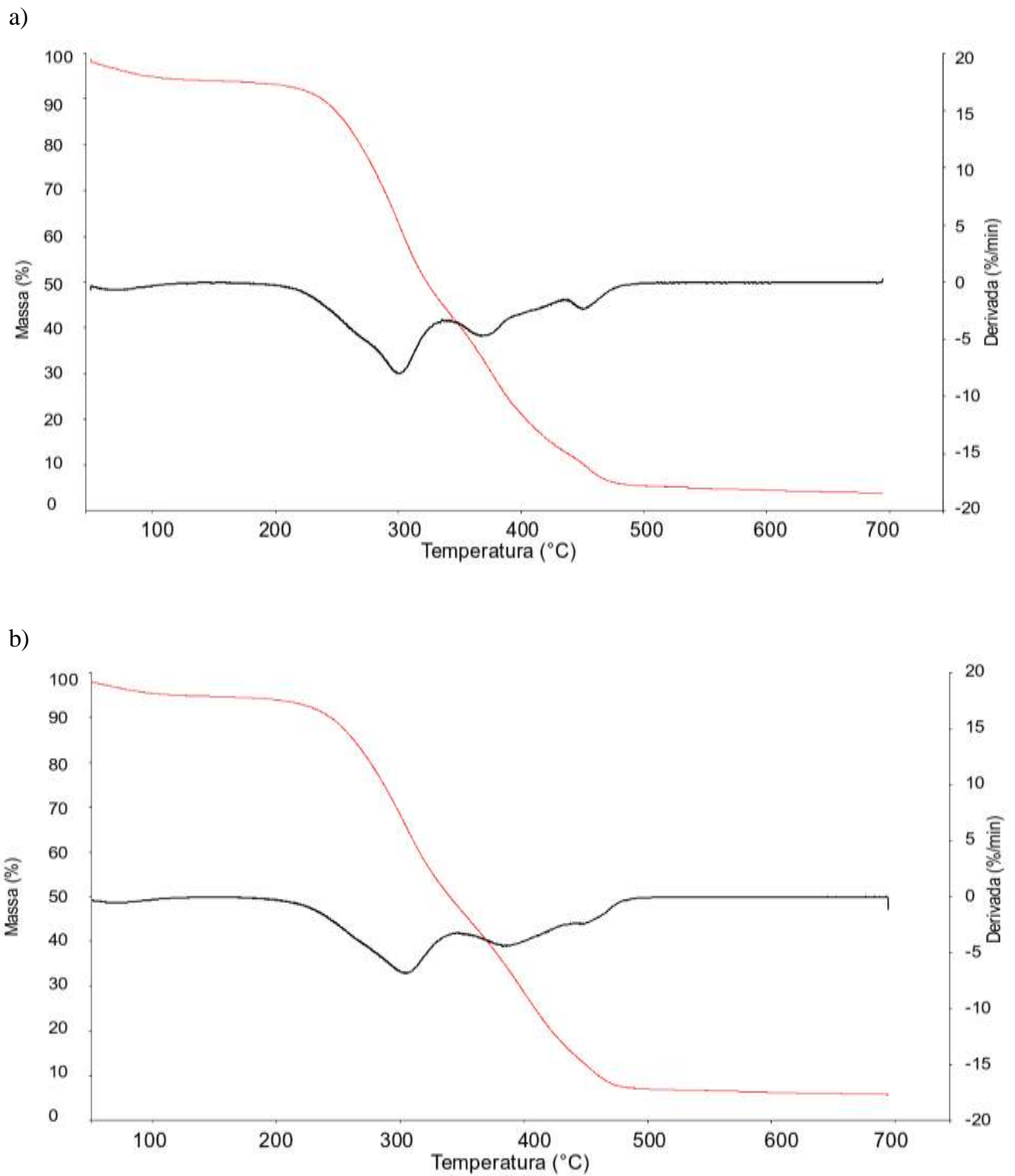
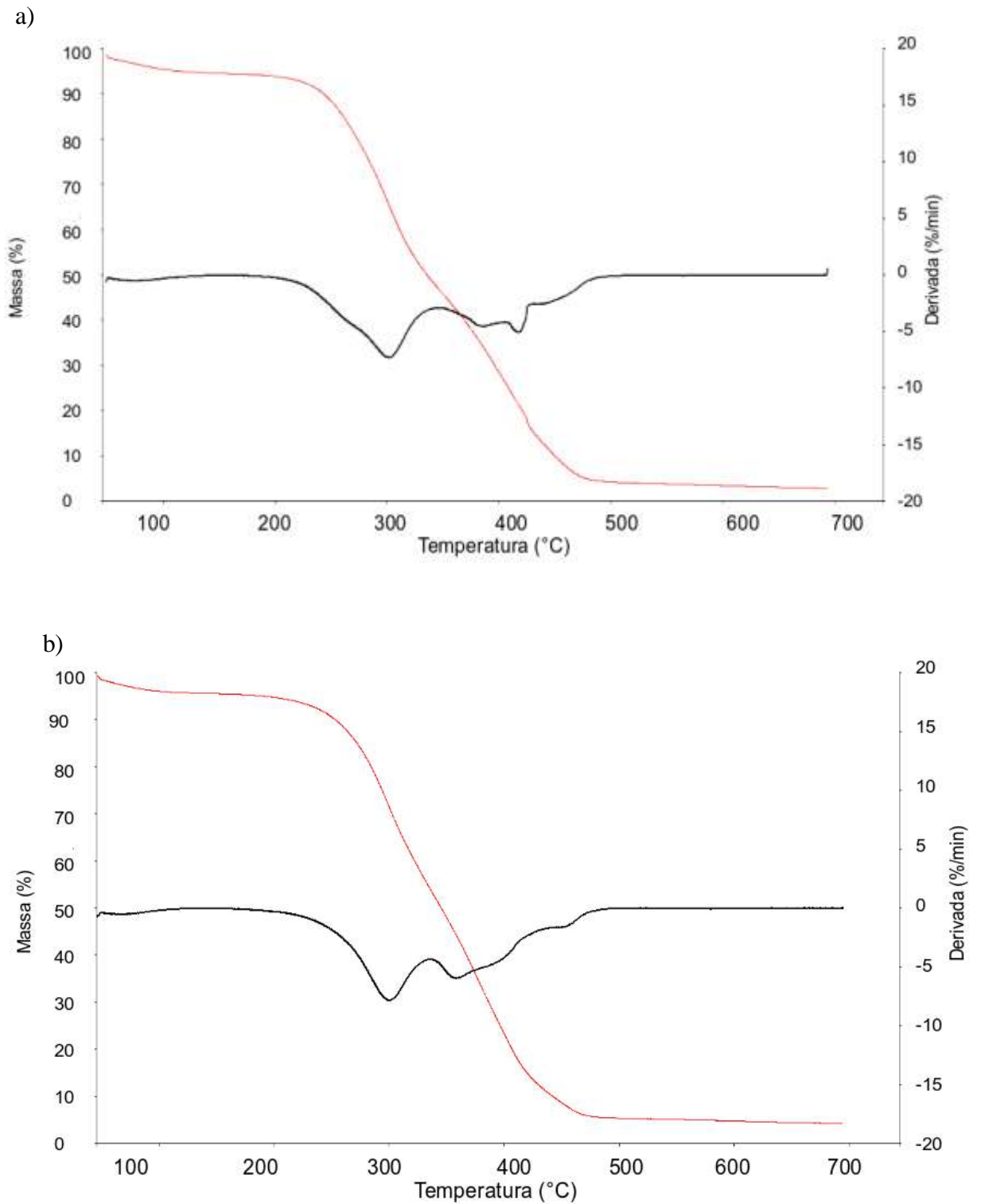


Figura 24 - Curvas termogravimétricas dos painéis prensados a 210°C (a) e 220°C (b) a 10°C/min em ar sintético, vermelho (TGA) e preto (DTG).



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 25 - Curvas termogravimétricas dos painéis prensados a 230°C (a) e 240°C (b) a 10°C/min em ar sintético, vermelho (TGA) e preto (DTG).



Fonte: Elaborada pelo autor

As Figuras 23 (a) e (b) apresentam perdas de massas iniciais pequenas, o que pode ser atribuído ao fato de que a matéria-prima não sofreu nenhuma espécie de tratamento térmico. Os constituintes químicos ainda não foram expostos pela ação do calor para sofrerem reações químicas características. A partir dos tratamentos térmicos de 210 °C, Figuras 23 e 24, surgem perdas de massa na curva de DTG em torno de 400°C e 500°C.

Após a perda de massa inicial de, aproximadamente 5 %, relativa à umidade das amostras, observa-se uma significativa perda de massa entre 250 e 450 °C, a 300° C a perda de massa estar associada à pirólise dos principais constituintes da matéria-prima, conforme exibido na Figura 22. Verifica-se um aumento da estabilidade térmica dos painéis ao passo que aumenta a temperatura de prensagem (TABELA 5). Ainda de acordo com a Tabela 3, estima-se que uma perda de massa de 30% corresponda á eliminação da umidade e degradação parcial de hemiceluloses nas amostras. A partir das Figuras 23 a 25 relaciona-se essa perda de massa (30%) com a temperatura para as diferentes amostras. Logo, à medida que a temperatura de prensagem dos painéis aumenta, essa perda de massa passa a ocorrer a maiores temperaturas, o que pode ser um indicativo de que parte dessas hemiceluloses já tenha sido degradada durante a prensagem dos painéis.

Tabela 5 - T onset para o início da degradação térmica.

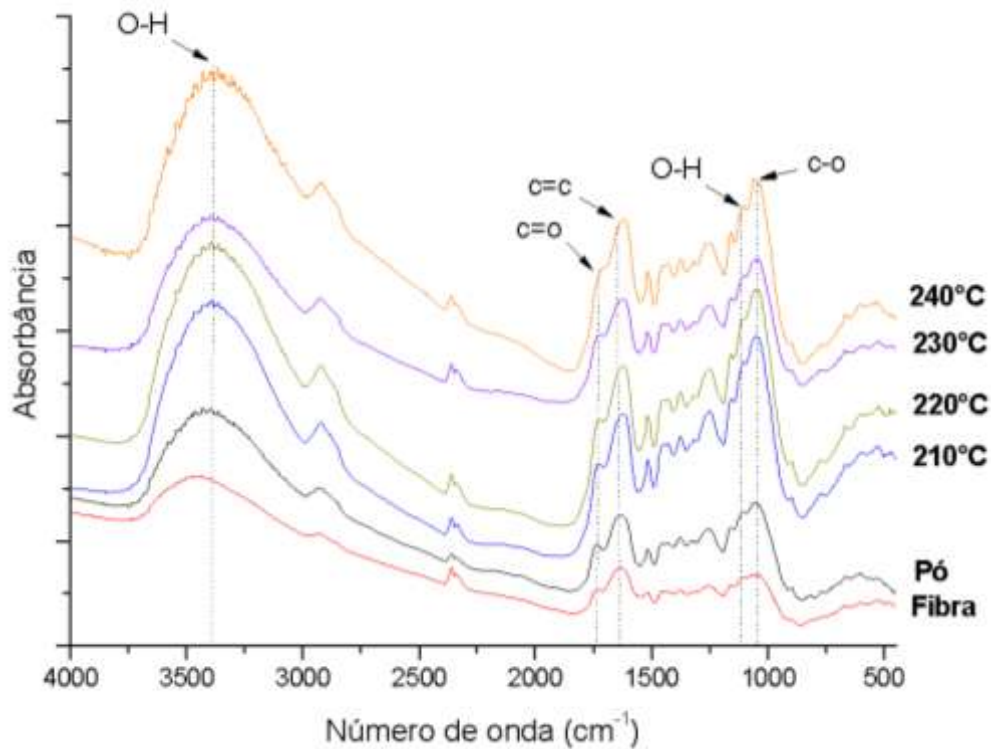
Amostra	T onset (°C)
Fibra	251
Pó	246
Painel prensado a 210 °C	249
Painel prensado a 220 °C	249
Painel prensado a 230 °C	250
Painel prensado a 240 °C	256

Fonte: Elaborada pelo autor

5.6 Análise de Infravermelho por Transformada de Fourier - (FTIR)

A Figura 26 mostra as bandas de absorção características para os principais componentes da fibra, do pó e dos painéis manufacturados em diferentes condições. Essas faixas de absorção estão relacionadas aos tipos de ligações e aos constituintes da fibra, do pó e dos painéis (Tabela 6).

Figura 26 - FTIR da fibra, do pó e dos painéis manufactured em diferentes condições.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise da Figura 26 permite identificar o surgimento de algumas bandas. A curva amarela relativa aos painéis manufactured a 240°C apresenta duas novas bandas nas frequências vibracionais de 1030 e 1108 cm^{-1} . Essas bandas são referentes à lignina e celulose, conforme disposto na Tabela 6.

A disposição da celulose e lignina na parede celular vegetal, conforme ilustrado na Figura 6 pode servir como justificativa para presença destas duas bandas somente a elevadas temperaturas, uma vez que tais constituintes estão presentes na parte mais interna da fibra uma maior temperatura é necessária para torná-los acessíveis, conforme relatado por Boon *et al.*(2013).

Outra diferença entre as seis curvas do FTIR é o desaparecimento gradual da banda localizada em 1736 cm^{-1} , que evidencia a degradação da hemicelulose com aumento da temperatura de processamento dos painéis.

Conforme Van Dam *et al* (2004) as bandas presentes na Figura 26 em 1130cm^{-1} e 1600 cm^{-1} são características de lignina do tipo (S) presentes em plantas monocotiledôneas

Tabela 6 - Faixas de absorção (cm^{-1}) para os espectros da fibra e do pó do coco verde.

Consituente	Tipo de ligação	Faixa de absorção (cm^{-1})
Celulose	Estiramento C—O	1030
	Estiramento C—O	1060
	Estiramento do anel de glicose	1112
Hemicelulose	C—O	1060, 1267
	C—H	2920
	Estiramento C=O	1736
	O—H	3390, 1108
Lignina	C=C, vibração de alongamento do anel de benzeno	1632
	Deformação C—O	1060, 1108
	Estiramento C=C	1609
	Estiramento C=O	1736

Fonte: Rosa et al. (2009), Xiao et al. (2001), Bilba e Ouensanga (1996), Yang et al.(2007)

As principais bandas de absorção dispostas na Tabela 6 foram normalizadas com relação à banda em 1507 cm^{-1} referente ao anel aromático presente na lignina Okuda, Keko e Sato (2006). As Figuras 27 e 28 ilustram a relação entre a razão dessas bandas das seis amostras estudadas. Observa-se, como tendência geral, a degradação dos principais constituintes das amostras à medida que a temperatura de prensagem aumenta. Conforme relatado por Widyorini (2005) certo grau de degradação desses componentes está relacionado

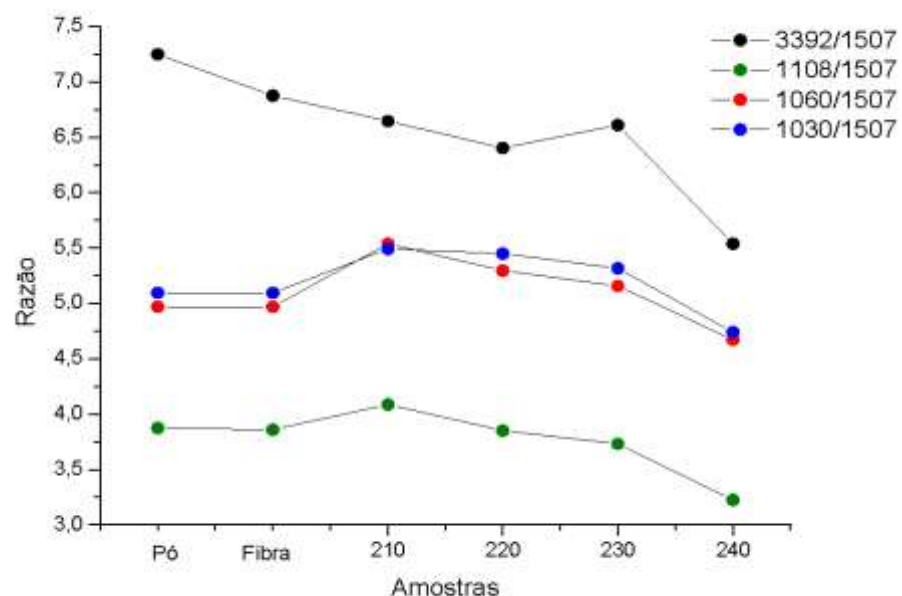
com o aumento da ligação interna e redução do inchamento em espessura. A prensagem a quente apesar de degradar esses constituintes não foi efetiva para promover melhorias nesses painéis. Acredita-se que em parte esse fato deve-se a uma temperatura mais branda utilizada no estudo dessa autora, 190°C.

As curvas 3392/1507 e 1108/1507 (FIGURA 27) são referentes aos grupos hidroxila que conforme já relatado por Skaar (1972 *apud* Samaniego, et al., 2013) estão intimamente ligados à afinidade a água dos painéis. Observa-se um decréscimo da inclinação da curva com o aumento da temperatura, o que pode justificar a impermeabilização dos painéis prensados a temperaturas mais elevadas.

As curvas 1060/1507 e 1030/1507 são relativas aos polissacarídeos (hemicelulose e celulose). O máximo apresentando em 210°C indica que tais constituintes sofreram pouca degradação, possivelmente, devido à temperatura. Yang et al. (2007) relatam uma faixa de decomposição térmica para hemiceluloses entre 220 a 315°C Além disso, representam o somatório das concentrações da fração pó e fibra. Após 210 °C ocorre um decréscimo na concentração desses polissacarídeos.

Estudos realizados por Bilba e Ouensanga (1996) reportam a variação da composição química e estrutural do bagaço da cana de açúcar pirolisado. Na faixa de temperatura compreendida entre 200 e 400 °C, as mudanças presentes no FTIR foram o decréscimo da intensidade das bandas O=H, C=O e C=C e a formação de bandas alquil. Como resultado obteve que o tratamento térmico reduziu a higroscopicidade do bagaço, o que foi atribuído às variações na composição química e desaparecimento de grupos hidroxila.

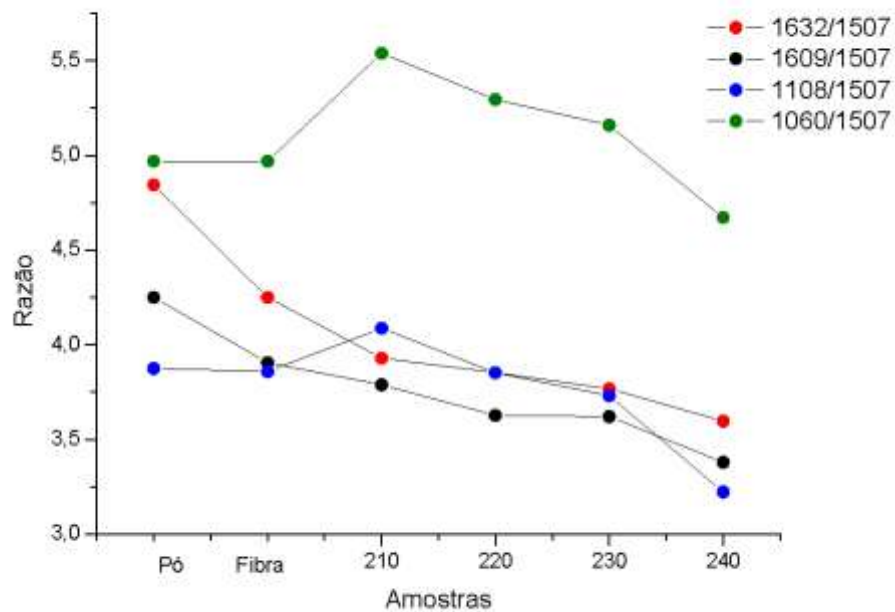
Figura 27 - Razão das bandas de absorção do FTIR para a matéria-prima e painéis.



Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 28, as curvas 1632/1507 e 1609/1507 são referentes ao núcleo aromático da lignina. Observa-se uma ampla faixa de degradação térmica da lignina. Yang et al. (2007) relatam que a lignina sofre degradação térmica a partir de 100°C. As demais curvas apresentam um comportamento semelhante ao dos polissacarídeos.

Figura 28 - Razão das bandas de absorção do FTIR para a matéria-prima e painéis.



Fonte: Elaborada pelo autor

5.7 Painéis Produzidos

Os aspectos visuais dos painéis prensados estão mostrados na Figura 29. Os painéis produzidos apresentaram superfícies lisas, odor adocicado durante a fase de prensagem e uma coloração variando de marrom claro a marrom escuro. Laemsak e Okuma (2000) relatam que o odor adocicado e a coloração escura presentes nos painéis produzidos a partir do tronco do dendê são característicos de um elevado grau de hidrólise ou modificação dos constituintes químicos durante a explosão de vapor ou da prensagem a quente.

Figura 29 - Painéis produzidos a diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborada pelo autor

5.8 Densidade dos Painéis

Observa-se na Tabela 7, que os painéis prensados a maiores temperaturas possuem a menor densidade enquanto os prensados a menores temperaturas possuem maior densidade. De acordo com Nonaka, Umemura e Kawai (2013) a redução dos valores de densidade dos painéis, é resultado da degradação de parte dos constituintes e da gaseificação da matéria-prima durante a prensagem a quente. Conforme relata Okuda e Sato (2004) os valores de inchamento em espessura e absorção de água para longos períodos de imersão aumentam com acréscimo da densidade. Todos os painéis possuem densidade maior que 800 kg/m³, logo são denominados HDF, de acordo com a classificação proposta por Halvarsson (2010).

Tabela 7 - Densidade dos Painéis.

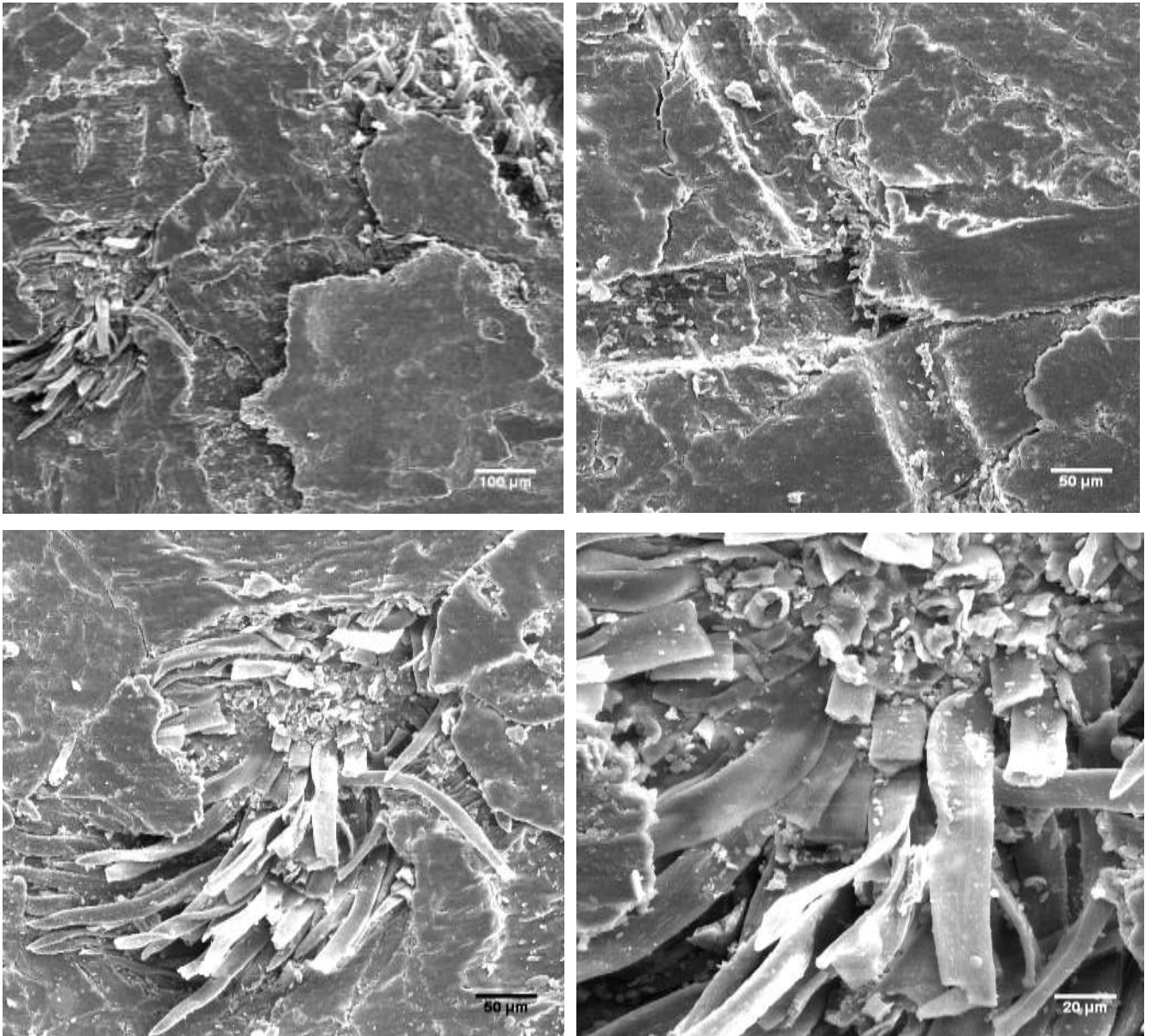
Painel	Densidade (kg/m ³)
210°C	1372 ± 31
220°C	1297 ± 52
230°C	1294 ± 26
240°C	1245 ± 7

Fonte: Elaborada pelo autor

5.9 Microscopia Eletrônica de Varredura dos Painéis

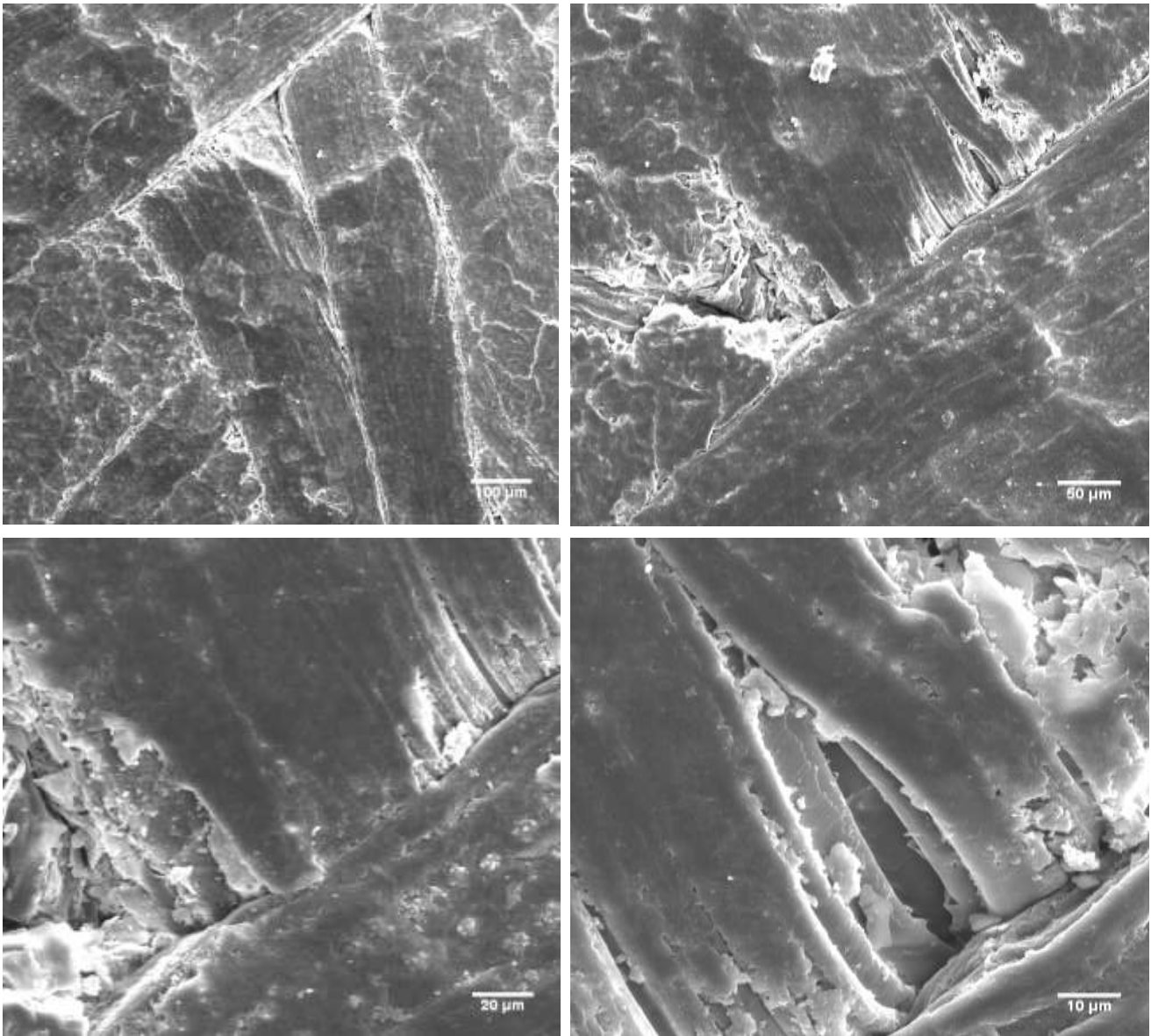
Conforme a Figura 30 a morfologia da superfície dos painéis prensados a 210 °C. Observa-se superfícies bastante rugosas, inclusive com fibras destacando-se da interface fibra-pó na superfície dos painéis. Nos painéis prensados a 220°C, a superfície é mais lisa e a interface fibra-pó é bastante homogênea (FIGURA 31). Não apresenta fissuras ou degradação superficial. Nos painéis prensados a 230°C, apesar da superfície lisa e interface fibra-pó homogênea, algumas fissuras transversais são visíveis em algumas regiões desse tipo de painel (FIGURA 32). Os painéis prensados a 240 °C (FIGURA 33) apresenta uma superfície bastante lisa, homogênea e sem fissuras. Regiões de degradação superficial são mais presentes nesse tipo de painéis.

Figura 30 - Micrografia da superfície dos painéis prensados a 210°C.



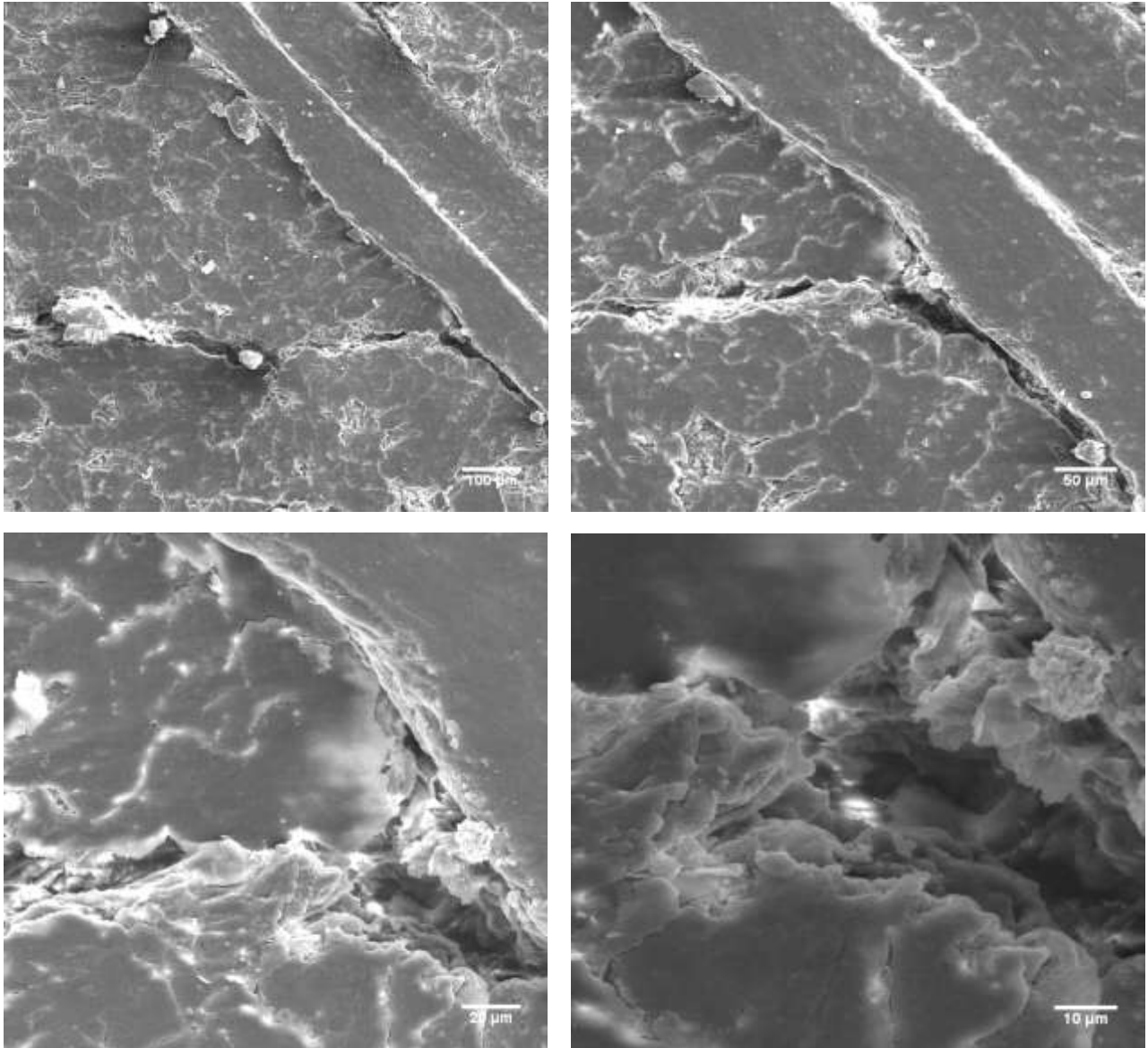
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 31 - Micrografia da superfície dos painéis prensados a 220°C.



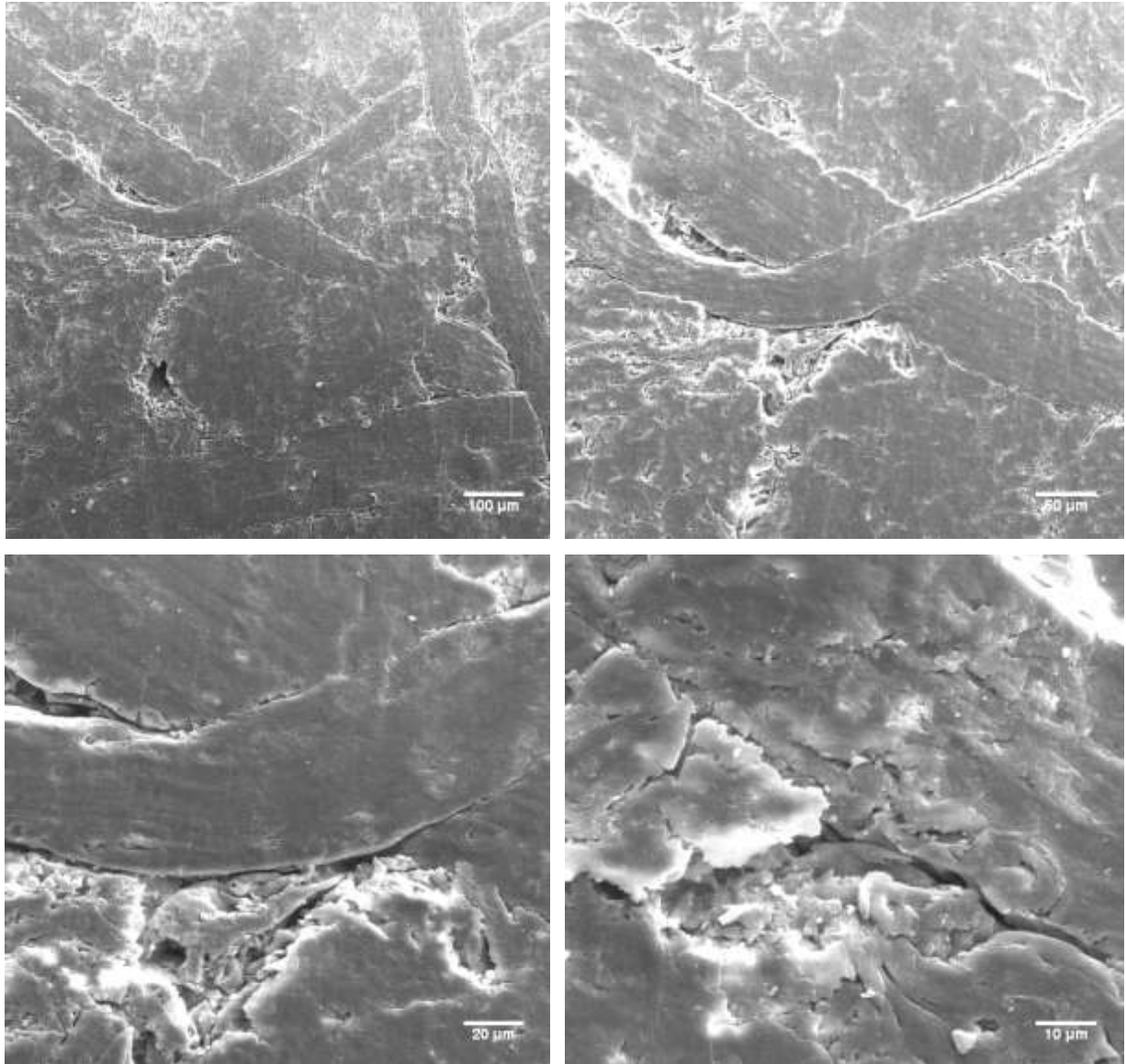
Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 32 - Micrografia da superfície dos painéis prensados a 230°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 33: Micrografia da superfície dos painéis prensados a 240°C.



Fonte: Elaborada pelo autor

5.10 Caracterização Física

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos dos testes de absorção de água e espessura de inchamento dos painéis obtidos em diferentes condições de processo. Verifica-se que o aumento da temperatura de prensagem tende a reduzir os valores de inchamento em espessura e absorção de água dos painéis, principalmente, para os ensaios com 24 horas de imersão, conforme já relatado por Nadhari *et al.* (2013). Todos os painéis apresentaram valores de absorção de água inferiores aos obtidos com painéis comerciais, tipo “MDF”, amostra A. Os painéis obtidos a 220, 230 e 240°C foram considerados os mais promissores, apresentando valores de inchamento em espessura equivalentes aos obtidos com painéis comerciais. Conforme observado na Figura 22, a banda exotérmica relativa à cura dos painéis termina em torno de 215°C. Tal fato pode justificar tanto a homogeneidade evidenciada pela redução dos valores de desvio-padrão das amostras, como a redução dos valores de absorção de água e inchamento de espessura dos painéis prensados a temperaturas superiores a 210°C.

Tabela 8 - Absorção e espessura de inchamento 2 e 24 horas. A amostra A corresponde ao MDF comercial.

Amostra	Parâmetros de prensagem		Absorção de Água (%)		Espessura de Inchamento (%)	
	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	2 h	24 h	2 h	24 h
A (MDF)	--	--	26 ± 6	57 ± 5	5 ± 0.5	18 ± 1
B	4	210	30 ± 12	48 ± 13	30 ± 16	49 ± 9
C	4	220	13 ± 2	27 ± 5	8 ± 3	20 ± 6
D	4	230	15 ± 5	24 ± 7	8 ± 4	17 ± 5
E	4	240	18 ± 2	19 ± 2	13 ± 5	15 ± 2

Fonte: Elaborada pelo autor

5.11 Caracterização Mecânica

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para os ensaios mecânicos dos painéis. O MDF comercial apresentou 41 MPa e 3154 MPa para os valores de MOR e MOE, respectivamente. A amostra B possui um MOE, 3410 MPa, maior que o MDF Comercial e segundo maior valor de MOR, 18 MPa. A amostra B teve em média um MOE 8 % superior ao MDF comercial, já o valor do MOR foi 56% inferior. Elevadas pressões e temperaturas favorecem uma grande densidade de ligações cruzadas, que embora reduzam os valores de inchamento e absorção de água, comprometem as propriedades mecânicas do material, conforme já relatado por Kollmann (1975).

Os painéis prensados a maiores temperaturas possuem uma maior estabilidade dimensional. No entanto, o desempenho mecânico é inferior em relação aos demais painéis. Suzuki et al. (1998 *apud* Laemsak e Okuma, 2000) relatam que à medida que a degradação dos constituintes químicos avança, as hemiceluloses são eliminadas o que favorece a hidrofobicidade. Condições mais severas de processamento degradam o núcleo aromático da lignina o que reduz o desempenho mecânico dos painéis (FIGURAS 27 e 28).

Algumas fissuras presentes nos painéis prensados a 230°C podem estar relacionadas ao baixo desempenho mecânicos quando comparados aos demais (Figura 32). A pirólise da celulose a elevadas temperaturas também estar relacionada à redução do desempenho mecânicos, uma vez que a celulose atua como suporte mecânico nos painéis.

Tabela 9 - Desempenho mecânico dos painéis prensados a diferentes temperaturas. Módulo de Elasticidade (MOE) e Módulo de Ruptura (MOR).

Amostra	Tempo de prensagem (min)	Temperatura (°C)	MOE (MPa)	MOR (MPa)
A (MDF)	--	--	3154 ± 137	41,0 ± 4,2
B	4	210	3410 ± 142	18,0 ± 1,4
C	4	220	2323 ± 440	16,6 ± 1,0
D	4	230	1934 ± 294	9,6 ± 2,0
E	4	240	2092 ± 158	12,0 ± 1,5

Fonte: Elaborada pelo autor

6. CONCLUSÕES

Foi possível obter painéis lignocelulósicos a partir da casca do coco verde sem adição de aglutinantes. O estudo químico da matéria-prima revelou elevados índices de constituintes considerados importantes, no processo de auto ligação desses painéis produzidos sem adição de aglutinantes sintéticos.

Uma significativa relação entre a decomposição dos constituintes principais da matéria-prima (lignina, hemicelulose e celulose) e a estabilidade dimensional e as propriedades mecânicas dos painéis foi verificada neste estudo. Embora o aumento da temperatura favoreça a impermeabilização dos painéis acaba comprometendo o desempenho mecânico. Através das análises térmicas foram estudadas a estabilidade térmica das amostras e eventos térmicos tais como cura e pirólise do material que desempenham importante papel na auto ligação desses painéis. A lignina presente naturalmente na matéria-prima atuou como ligante, sendo possível obter painéis com boa integridade estrutural.

Os painéis prensados a 210°C, 4 min e 320 kgf/cm², apresentaram um valor de MOE superior aos do MDF comercial e uma absorção de água inferior para 24 hrs. No entanto, os valores de MOR foram inferiores.

Os painéis prensados a 220°C, 4 min e 320 kgf/cm², embora apresentem um desempenho mecânico inferior ao MDF comercial possuem valores de absorção de água para 2 e 24 hrs bem inferiores e valores de inchamento em espessura equivalentes aos painéis disponíveis do mercado.

Todos os painéis apresentaram valores de absorção de água inferiores ao MDF comercial. As amostras prensadas as temperatura 220°C, 230°C e 240°C apresentaram valores de inchamento em espessura equivalentes.

A microscopia eletrônica de varredura revela que os painéis produzidos a temperaturas mais elevadas possuem superfícies mais lisas e formam uma matriz entre o pó-fibra bastante homogênea.

7. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Sugere-se o pré-tratamento da matéria-prima, por exemplo, explosão a vapor, lavagem a quente, exposição a álcalis ou ácidos, como forma de expor os constituintes responsáveis pela auto ligação dos painéis e relacionar as características finais desses painéis com os produzidos pelo método de prensagem a quente.
- Um estudo de otimização dos parâmetros de processamento em relação às características finais dos painéis.
- Estudo da viabilidade de produção de painéis sem adição de aglutinantes de outras fontes lignocelulósicas abundantes.
- Estudo detalhado dos mecanismos de auto ligação dos painéis.

REFERÊNCIAS

- ALI, I.; JAYARAMAN, K.; BHATTACHARYYA, D. Effects of resin and moisture content on the properties of medium density fibreboards made from kenaf bast fibres. **Industrial Crops and Products**, v. 52, pp. 191-198, 2014. Disponível em: < [http://www.sciencedirect-com.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0926669013005657](http://www.sciencedirect.com.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0926669013005657)>. Acesso em: 02/02/2014
- ANDO, M.; SATO, M.; Evaluation of the self-bonding ability of sugi and application of sugi powder as a binder for plywood. **Journal of wood science**, v. 56, n. 3, p. 194-200, 2010. Disponível:< <http://link.springer.com/article/10.1007/s10086-009-1096-3>>. Acesso em: 25/01/2014
- ANGLÈS, M.N et al. Suitability of steam exploded residual softwood for the production of binderless panels. Effect of the pre-treatment severity and lignin addition. **Biomass and Bioenergy**, v.21, n.3, Pages 211-224,2001.Disponível:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953401000319>>.Acesso em: 24/01/2014
- ANDRADE, A., M. de. et al. Pirólise de resíduos do coco-da-baía (Cocos nucifera Linn) e análise do carvão vegetal. **Revista Árvore**, Viçosa, v.28, n.5, outubro, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010067622004000500010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 04/05/2013
- ARC. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol.: International Agency for Research on Cancer, Geneva, Switzerland, Vol. 88, P. 39-93, 273, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14810-3: 2006**: Chapas de madeira aglomerada Parte 3: Métodos de ensaio: Métodos de ensaio. Rio de Janeiro, 2006.
- AYRILMIS, N.; KARA, M. Effect of Resination Technique on Mechanical Properties of Medium Density Fiberboard. **Bioresources**, v. 8, n. 1, p420-426, 2013.
- BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. Panorama de mercado: painéis de madeira. **BNDES setorial**, 2010. Disponível em: < http://www.abipa.org.br/Panorama_do_mercado_de_paineis_de_madeira.pdf >Acesso em: 28/12/2012
- BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.38, n.1-2, pp.61-73, 1996.
- BNDES. Painéis de madeira no Brasil: panorama e perspectivas. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Agronegócios**, 2008. v. 6, 84 p.

BOON, J. G. et al. "Influence of processing parameters on some properties of oil palm trunk binderless particleboard." **European Journal of Wood and Wood Products**, v.71, n.5, pp.583-589, 2013.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS EN 322:1993** Wood-based panels. Determination of moisture content. British Standards Institution, 1993

CANEVAROLO Jr, S. V. (2004). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p.

CORRADINI, E. Et al. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal, vol.31, no.3 Sept. 2009. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010029452009000300030&script=sci_arttext >. Acesso em: 07/04/2013

DANTE, R. C.; SANTAMARIA, D. A.; Gil, J. M. Crosslinking and thermal stability of thermosets based on novolak and melamine. **Journal of applied polymer science**, v. 114, n.6, pp. 4059-4065, 2009

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.60 p.

DENARI, G., B.; CAVALHEIRO, E,T,G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC, 40 p, 2012.

DOOST-HOSEINI, K.; TAGHIYARI, H. R.; ELYASI, A. Correlation between sound absorption coefficients with physical and mechanical properties of insulation boards made from sugar cane bagasse. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, pp. 10-15, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.ez11.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1359836813005866> >. Acesso em: 02/02/2014

EL-KASSAS, A. M.; MOURAD, A. H. Novel fibers preparation technique for manufacturing of rice straw based fiberboards and their characterization. **Materials & Design**, v.50, pp.757–765, 2013.

EVON, P. et al. New thermal insulation fiberboards from cake generated during biorefinery of sunflower whole plant in a twin-screw extruder. **Industrial Crops and Products**, v. 52, pp.354-362, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013006018> > Acesso em: 02/02/2014

FILIPPONE, P. T. **Coconut history. About.com Guide**. New York, 2007. Disponível em: <<http://homecooking.about.com/od/foodhistory/a/coconuthistory.htm>>. Acesso em: 03/03/2013

FONTENELE, R. E. S: Cultura do coco no Brasil: Caracterização do Mercado Atual e Perspectivas futuras. In: XLII CONGRESSO DA SOBER- Instituições, Eficiência, Gestão e Contratos no Sistema Agroindustrial, 43, 2005, Ribeirão Preto. **Palestra**. Ribeirão Preto: XLII CONGRESSO DA SOBER, 2005. Disponível em: <<http://www.sober.org.br/palestra/2/168.pdf>>. Acesso em: 07/04/2013

GENT, Alan N. **How to design rubber components**. Akron. Hanser Gardner publications inc. 2. Ed. 2001. Disponível em:< [http://books.google.com.br/books?id=q034u2kLAagC &pg = PA22 &dq=crosslink+density&hl=en&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.br/books?id=q034u2kLAagC&pg=PA22&dq=crosslink+density&hl=en&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false)> . Acesso:02/05/2013

GREER, S. **Converting coconut husks into binderless particle board**.54p.2008. Doctoral dissertation. Department of Mechanical Engineering, Baylor University, Waco, 2008.

HALVARSSON, S. **Manufacture of straw MDF and fibreboards**. 92p. 2010. Doctoral dissertation. Department of Natural Sciences, Engineering and Mathematics, Mid Sweden University, Sweden, 2010.

HASHIM, R. et al. Effect of particle geometry on the properties of binderless particleboard manufactured from oil palm trunk, **Materials and Design**, v.31, ed.3, p. 4251-4257,2010.Disponivel:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306910002232>>. Acesso em: 19/03/2013.

HASHIM, R. et al. Properties of binderless particleboard panels manufactured from oil palm biomass, **BioResources**, v. 7. n. 1, p1352-1365, 2012.

HATAKEYAMA, H.; HATAKEYAMA, T. Lignin structure, properties, and applications. In: **Biopolymers**. Springer Berlin Heidelberg, 2010. p. 1-63.

HIRSCHL, Ch, et al. "Determining the degree of crosslinking of ethylene vinyl acetate photovoltaic module encapsulants—A comparative study." **Solar Energy Materials and Solar Cells**,v.116, p. 203-218, 2013.

HOLT, G. A. et al. Evaluation of thermal treatments to improve physical and mechanical properties of bio-composites made from cotton byproducts and other agricultural fibers. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 627-632, 2014.

Disponivel em :< <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669013006237>> Acesso em: 02/02/2014

HÜTTERMANN, A., MAI, C., KHARAZIPOUR, A. "Modification of lignin for the production of new compounded materials". **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 55, n. 4, pp. 387, 2001

IBGE-PAM-2011. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**, SIDRA, Banco de Dados Agregados, Produção Agrícola Municipal. Disponível em: < ftp://ftp.ibge.gov.br/Producao_Agricola/Producao_Agricola_Municipal_[anual]/2011/pam2011.pdf > Acesso em: 01/02/2014

IONASHIRO, M.; Giolito, I. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. **Cerâmica**, v. 26, p. 17 – 24, 1980.

KOLLMANN, FFP; KUENZI, E. W; STAM, A.J; Principles of wood science and technology. **Springer Verlag**. New York, v.2,728p, 1975.

KLOCK, Umberto.et al.. **Química da madeira**.3.ed. Curitiba, 2005.

LAEMSAK, N.; OKUMA, M.; Development of boards made from oil palm frond II: properties of binderless boards from steam-exploded fibers of oil palm frond. **Journal of wood science**, v. 46, n. 4, p. 322-326, 2000.

MACEDO, J.S., OTUBO, L., FERREIRA, O.P. et al, "Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues"**Microporous and Mesoporous Materials**,v. 107, pp. 276- 285, 2008.

MALONEY, T.M; Modern particleboard and dry – process fiberboard manufacturing. **Miller Freeman Publications**. California, 671p, 1977.

MORAIS, João Paulo Saraiva; ROSA, Morsyleide de Freitas; MARCONCINI, José Manoel. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Campina Grande, 2010.56 f. Documentos. Embrapa Algodão. Campina Grande. 2010.

MORA, N. D.; **Apostila de materiais elétricos**. Foz do Iguaçu, 2010. 599f. Laboratório de materiais- LAMAT

MOBARAK, F., Fahmy, Y., & Augustin, H. Binderless lignocellulose composite from bagasse and mechanism of self-bonding. **Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood**, v.36, p.3, Pages 131-136, 1982.

NELSON, L. David; COX, Michael M. **Lehninger Princípios de bioquímica**. 3. ed. São Paulo: Artmed, 2002. 1273p

OKUDA, N.; KEKO H.; SATO, M. "Chemical changes of kenaf core binderless boards during hot pressing (I): influence of the pressing temperature condition." **Journal of Wood Science**, v.52, no. 3, pp. 244-248, 2006.

OKUDA, N.;Sato, M. Manufacture and mechanical properties of binderless boards from kenaf core. **Journal of Wood Science**, v.50, n.1, pp.53-61, 2004. Disponível em:< <http://link.springer.com/article/10.1007/s10086-003-0528-8#age-1> >. Acesso em 17/02/14

OKUDA, N.; SATO, M.; Water resistance properties of kenaf core binderless boards. **Journal of Wood Science**, v. 52, n. 5, p. 422-428, 2006. Disponível em:< <http://link.springer.com/article/10.1007/s10086-005-0785-9> > .Acesso em: 25/01/2014

OLIVEIRA, José Tarcisio da Oliveira; FREITAS, Amantino Ramos de. Painéis a base de madeira. **Boletim técnico da escola politécnica da USP**, São Paulo, 1995. Departamento de Engenharia da Construção Civil..

OSSWALD, Tim A.; MENGES, Georg. **Materials science of polymers for engineers** . Hanser Verlag. pp. 334–335, 2003. Disponível em:<http://books.google.de/books?id=84b_MoTo4noC&pg=PA334>.Acesso em:01/05/13

PASSOS, Paulo Roberto de Assis: **Destinação Sustentável de Cascas de Coco (Cocos nucifera) Verde: Obtenção de Telhas e Chapas de Partículas**. 2005.166p. Tese (D.Sc., Planejamento Energético)- Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PAVIA, Donald L. et al. **Introdução à espectroscopia**. São Paulo, SP: Cengage Learning, c2010. xvi, 700 p

QUINTANA, G. et al. Binderless fiberboard from steam exploded banana bunch. **Industrial crops and products**, v. 29, n. 1, p. 60-66, 2009. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669008000721> >. Acesso em : 26/01/2014

REVENDA de Painéis de Madeira, **SEBRAE**, 2013. Disponível em < <http://segmentos.sebrae2014.com.br/ideiasdenegocios/revenda-de-paineis-de-madeira/?id=8637&t=12> >. Acesso em : 01/02/14

REVISTA MÓBILE FORNECEDORES - **Crescimento a Chinesa**, 2012. Disponível em:< http://www.emobile.com.br/revistas/_fornecedores/242/index.php#/32/ >. Acesso em 01/02/14

ROSA, M.F. et al. **Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde**. EMBRAPA, Fortaleza, 2001. (Comunicado Técnico).

ROWELL, R. **The Chemistry of Solid Wood**., Washington, v.207, pg .1-614, 2006. Disponível em: < [http://pubs.acs.org/isbn/9780841207967?prevSearch=&searchHistoryKey=](http://pubs.acs.org/isbn/9780841207967?prevSearch=&searchHistoryKey=/>) />. Acesso em: 24/01/14

STEVEN, M. P. *Polymer chemistry: An introduction*. **Oxford University Press**. New York, 1999.

SAMANIEGO, M.R.P et al. A review of wood thermal pretreatments to improve wood composite properties. **Wood Science and Technology**. v.47.n.6.pp. 1285-1319, 2013. Disponível em : < <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00226-013-0574-3> >. Acesso em 12/02/14

SUN, Y.C et al. "Chemical Changes of Raw Materials and Manufactured Binderless Boards during Hot Pressing: Lignin Isolation and Characterization." **BioResources**, v.9.1.pp.1055-1071, 2014. Disponível em:< http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_09_1_1055_Sun_Binderless_Boards_Hot_Pressing >. Acesso em 01/02/14

TABIL, L.G., P.K. ADAPA, and M. KASHANINEJAD. *Biomass Feedstock Pre-Processing - Part 1: Pre-Treatment*. **Biofuels**. Canadá, 2006

TAPPI. T 203 cm-99. **Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp**. 2009, 7p.

TAPPI. T 204 cm- 97. **Solvent extractives of wood and pulp**. 1997, 4p.

TAPPI. T 211 om-02. **Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525°C**. 2002b, 5p.

TAPPI. T 222 om-02. **Acid-insoluble lignin in wood and pulp**. 2002c, 5 p.

TAPPI. T 550 om-03. **Determination of equilibrium moisture in pulp, paper and paperboard for chemical analysis**. 2008, 8p.

TORQUATO, Luciane Paes. **Caracterização dos painéis MDF comerciais produzidos no Brasil**. 2008. 94p. Dissertação (mestrado em Ciências Florestais). Programa de Pós - Graduação em Engenharia Florestal, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, 2008.

VAN DAM, J. E. G. et al. "Process for production of high density/high performance binderless boards from whole coconut husk. Part 1: Lignin as intrinsic thermosetting binder resin". **Industrial Crops and Products**, v. 19, n. 3, pp. 207-216, 2004.

VAN DAM, J. E. G. et al. "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**, v. 24, n. 2, pp. 96-104, 2006.

VELÁSQUEZ, *et al.* **Binderless fiberboard from steam exploded *Miscanthus sinensis***. *wood science and technology* 37: 269-278. 2003. Disponível em : < <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00226-003-0186-4> >. Acesso em: 30/01/14

NADHARI, W.N.AW et al. "Utilization of Oil Palm Trunk Waste for Manufacturing of Binderless Particleboard: Optimization Study." **Bioresources**, v.8, n. 2, pp. 1675-1696, 2013. Disponível em: < [www.periodicos.capes.gov.br />. Acesso em: 14/01/14](http://www.periodicos.capes.gov.br/)

NONAKA, S.; UMEMURA, K; KAWAI, S.; Characterization of bagasse binderless particleboard manufactured in high-temperature range. **Journal of Wood Science**, v.59, n.1, pp 50-56, 2013. Disponível em: < <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10086-012-1302-6> >. Acesso em: 12/01/04

WIDYORINI, R. **Self-bonding characterization of non-wood lignocellulosic materials**. 2005. 87f. KURENAI : Kyoto University Research Information Repository, Kyoto University, 2005. Disponível em: < http://repository.kulib.kyotou.ac.jp/dspace/bitstream/2433/78164/1/D_Ragil_Widyorini.pdf >. Acesso em 11/01/14

WORLD population projected to reach 9.6 billion by 2050 – UN report .**UN News centre**, 2013. Disponível em:<<http://www.un.org/apps/news/story.asp?NewsID=45165#.Uuz1sFRdWp0> >. Acesso em: 01/01/14

WESTIN, M., SIMONSON, R., ÖSTMAN, B. “Kraft lignin wood fiberboards – The effect of kraft lignin addition to wood chips or board pulp prior to fiberboard production”. **Holz als Roh – und Werkstoff**, v. 58, pp. 393-400, 2001.

WENG, Jing-Ke, et al. Convergent evolution of syringyl lignin biosynthesis via distinct pathways in the lycophyte *Selaginella* and flowering plants. **The Plant Cell Online**, v.22, pp. 1033-1045, 2010. Disponível em: < <http://www.plantcell.org/content/22/4/1033.abstract>>. Acesso em: 17/02/14

XIAO, B., Sun, X.F., Sun, R., “Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw”. **Polymer Degradation and Stability**. v.74, pp.307-319, 2001.

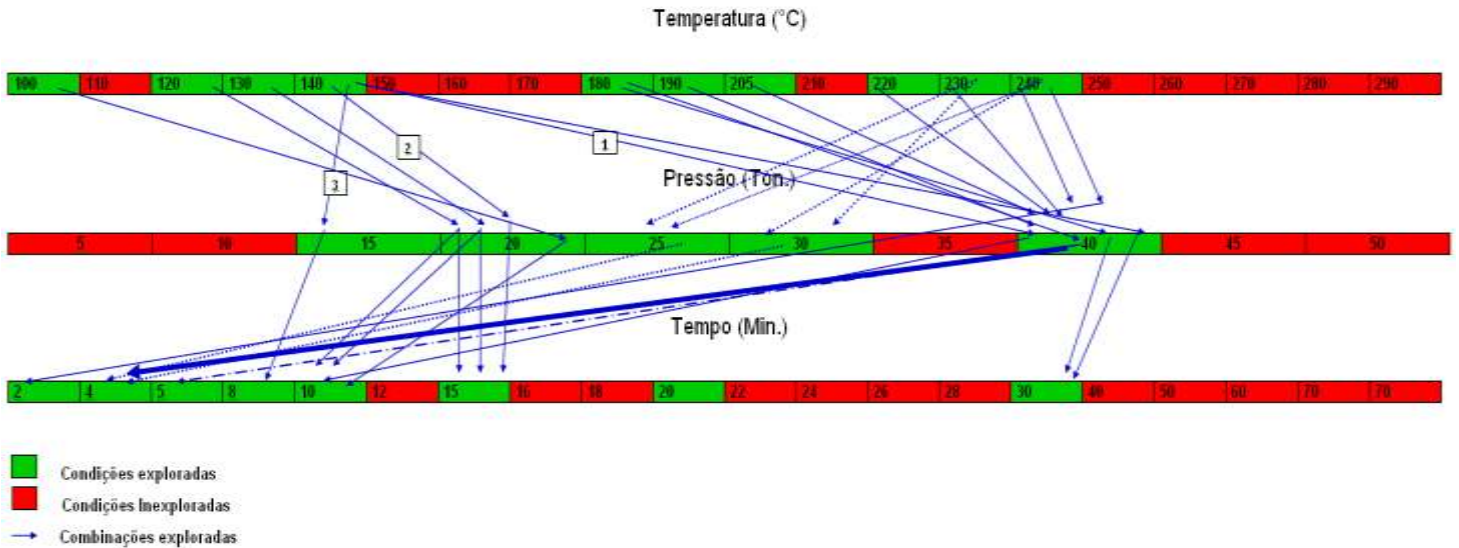
XIE, L.; LIU, J.; DU, A.. Effect of hot-pressing factors on binderless fiberboard properties. In: Biobase Material Science and Engineering (BMSE), 2012 **International Conference on IEEE**, p. 8-11, 2012. Disponível em : < http://ieeexplore.ieee.org/xpl/login.jsp?tp=&arnumber=6466168&url=http%3A%2F%2Fieeexplore.ieee.org%2Fxppls%2Fabs_all.jsp%3Farnumber%3D6466168 >. Acesso em 10/01/14

XU et al “Development of binderless particleboard from kenaf core using steam-injection pressing”. **Journal of Wood Science**. v.49, n. 4 , pp 327-332, 2003. Disponível em : < <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10086-002-0485-7>>. Acesso em 18/01/14

YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781-1788, 2007. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001623610600490X> >. Acesso em:
20/01/14

ZHANG, L.; HU, Y. Novel lignocellulosic hybrid particleboard composites made from rice straws and coir fibers. **Materials & Design**, v. 55, pp. 19-26, 2014. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306913009187>> Acesso em :
02/02/2014.

APÊNDICE A - CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO EXPLORADAS



Comentários

- Embora os painéis manufacturados (120- 130 °C, 20 toneladas, 10-15 min.) sejam mais flexíveis, apresentam um fraco desempenho na água (desmancham em torno de 1 hora de imersão).
- Os painéis manufacturados (230-240°C, 40 Toneladas, 4min) apresentam rachaduras e fraco desempenho mecânico. A grande vantagem desse tipo de painel é seu desempenho na água equiparado ao MDF.
- A pressão só aparenta ter significativa contribuição a partir de uma determinada temperatura em torno dos 200°C, visualmente não houve diferença entre a combinação 1,2 e 3.
- A redução da pressão evita o aparecimento de rachaduras no painel, entretanto compromete seu desempenho na água.