UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

WALBERT CHRISOSTOMO

Mecanismos de ligação da serragem de madeira densificada com diferentes teores de umidade em diferentes temperaturas

São Carlos
2015

WALBERT CHRISOSTOMO

Mecanismos de ligação da serragem de madeira densificada com diferentes teores de umidade em diferentes temperaturas

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Jose Felix de Carvalho

Co-Orientador: Prof. Dr. Fabio Minoru Yamaji

São Carlos
2015

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

C554m

Chrisostomo, Walbert
Mecanismos de ligação da serragem de madeira densificada com diferentes teores de umidade em diferentes temperaturas / Walbert Chrisostomo; orientador Antonio José Félix de Carvalho; coorientador Fabio Minoru Yamaji. São Carlos, 2015.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. Biomassa Lignocelulósica. 2. Serragem de Madeira. 3. Eucalyptus sp. 4. Densificação. 5. Mecanismos de ligação. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **WALBERT CHRISOSTOMO.**

Título da tese: "Mecanismo de ligação da serragem de madeira densificada com diferentes teores de umidade em diferentes temperaturas".

Data da defesa: 19/02/2015.

Comissão Julgadora:	**Resultado:**
Prof. Dr. **Fábio Minoru Yamaji** **(Presidente Designado)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado
Prof. Titular **Francisco Antonio Rocco Lahr** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado
Prof. Dr. **Walter Ruggeri Waldman** (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar – Campus Sorocaba)	APROVADO
Prof. Dr. **José Cláudio Caraschi** (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Itapeva)	Aprovado
Dra. **Alessandra Luzia da Roz** (Pós-Doutoranda/CAPES)	Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

DEDICATÓRIA

À minha mãe,
Ilza Vieira da Silva

À minha esposa,
Mariana Szente Cabral Chrisostomo

Dedico este trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antonio Jose Felix de Carvalho, pela orientação, amizade, apoio e aprendizado ao longo desses anos de trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabio Minoru Yamaji, pela orientação, amizade, apoio, aprendizado e pela oportunidade de realizar o doutorado sanduíche no Japão.

Ao Prof. Dr. Hiroyuki Yamamoto, pela oportunidade, acolhida e aprendizado na Universidade de Nagoya durante o período do doutorado sanduiche no Japão.

À Dra. Alessandra Luzia Da Róz, pela amizade, colaboração, apoio, discussões e sugestões sobre o trabalho.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq), pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais. Em especial ao secretário Victor, pelas informações, ajuda e atenção durante o doutoramento e aos técnicos Silvano e Ricardo, pela ajuda nos experimentos e caracterizações durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos do grupo de pesquisa Polímeros e Materiais de Fontes Renováveis, Tamires, Adriane, Liamara, Ricardo Kramer, Eliane, Talita e Letícia.

Aos amigos do grupo de pesquisa Biomassa e Bioenergia e do Laboratório de Bioenergia e Materiais Lignocelulósico da UFSCar Sorocaba, Alessandra, André, João Lúcio, Luis Ricardo, Mariana, Gabriela, Ana Larissa, Renan e tantos outros que passaram pelo grupo.

Aos amigos da Universidade de Nagoya, Sujan-san, Matsuo-san e Sato-san, pela acolhida, amizade e aprendizado durante o período do doutorado sanduíche no Japão.

À minha amada esposa Mariana, pelo carinho, amor, compreensão e apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

À minha família, pelo incentivo e apoio durante todo o doutoramento.

A todos, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

CHRISOSTOMO, W. **Mecanismos de ligação da serragem de madeira densificada com diferentes teores de umidade em diferentes temperaturas.** 116p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Para tornar a biomassa disponível para aplicações em biocombustíveis, produtos químicos e materiais, algumas propriedades indesejáveis, como alto teor de umidade e baixa densidade, devem ser corrigidos. Uma solução para estes problemas seria a densificação da biomassa. O processo de densificação da biomassa e seus resíduos, como a briquetagem e a peletização, são muito conhecidos e utilizados, entretanto, não existe um consenso sobre os mecanismos de ligação que ocorre entre as partículas da biomassa densificada e a influência que as variáveis da matéria-prima e do processo de densificação exerce sobre eles. Compreender os mecanismos de ligação entre as partículas da biomassa densificada é fundamental para determinar os parâmetros da matéria-prima e do processo de densificação, assim como os ensaios que devem ser realizados para medir a qualidade do produto densificado. Este trabalho teve como objetivo principal analisar o efeito das variáveis do material e do processo de densificação da serragem de madeira nas propriedades do produto densificado e a sua influência sobre os mecanismos de ligação entre as partículas do material. O material utilizado neste trabalho foi a serragem de *Eucalyptus* sp. Foram analisados o efeito do teor de umidade do material e a temperatura do processo de densificação na densidade e resistência mecânica do produto densificado, como também a influência da composição química da serragem na transição vítrea do material. A serragem de eucalipto foi caracterizada por análise termogravimétrica (TGA), caracterização química e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A caracterização de serragem densificada foi realizada por densidade aparente, expansão volumétrica, ensaio mecânico de compressão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia ótica (MO), espectrometria de massa de íons secundários por tempo de voo (ToF-SIMS) e análise dinâmico-mecânica (DMA). Os resultados mostraram que no processo de densificação sem aquecimento, o teor de umidade ideal da serragem de eucalipto foi o de aproximadamente 10%, favorecendo as forças intermoleculares entre as partículas do material. Na densificação da serragem de eucalipto em diferentes temperaturas, a lignina agiu como um aglutinante natural, formando pontes sólidas entre as partículas do material em temperaturas superiores à 140°C. A transição vítrea encontrada para a lignina da serragem de eucalipto foi da ordem de 135 °C. Em conclusão, as variáveis do material e do processo de densificação influenciaram nos mecanismos de ligação, afetando as propriedades da serragem de madeira densificada. Os principais mecanismos de ligação encontrados na serragem de madeira densificada foram interações intermoleculares e pontes sólidas.

Palavras-chave: Biomassa Lignocelulósica. Serragem de Madeira. *Eucalyptus* sp. Densificação. Mecanismos de Ligação.

ABSTRACT

CHRISOSTOMO, W. **Binding mechanisms of sawdust densified with different moisture contents at different temperatures.** 116p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Making biomass available for investments in biofuels, chemicals and materials, some undesirable properties as high moisture content and low density must be corrected. One solution to these problems would be densification of biomass. The densification process of biomass and waste materials, such as briquetting and pelletizing, are well known and used, however, there is no consensus about the connection mechanism occurs between the particles of the densified biomass and the influence of the variables of raw material and densification process has on them. Understanding the connection mechanism between the particles of the densified biomass is critical in determining the parameters of the raw material and the densification process, as well as the tests that should be performed to measure the quality of densified product. This study aimed to analyze the effect of varying the material and the densification process of sawdust in the densified product features and their influence on the binding mechanism between the particles of the material. The material in this work was the sawdust *Eucalyptus* sp. It was analyzed the effect of the material moisture content and temperature of the densification process in the density and mechanical strength of the densified product, but also the influence of the chemical composition of sawdust on the glass transition of the material. The eucalyptus sawdust was characterized by thermogravimetric analysis (TGA), chemical analysis and Fourier transform infrared spectroscopic (FTIR). The characterization of densified sawdust was performed by bulk density, volumetric expansion, compression mechanical testing, scanning electron microscopy (SEM), optical microscopy (OM), mass spectrometry of secondary ions time of flight (ToF-SIMS) and dynamical mechanical analysis (DMA). The results showed that without the heat densification process, the ideal moisture content eucalyptus sawdust was about 10%, favoring the intermolecular forces between particles of the material. In eucalyptus sawdust densification at different temperatures, lignin acted as a natural binder to form solid bridges between particles of the material at temperatures higher than 140 ° C. The glass transition temperature of the lignin found to eucalyptus sawdust was of the order of 135 ° C. In conclusion, the variables of material and densification process influenced the binding mechanism affecting the properties of the densified wood sawdust. The main binding mechanism found in densified wood sawdust were intermolecular interactions and solid bridges.

Keywords**:** Lignocellulosic Biomass. Sawdust Wood. *Eucalyptus* sp. Densification. Binding Mechanisms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação das ligações de hidrogênio intra e intermolecular da celulose, adaptado (FENGEL; WEGENER, 1989). 28

Figura 1.2 – Representação das moléculas dos açúcares precursores das hemiceluloses, adaptado (FENGEL; WEGENER, 1989). 29

Figura 1.3 – Unidade básica fenil-propânica e álcoois precursores da lignina, adaptado (FENGEL; WEGENER, 1989). 30

Figura 1.4 – Ilustração da parede celular vegetal da biomassa lignocelulósica, adaptado (GENOMICS, 2009). 31

Figura 1.5 – Mecanismos de deformação das partículas da biomassa durante o processo de densificação (COMOGLU 2007; DENNY 2002). 33

Figura 1.6 – Representação dos mecanismos de ligação entre as partículas, adaptado (GROVER; MISHRA, 1996) 34

Figura 2.1 – Representação do conjunto utilizado na compactação da serragem de eucalipto. 41

Figura 2.2 – Ensaio de tração por compressão diametral da serragem de eucalipto densificada 44

Figura 2.3 – Amostras da serragem de eucalipto densificadas com diferentes teores de umidade logo após a compactação 46

Figura 2.4 – Amostras da serragem de eucalipto densificadas com diferentes teores de umidade após o acondicionamento A3 46

Figura 2.5 – Densidade aparente da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas 49

Figura 2.6 – Curvas de umidade de equilíbrio da madeira em relação à temperatura e à umidade relativa do ar 51

Figura 2.7 – Densidade aparente da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas 52

Figura 2.8 – Limite de resistência à tração por compressão da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas 54

Figura 2.9 – Módulo de elasticidade da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas 55

Figura 2.10 – TGA autostepwise serragem de eucalipto 56

Figura 3.1 – Prensa hidráulica com placas de aquecimento e controle de temperatura utilizada na densificação da serragem de eucalipto 62

Figura 3.2 – Amostras da serragem de eucalipto densificadas em diferentes temperaturas.. 66

Figura 3.3 – Densidade aparente da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas 68

Figura 3.4 – Limite de resistência à tração por compressão da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas 70

Figura 3.5 – Módulo de elasticidade da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas 72

Figura 3.6 – Imagens da superfície da serragem de Eucalipto densificada a 30°C. (a) e (b) por Microscopia eletrônica de varredura; (c) e (d) por Microscopia óptica com ampliação de 50 e 100x. 73

Figura 3.7 – Imagens da superfície da serragem de Eucalipto densificada a 70°C. (a) e (b) por Microscopia eletrônica de varredura; (c) e (d) por Microscopia óptica com ampliação de 50 e 100x 74

Figura 3.8 – Imagens da superfície da serragem de Eucalipto densificada a 100°C. (a) e (b) por Microscopia eletrônica de varredura; (c) e (d) por Microscopia óptica com ampliação de 50 e 100x 75

Figura 3.9 – Imagens da superfície da serragem de Eucalipto densificada a 140°C. (a) e (b) por Microscopia eletrônica de varredura; (c) e (d) por Microscopia óptica com ampliação de 50 e 100x 76

Figura 3.10 – Imagens da superfície da serragem de Eucalipto densificada a 180°C. (a) e (b) por Microscopia eletrônica de varredura; (c) e (d) por Microscopia óptica com ampliação de 50 e 100x 77

Figura 3.11 – Imagens no ToF-SIMS de total de íons, xilana e lignina da superfície da serragem de eucalipto densificada a 30 e 180°C 80

Figura 4.1 – Curvas TGA da serragem de eucalipto submetida a diferentes pré-tratamentos 95

Figura 4.2 – Curvas DTG da serragem de eucalipto submetida a diferentes pré-tratamentos 96

Figura 4.3 – Espectros FTIR para serragem de eucalipto submetida a diferentes pré-tratamentos 98

Figura 4.4 – Espectros FTIR para serragem de eucalipto submetida diferentes pré-tratamentos 98

Figura 4.5 – Curvas do módulo de armazenamento em função da temperatura da serragem de eucalipto 101

Figura 4.6 – Curvas da tangente de perdas em função da temperatura da serragem de eucalipto 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tratamentos e teor de umidade da serragem de eucalipto 40

Tabela 2.2 – Acondicionamentos realizados para a serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade 42

Tabela 2.3 – Densidade aparente, limite de resistência e módulo de elasticidade da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas 48

Tabela 3.1 – Tratamentos e temperaturas utilizadas no processo de compactação da serragem de eucalipto 61

Tabela 3.2 – Densidade aparente, limite de resistência e módulo de elasticidade da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas 67

Tabela 3.3 – Intensidades relativas de sinais do espectro de massa de xilanas e lignina obtidos pelo ToF-SIMS 79

Tabela 4.1 – Resultados da caracterização química da serragem de eucalipto 93

Tabela 4.2 – Principais atribuições das bandas dos espectros FTIR das amostras (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; PANDEY, 1999; SHEN,2010) 100

Tabela 4.3 – Resultados das temperaturas de pico de Tan δ obtidos para a serragem de eucalipto densificada 103

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO **20**

OBJETIVOS **23**

OBJETIVOS GERAIS 23
OBJETIVOS ESPECÍFICOS 23

ESTRUTURA DA TESE **25**

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **27**

1.1 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA 27
1.1.1 Celulose *27*
1.1.2 Hemicelulose *28*
1.1.3 Lignina *29*
1.1.4 Extrativos *31*
1.2 DENSIFICAÇÃO DA BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA 32
1.3 MECANISMOS DE LIGAÇÃO 33
1.3.1 Pontes sólidas *34*
1.3.2 Forças intermoleculares *35*
1.3.3 Entrelaçamento mecânico *35*
1.4 VARIÁVEIS DA DENSIFICAÇÃO 35
1.4.1 Variáveis do Processo *36*
Temperatura 36
Pressão 36
1.4.2 Variáveis da matéria-prima *37*
Teor de Umidade 37
Tamanho da partícula 38

CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE UMIDADE NA DENSIFICAÇÃO DA SERRAGEM DE MADEIRA **39**

2.1 OBJETIVO 39
2.2 MATERIAIS E MÉTODOS 39
2.2.1 Preparação da serragem para a compactação *39*
2.2.3 Processo de compactação da serragem *40*
2.2.4 Acondicionamento em câmara climática *41*
2.2.5 Caracterização da serragem densificada com diferentes teores de umidade *42*
Densidade aparente 42
Expansão volumétrica 43
Ensaio mecânico de tração por compressão diametral 43
Análise termogravimétrica 45
Análise estatística 45
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 46
2.3.1 Caracterização da serragem densificada com diferentes teores de umidade *47*
Expansão volumétrica 49
Densidade aparente 52
Ensaio mecânico de tração por compressão diametral 54
Análise termogravimétrica 56
2.4 CONCLUSÕES 58

CAPÍTULO 3 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DENSIFICAÇÃO DA SERRAGEM DE MADEIRA 59

3.1 OBJETIVO 59
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS 59
3.2.1 Preparação da serragem para a compactação 59
3.2.2 Processo de compactação da serragem 60
3.2.3 Caracterização da serragem densificada em diferentes temperaturas 62
Densidade aparente 62
Ensaio mecânico de tração por compressão diametral 63
Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 63
Microscopia ótica (MO) 64
Espectrometria de massa de íons secundários por tempo de voo (ToF-SIMS) 64
Análise estatística 65
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 66
3.3.1 Caracterização da serragem densificada em diferentes temperaturas 67
Densidade aparente 68
Ensaio mecânico de tração por compressão diametral 69
Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Óptica 72
Espectrometria de massa de íons secundários por tempo de voo (ToF-SIMS) 79
3.4 CONCLUSÕES 81

CAPÍTULO 4 – INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SERRAGEM DE MADEIRA NA TRANSIÇÃO VÍTREA DO PRODUTO DENSIFICADO 83

4.1 OBJETIVO 83
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS 83
4.2.1 Preparação da serragem para a caracterização química 83
4.2.2 Caracterização química da serragem de eucalipto 84
Teor de extrativos 84
Teor de lignina Klason insolúvel 85
Teor de holocelulose 86
Teor de alfa-celulose 87
Teor de Hemicelulose 88
Teor de cinzas 89
4.2.3 Pré-tratamento da serragem de eucalipto 90
4.2.4 Caracterização da serragem de eucalipto após pré-tratamento 91
Análise termogravimétrica (TGA) 91
Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 91
4.2.5 Compactação da serragem de eucalipto após pré-tratamento 92
4.2.6 Caracterização da serragem de eucalipto após pré-tratamento e densificada 92
Análise dinâmico-mecânica (DMA) 92
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 93
4.3.1 Caracterização química da serragem de eucalipto 93
4.3.2 Caracterização da serragem de eucalipto após pré-tratamento 95
Análise termogravimétrica (TGA) 95
Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) 97
4.3.3 Caracterização da serragem de eucalipto densificada 101
Análise dinâmico-mecânica (DMA) 101

4.4 CONCLUSÕES 104
CONSIDERAÇÕES FINAIS 105
SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS 107
REFERÊNCIAS 109

INTRODUÇÃO

Atualmente, há um grande interesse na utilização da biomassa lignocelulósica e seus resíduos para a produção de biocombustíveis, produtos químicos e materiais. Além de inúmeras vantagens, o uso da biomassa em substituição aos combustíveis e matéria-prima de origem fóssil resulta em baixas emissões de gases poluentes, contribuindo com o meio ambiente.

Uma das principais limitações para a utilização da biomassa e de seus resíduos em grande escala é o seu alto teor de umidade, formato e tamanho irregular das partículas, bem como baixa densidade, resultando em altos custos de processamento, transporte e armazenamento (KALIYAN & MOREY, 2009).

Uma possível solução para estes problemas seria a densificação da biomassa, pelo processo de compactação mecânica. O processo de compactação mecânica da biomassa consiste na aplicação de pressão em uma massa de partículas dispersas com objetivo de torná-las um sólido compacto, aumentando sua densidade em até dez vezes (MANI et al. 2006; TUMULURU et al., 2010).

Os processos convencionais de densificação da biomassa, como a extrusão, briquetagem e peletização são muito conhecidos e utilizados. Porém, não existe um consenso sobre os mecanismos de ligação que ocorre entre as partículas da biomassa densificada e a influencia que a as variaveis da matéria-prima e do processo de densficação exerce sobre eles.

São poucos os estudos sobre estes mecanismos de ligação na biomassa densificada, no entanto, diferentes tipos são sugeridos na literatura e outros podem ser obtidas a partir de áreas relacionadas, como tecnologia da madeira e ciência dos materiais (STELTE et al., 2011).

Compreender os mecanismos de ligação entre as partículas da biomassa densificada é fundamental para determinar os parâmetros da matéria-prima e do processo de densificação, assim como os ensaios que aferem a qualidade do produto densificado (KALIYAN & MOREY, 2009).

OBJETIVOS

Objetivos Gerais

Este trabalho teve como objetivo principal analisar o efeito das variáveis do material e do processo de densificação da serragem de madeira nas propriedades do produto densificado e a sua influência sobre os mecanismos de ligação entre as partículas do material.

Objetivos específicos

Analisar o efeito do teor de umidade do material na densidade e resistência mecânica da serragem de madeira densificada sem aquecimento.

Analisar o efeito da temperatura do processo de densificação na densidade e na resistência mecânica da serragem de madeira densificada.

Analisar o efeito dos constituintes químicos da serragem de madeira nas propriedades da serragem densificada e a sua influência na transição vítrea do material.

ESTRUTURA DA TESE

A tese foi estruturada em quatro capítulos para melhor apresentação e entendimento do assunto abordado neste trabalho, conforme descrito a seguir:

O Capítulo 1 apresenta o estado da arte sobre a densificação da biomassa lignocelulósica, a influência das variáveis do processo de densificação e os principais mecanismos de ligação entre as partículas da biomassa densificada.

O Capítulo 2 mostra a influência do teor de umidade na densificação da serragem de madeira, onde foi analisado o efeito do teor de umidade do material na densidade e na resistência mecânica da serragem densificada sem aquecimento.

O Capítulo 3 apresenta a influência da temperatura na densificação da serragem de madeira, onde foi analisado o efeito da temperatura do processo de densificação na densidade e resistência mecânica da serragem densificada.

O Capítulo 4 mostra a influência da composição química da serragem de madeira na transição vítrea da serragem densificada, onde foi analisado o efeito dos constituintes químicos da serragem de madeira nas propriedades do produto densificado e a sua influência na transição vítrea do material.

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Biomassa lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica é um material heterogêneo constituído de componentes estruturais, como celulose, hemicelulose e lignina, bem como componentes não estruturais, como amido, extrativos, proteínas, compostos orgânicos solúveis em água e compostos inorgânicos (SJOSTROM, 1981; ALÉN, 2000).

1.1.1 Celulose

A celulose é o principal componente da biomassa lignocelulósica, sendo a macromolécula de origem vegetal mais abundante da terra. A porcentagem de celulose nos vegetais varia de acordo com a sua origem. A celulose é um polissacarídeo composto de unidades anidroglicose, conectadas por ligações β-1,4 glicosídicas, resultando em macromoléculas de alta massa molar (SJOSTROM 1981; FENGEL & WEGENER, 1984). As cadeias de celulose nas paredes celulares dos vegetais são arranjadas compactamente, de modo que suas fibras apresentam regiões cristalinas, uma consequência do grande número de ligações de hidrogênio que resulta em uma forte interação entre suas cadeias (O'SULLIVAN, 1997; FENGEL & WEGENER, 1984). A Figura 1.1 mostra uma representação das interações intramoleculares e intermoleculares de cadeias de celulose.

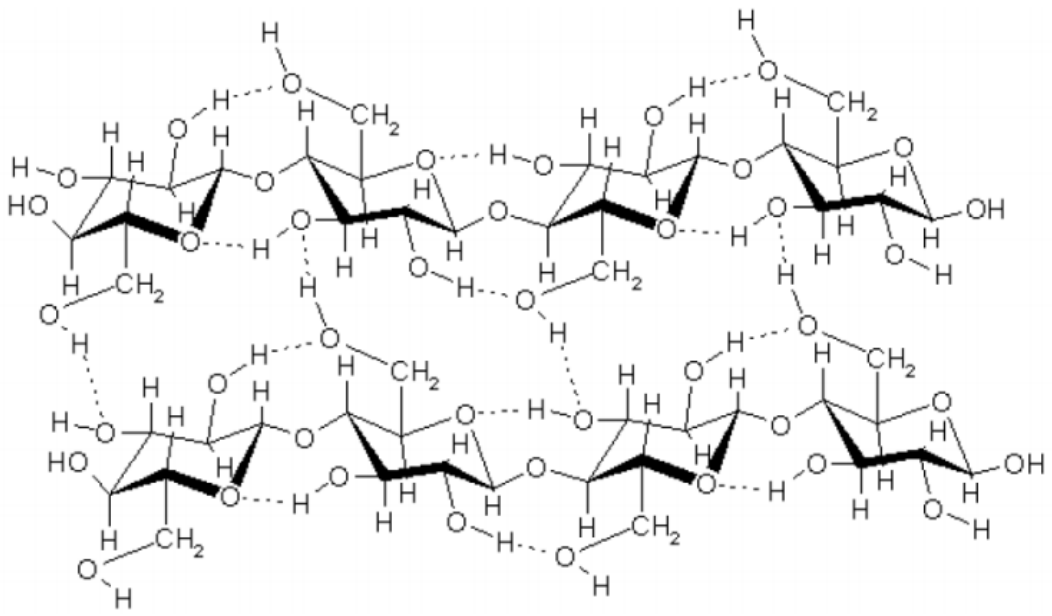


Figura 1.1 – Representação das ligações de hidrogênio intra e intermolecular da celulose, adaptado (FENGEL; WEGENER, 1984).

1.1.2 Hemiceluloses

As hemiceluloses, também chamadas de polioses, correspondem a polissacarídeos com grau de polimerização menor (da ordem de 10 a 100 vezes) com relação ao da celulose. As hemiceluloses diferem da celulose pela composição de várias unidades de açúcar, com cadeias moleculares menores e ramificadas. Os monossacarídeos que constituem as hemiceluloses podem ser divididos em quatro grupos principais, cada qual com suas propriedades características, são eles: as pentoses, as hexoses, os ácidos hexurônicos e as desoxihexoses (FENGEL & WEGENER, 1984), representadas na Figura 1.2.

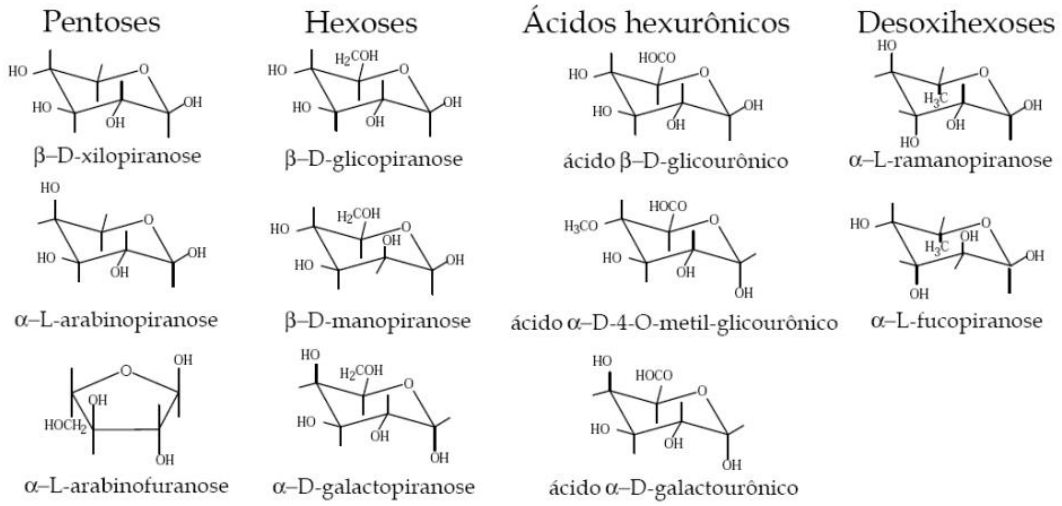


Figura 1.2 – Representação das moléculas dos açúcares precursores das hemiceluloses, adaptado (FENGEL; WEGENER, 1984).

1.1.3 Lignina

A lignina é uma macromolécula complexa, amorfa, localizada na lamela média e na parede secundária celular. Sua estrutura é formada por grupos aromáticos e alifáticos, com vários anéis fenil-propânicos substituídos, ligados por diferentes tipos de ligações. Por possuir unidades diversificadas em sua estrutura, a lignina não deve ser considerada como uma substância única, mas como uma classe de materiais correlatos (FENGEL & WEGENER, 1984). Na Figura 1.3 é apresentado a unidade fenil-propânica e as estruturas dos principais álcoois precursores da lignina.

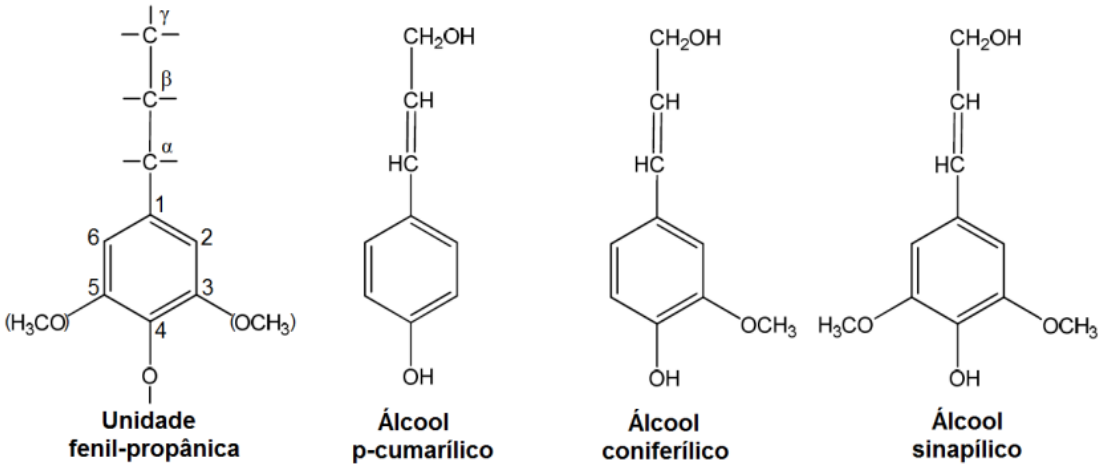


Figura 1.3 – Unidade básica fenil-propânica e álcoois precursores da lignina, adaptado (FENGEL; WEGENER, 1984).

A lignina está concentrada nos espaços localizados entre as microfibras e nas regiões amorfas, entre cristais de celulose. Parte da associação entre as cadeias hidrofílicas de celulose e a matriz com grupos hidrofóbicos de lignina é feita pelas hemiceluloses. Esta associação entre celulose, hemiceluloses e lignina resulta na estrutura da parede celular das fibras lignocelulósicas (MALHERB, 2002). A Figura 1.4 representa a parede celular vegetal da biomassa lignocelulósica.

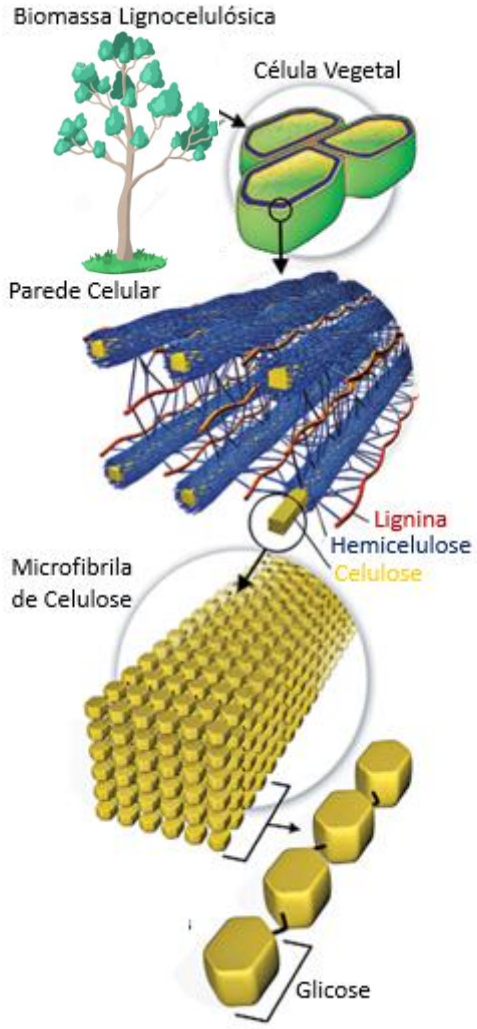


Figura 1.4 – Ilustração da parede celular vegetal da biomassa lignocelulósica.

1.1.4 Extrativos

Os extrativos presentes nos materiais lignocelulósicos são substâncias orgânicas de baixa massa molar, solúveis em água e solventes orgânicos. Estes compostos são constituídos por terpenos, resinas, ácidos graxos, ceras, taninos e carboidratos de baixa massa molar (JENKINS, 1990).

1.2 Densificação da Biomassa Lignocelulósica

Os processos convencionais de densificação da biomassa podem ser classificados em enfardamento, peletização, extrusão e briquetagem. A peletização e a briquetagem são os processos de densificação mais utilizados, com aplicações na produção de biocombustíveis sólidos (SOKHANSANJ et al., 2005). Na densificação da biomassa pelo processo de peletização e briquetagem, pode-se obter dois produtos finais diferentes, o *pellet* e o briquete. O *pellet* é o resultado do processo de densificação classificado como peletização, onde os produtos finais são pequenos cilindros de 6 a 10 mm de diâmetro, com 20 a 30 mm de comprimento. O briquete é o resultado de um processo de densificação da biomassa classificado como briquetagem, tendo como produto final cilindros e outras formas com diferentes medidas (OBERNBERGER & THEK, 2004).

Tabil e Sokhansanj (1996) em suas pesquisas sugeriram que a formação da biomassa densificada durante o processo de densificação, ocorre em virtude da deformação elástica e plástica das partículas sob altas pressões de compactação. De acordo com seu estudo, os dois aspectos mais importantes a serem considerados durante a densificação da biomassa são (1) a capacidade das partículas em formar produtos densificados com boa resistência mecânica e (2) a capacidade do processo em aumentar a densidade do produto final.

Mani et al. (2006), estudando o comportamento de diferentes biomassas durante o processo de compactação, concluíram que existem três fases na densificação da biomassa. Na primeira fase, as partículas se reorganizam para formar uma massa compacta, onde a maioria das partículas mantem as suas propriedades. Na segunda fase, as partículas são forçadas umas contra as outras e passam por

deformação elástica e plástica, preenchendo os espaços vazios, aumentando o contato entre as partículas, promovendo interações por meio de forças de van der Waals (RUMPF, 1962; PIETSCH, 1997). Na terceira fase, as pressões elevadas reduzem o volume até que a densidade da biomassa atinja o seu ponto máximo. No final da terceira fase, as partículas deformadas já não podem alterar a sua posição, devido a deformação plástica.

A Figura 1.5 apresenta os mecanismos de deformação das partículas da biomassa durante o processo de densificação.

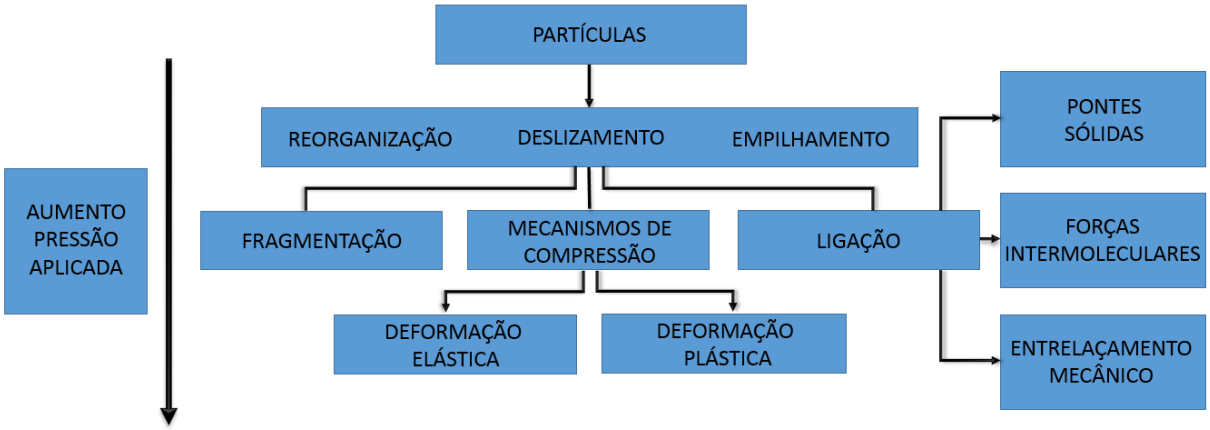


Figura 1.5 – Mecanismos de deformação das partículas da biomassa durante o processo de densificação (COMOGLU 2007; DENNY 2002).

1.3 Mecanismos de ligação

Os mecanismos de ligação entre as partículas da biomassa lignocelulósica formados durante na sua densificação foi estabelecida por Rumpf (1962) e até hoje é citada por inúmeros pesquisadores.

A Figura 1.6 representa os principais mecanismos de ligação entre as partículas da biomassa densificada.

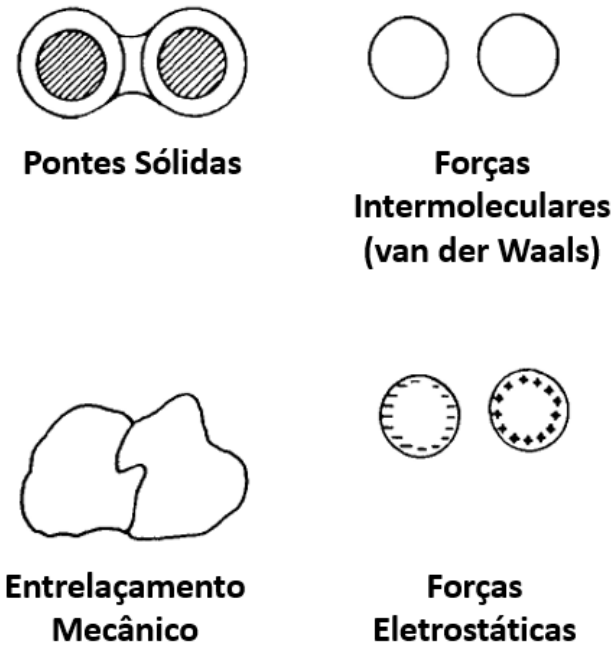


Figura 1.6 – Representação dos mecanismos de ligação entre as partículas, adaptado (GROVER; MISHRA, 1996).

1.3.1 Pontes sólidas

As altas temperaturas utilizadas no processo de densificação causam o amolecimento parcial das hemiceluloses e lignina da biomassa, que sob pressão, facilitam a difusão destes constituintes de uma partícula para a outra nos pontos de contato. À medida que o material densificado esfria, os constituintes solidificam, formando pontes sólidas entre as partículas. Em grande parte, as pontes sólidas formadas determinam a resistência mecânica da biomassa densificada (PIETSCH, 1997; MANICKAM, 2006).

1.3.2 Forças intermoleculares

Como a matéria-prima é comprimida, a distância entre as partículas é reduzida, assim as forças intermoleculares desempenham um papel importante na ligação das partículas. Estas forças incluem forças eletrostáticas, forças de van der Waals e ligações de hidrogênio. As forças atrativas diminuem com o aumento do tamanho das partículas do material (KALIYAN; MOREY, 2006).

1.3.3 Entrelaçamento mecânico

O entrelaçamento mecânico ocorre durante a compressão de partículas fibrosas, com formatos irregulares. O entrelaçamento mecânico proporciona resistência mecânica suficiente para resistir às forças causadas pela recuperação elástica do material após a densificação. Este tipo de ligação pode ser afetada pelo formato das partículas, onde partículas pequenas e com formatos arredondados são menos propensas a esse tipo de mecanismo (SHAW, 2008).

1.4 Variáveis da densificação

O controle das variáveis da densificação da biomassa é fundamental para a produção de produtos densificados de qualidade, com alta densidade, boa resistência mecânica e durabilidade. Segundo Shaw (2008), essas variáveis são divididas em: variáveis do processo (temperatura, pressão, velocidade) e variáveis da matéria-prima (teor de umidade, tamanho de partícula e composição química).

1.4.1 Variáveis do Processo

As variáveis do processo são um conjunto de condições (temperatura, pressão e tempo) impostas à biomassa por parte do equipamento de densificação mecânica (SHAW, 2008).

Temperatura

Mani et al. (2004) descobriram que a utilização de temperaturas mais elevadas no processo de densificação requer menos pressão para atingir uma determinada densidade desejada, reduzindo o consumo de energia. Sokhansanj et al. (2005) apoiaram esta observação dizendo que com o aumento da temperatura, diminui a resistência das partículas contra a carga aplicada. Analisando a densificação da palha de trigo, Smith et al. (1977) observaram que para uma dada pressão, quanto maior a temperatura (dentro dos limites de 60 a 140 ° C), maior foi o grau de densificação e estabilidade dos produtos formados. Além disso, o tempo de recuperação (expansão) dos produtos densificados foram menores em temperaturas entre 90 e 140 ° C. Kaliyan e Morey (2006) usaram a temperatura de transição vítrea da palha de milho para determinar a temperatura do processo de densificação da palha.

Pressão

Muitos estudos apontam que o aumento da pressão utilizada no processo de densificação da biomassa, resulta no aumento da densidade do produto densificado. No entanto, a resistência mecânica dos produtos densificados nem sempre se

comporta desta forma (SHAW, 2008). Yaman et al., (2000) recomenda que a pressão do processo de densificação deve ser selecionada de acordo com o tipo de material, determinando um valor ideal. Eles explicaram que o aumento da pressão de densificação causa a deformação plástica das partículas, aumentando a resistência mecânica dos produtos densificados (NDIEMA et al., 2002). Li e Liu (2000), investigaram a influência da taxa de aplicação de pressão na densificação de serragem de madeira, variando de 0,24 a 5,0 $MPa.s^{-1}$. A densidade da serragem densificada, medida 2 minutos após a densificação, diminuiu com o aumento da taxa da aplicação da pressão.

1.4.2 Variáveis da matéria-prima

As variáveis da matéria-prima são fatores característicos do material, dependendo do tipo da biomassa lignocelulósica (SHAW, 2008).

Teor de Umidade

Uma certa quantidade de água é necessária no processo de densificação da biomassa para o desenvolvimento de forças intermoleculares (forças de van der Waals e ligação de hidrogênio) entre as partículas. No entanto, o excesso de água na matéria-prima, pode afetar negativamente a qualidade do produto final (MANI et al. 2004). O teor de umidade ideal para a densificação de diversos tipos de biomassa tem sido investigada por muitos pesquisadores. Em seu trabalho com palha de milho, Kaliyan e Morey (2005) descobriram que o aumento do teor de umidade de 10% para 15%, aumentou a durabilidade da biomassa densificada. Li e Liu (2000) e concluíram

que o teor de umidade ótimo para a densificação de biomassa florestal ficou entre 8 e 12%. Estes autores constataram ainda que produtos densificados com teor de umidade igual ou inferior a 4%, tendem a absorver a umidade do ar, sofrendo expansão e tornando frágil.

O teor de umidade ideal para a densificação é diferente para cada tipo de biomassa e de condições do processo. O efeito da umidade sobre o processo de densificação não é bem compreendido e discutido. Kaliyan e Morey (2009) afirmam que a água atua tanto como um ligante, como um lubrificante entre as partículas da matéria-prima.

Tamanho da partícula

O tamanho das partículas, juntamente com o teor de umidade do material, é um dos fatores mais importantes que afetam a qualidade da biomassa densificada. Partículas mais finas geralmente formam produtos mais densos e resistentes, já partículas maiores formam pontos de fissura, tornando o material densificado menos resistente (SHAW, 2008). Alguns autores afirmam que o ideal para a densificação da biomassa, é a utilização de uma distribuição de tamanhos de partículas, favorecendo o empacotamento e o entrelaçamento mecânico entre elas (LEHTIKANGAS, 2001; MANI et al., 2003; KALIYAN; MOREY, 2006).

CAPÍTULO 2 – INFLUÊNCIA DO TEOR DE UMIDADE NA DENSIFICAÇÃO DA SERRAGEM DE MADEIRA

2.1 Objetivo

Analisar o efeito do teor de umidade na densidade e na resistência mecânica da serragem de madeira densificada sem aquecimento.

2.2 Materiais e Métodos

O material utilizado neste trabalho foi a serragem de *Eucalyptus* sp. O material foi coletado na forma de resíduo, gerado no processamento da madeira serrada, em uma madeireira no município de Sorocaba/SP.

2.2.1 Preparação da serragem para a compactação

A serragem de eucalipto obtida na forma de resíduo foi moída em um micro moinho de facas tipo Willey e classificada em peneiras granulométricas com o auxílio de um agitador orbital com sistema de agitação mecânico, da marca Marconi, modelo MA 750. Para o processo de compactação, foi separada a fração que passou pela peneira de 40 mesh (abertura de 0,42 mm) e ficou retida na peneira de 60 mesh (abertura de 0,25 mm). O material selecionado foi seco em estufa a 105 °C até massa constante. A partir do material seco, a sua umidade (base seca), foi ajustada para 5 diferentes tratamentos como indicado pela Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Tratamentos e teor de umidade da serragem de eucalipto.

Tratamentos	*Teor de Umidade (%)*
T1	*0%*
T2	*5%*
T3	*10%*
T4	*15%*
T5	*20%*

O ajuste do teor de umidade (TU) dos diferentes tratamentos foi realizado pelo cálculo, usando a massa da serragem (base seca) e adição de água necessária. Após a adição da água, a serragem foi homogeneizada e acondicionada em sacos plásticos de polipropileno, durante 24 horas para completar a homogeneização. Após este período, a verificação do teor de umidade da serragem dos diferentes tratamentos foi realizada em uma balança determinadora de umidade, da marca A&D Company, modelo MX – 50.

2.2.3 Processo de compactação da serragem

O processo de compactação da serragem com diferentes teores de umidade foi realizado em uma prensa hidráulica com acionamento manual da marca MARCONI, modelo MA 098, com capacidade de 15 toneladas. As amostras foram compactadas em um molde cilíndrico de aço inoxidável, com diâmetro interno de 35 mm, com auxílio de um pistão e um fundo móvel para a extração da amostra após a compactação Figura 2.1.

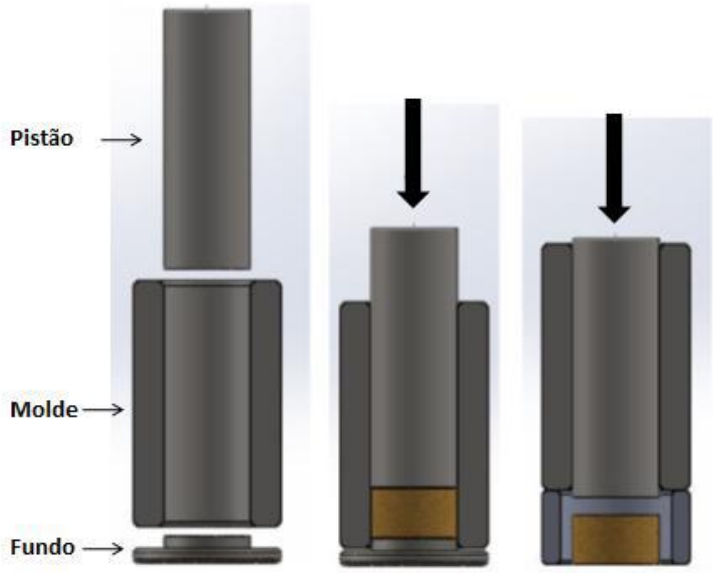


Figura 2.1 – Representação do conjunto utilizado na compactação da serragem de eucalipto.

A compactação da serragem de eucalipto com diferentes teores de umidade foi realizada sem aquecimento e sem o uso de aglutinante. Foram utilizados 10 gramas de serragem na produção de cada amostra. A pressão utilizada no processo de compactação do material foi de 208 MPa, com tempo de aplicação da pressão máxima de 1 minuto. Foram produzidas 5 amostras para cada tratamento.

2.2.4 Acondicionamento em câmara climática

Para avaliar a influência das condições climáticas durante o armazenamento da serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade, as amostras foram submetidas a três acondicionamentos diferentes (testemunha, ambiente seco e ambiente úmido), logo após a compactação. Em sacos plásticos de polipropileno (testemunha) e em câmara climatizada com umidade relativa de 20 % (ambiente seco) e 90 % (ambiente úmido), respectivamente, a uma temperatura de 20 °C, por um

período de 72 horas. O acondicionamento das amostras foi realizado em uma câmara climática da marca CIENLAB, modelo CE-300/350, com dimensões internas de 51 x 42 x 140 cm e capacidade de 300 L.

Tabela 2.2 apresenta as variáveis dos diferentes acondicionamentos realizados para a serragem densificada com diferentes teores de umidade.

Tabela 2.2 – Acondicionamentos realizados para a serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade.

Acondicionamento		*Tempo (h)*	*Temperatura (°C)*	*Umidade Relativa (%)*
A0	*Após Compactação*	*0*	*-*	*-*
A1	*Saco Plástico*	*72*	*20 °C*	*-*
A2	*Câmara Climática*	*72*	*20 °C*	*20*
A3	*Câmara Climática*	*72*	*20 °C*	*90*

Após o período de acondicionamento, as amostras foram caracterizadas e sua densidade aparente, resistência mecânica e teor de umidade foram determinados.

2.2.5 Caracterização da serragem densificada com diferentes teores de umidade

Densidade aparente

A densidade aparente da serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade foi determinada logo após a sua compactação e após os diferentes acondicionamentos das amostras. Cada amostra teve a sua massa determinada em balança analítica e suas dimensões determinadas por paquímetro digital. A densidade

aparente foi calculada pela relação entre a massa e volume de cada amostra, considerando o seu formato cilíndrico.

Expansão volumétrica

Para avaliar o potencial de expansão da serragem densificada com diferentes teores de umidade após os diferentes acondicionamentos foi realizada a análise da expansão volumétrica das amostras. A expansão volumétrica foi determinada pela diferença entre as dimensões das amostras antes e após os diferentes acondicionamentos de acordo com a Equação 2.1.

$$\%Exp_{vol} = \frac{V_{2-}V_1}{V_1}\ x\ 100 \qquad \text{Equação (2.1)}$$

Onde:

$\%Exp_{vol}$ = expansão volumétrica da serragem densificada (%)

V_1= volume da serragem densificada após a compactação (g.cm^{-3})

V_2 = volume da serragem densificada após acondicionamento (g.cm^{-3})

Ensaio mecânico de tração por compressão diametral

A resistência mecânica da serragem densificada com diferentes teores de umidade foi determinada logo após a compactação e após os diferentes acondicionamentos das amostras, pelo ensaio de tração por compressão diametral, com base na norma NBR 7222. Este ensaio consiste em submeter o corpo de prova cilíndrico às cargas de compressão, onde a força de compressão produz uma tensão

de tração perpendicular ao plano de carregamento. O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos, EMIC, com capacidade máxima de 300 kN, com uma célula de carga de 500 N, a uma velocidade de 3 mm/min. A carga foi aplicada no sentido transversal da amostra, perpendicular à pressão de compactação (Figura 2.2). A resistência à tração por compressão diametral foi calculada pela Equação (2.2), onde *F* é carga máxima suportada pelo corpo de prova, *d* é o diâmetro e *l* é o comprimento do corpo de prova.

$$\sigma = \frac{2F}{\pi d \ell} \qquad \text{Equação (2.2)}$$

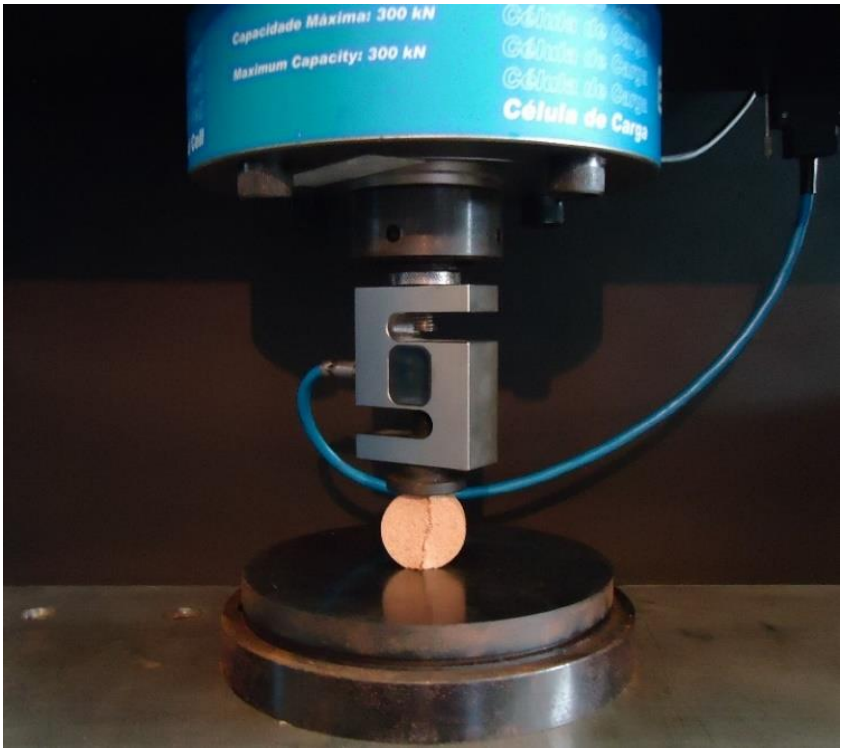


Figura 2.2 – Ensaio de compressão diametral da serragem de eucalipto densificada.

Análise termogravimétrica

Para determinar o tipo de água associada a serragem de eucalipto, foi utilizado um processo de secagem controlada do material por termogravimetria em patamares de temperatura (AutoStepwise). No modo AutoStepwise a amostra é aquecida em uma taxa constante até que o instrumento detecte uma perda de massa da amostra. Ao atingir um limite máximo de perda de massa pré-determinado, o equipamento mantém a amostra em uma condição isotérmica até que a taxa de perda de massa atinja um limite mínimo pré-determinado, retornando automaticamente o aquecimento da amostra a uma taxa constante até que o próximo evento de perda de massa seja detectado (KRAMER, 2015).

A análise termogravimétrica da serragem de eucalipto foi realizada em equipamento Perkin Elmer Pyris 1 TGA, com taxa de aquecimento constante de 10 °C.min^{-1}, partindo da temperatura ambiente até 150°C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min^{-1}. Foi utilizado aproximadamente 5 mg de amostra na análise. A amostra foi analisada pelo método AutoStepwise com limites de perda de massa de entrada de 0,5%.min^{-1} e limite de perda de saída de 0,2%.min^{-1}. Estes valores foram adotados de acordo com os resultados obtidos por Kramer (2015), no estudo da dessorção de água em celulose microcristalina.

Análise estatística

Os resultados de densidade aparente, limite de resistência à tração por compressão e módulo de elasticidade foram submetidos à análise estatística por meio

de análise de variância (ANOVA). Quando estabelecida diferenças significativas, foi aplicada a comparação de médias por meio do teste de Tukey. Todos os testes foram realizados no software estatístico R, a um nível de 5% de significância.

2.3 Resultados e Discussões

As amostras produzidas pela compactação da serragem de eucalipto tiveram boa formação em todos os teores de umidade utilizados. As Figuras Figura 2.3 e Figura 2.4 apresentam as amostras da serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade logo após a sua compactação (A0) e após o acondicionamento A3.

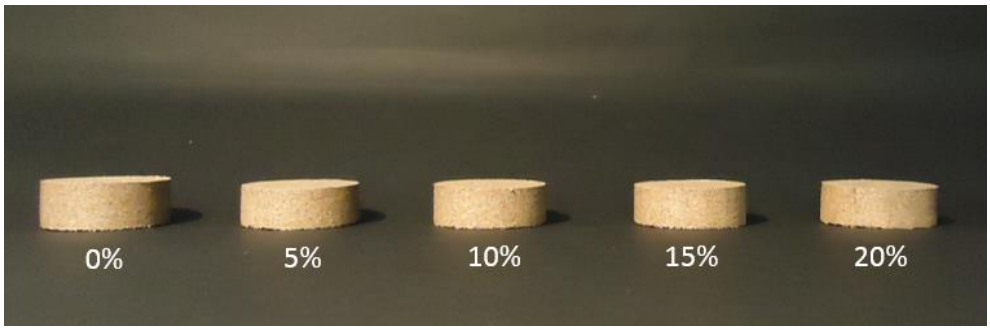


Figura 2.3 – Amostras da serragem de eucalipto densificadas com diferentes teores de umidade logo após a compactação.

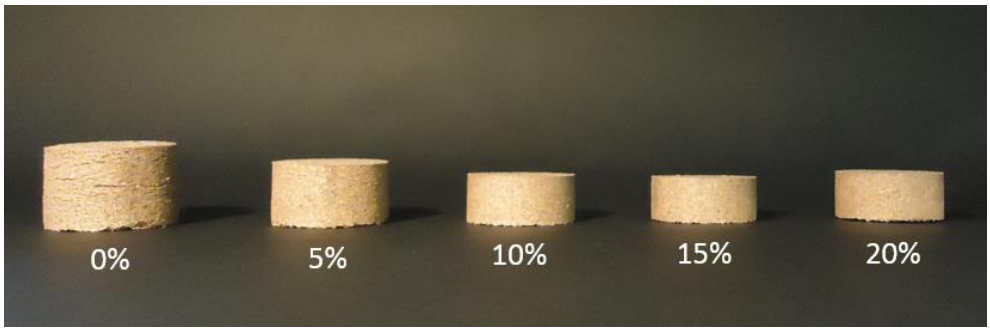


Figura 2.4 – Amostras da serragem de eucalipto densificadas com diferentes teores de umidade após o acondicionamento A3.

Pela análise visual das amostras da serragem de eucalipto densificadas com diferentes teores de umidade logo após a compactação (A0) (Figura 2.3) e após o acondicionamento A3 (Figura 2.4), podemos observar grandes diferenças entre os diferentes tratamentos. A expansão das amostras, principalmente as de 0 e 5% de teor de umidade (TU), ocorreu devido à absorção de umidade do material durante o acondicionamento.

2.3.1 Caracterização da serragem densificada com diferentes teores de umidade

A Tabela 2.3 apresenta os resultados da densidade aparente, limite de resistência à tração por compressão diametral, módulo de elasticidade e expansão volumétrica da serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade e submetida a diferentes acondicionamentos. Na Tabela 2.3 também é apresentado o TU das amostras da serragem de eucalipto antes e após os diferentes acondicionamentos.

Tabela 2.3 – Densidade aparente, limite de resistência e módulo de elasticidade da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

Tratamento/ Acondicionamento		*Teor de Umidade (%)*		*Densidade ($g.cm^{-3}$)*	*Limite de Resitência (MPa)*	*Módulo de Elasticidade (MPa)*	*Expansão Volumétrica (%)*
		Antes	*Após*				
T1	A0	0,92	-	0,945 c	0,850 j	38,97 f	-
T2	A0	5,35	-	0,994 a	0,956 a	46,48 a	-
T3	A0	10,64	-	1,021 b	1,014 b	49,25 b	-
T4	A0	15,41	-	0,945 c	0,728 c	34,05 c	-
T5	A0	20,16	-	0,795 d	0,292 d	12,49 d	-
T1	A1	0,92	1,58	0,865 e	0,646 e	30,25 e	9,32 a
T2	A1	5,35	6,09	0,918 fg	0,740 cf	38,84 f	10,48 a
T3	A1	10,64	10,83	0,929 f	0,776 f	41,41 g	10,57 a
T4	A1	15,41	15,38	0,837 h	0,506 g	28,24 e	13,02 a
T5	A1	20,16	19,83	0,682 i	0,190 h	9,94 h	17,37 b
T1	A2	0,92	4,77	0,792 d	0,424 i	17,54 i	23,06 c
T2	A2	5,35	5,81	0,920 fg	0,720 c	37,57 f	10,44 a
T3	A2	10,64	6,52	0,964 j	0,824 j	42,80 g	3,93
T4	A2	15,41	6,73	0,908 g	0,592 k	30,53 e	-1,10 d
T5	A2	20,16	7,34	0,764 k	0,256 d	12,54 d	-3,00 e
T1	A3	0,92	16,12	0,446 l	0,014 l	0,584 j	144,36 f
T2	A3	5,35	16,86	0,529 m	0,036 l	1,554 j	110,66 g
T3	A3	10,64	17,47	0,666 n	0,142 k	6,192 k	64,76 h
T4	A3	15,41	18,11	0,742 o	0,272 m	12,86 d	32,76 i
T5	A3	20,16	19,15	0,690 i	0,200 d	10,71 dh	17,14 b

Valores médios seguidos da mesma letra mostram que os tratamentos não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

Expansão volumétrica

A expansão volumétrica das amostras da serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade após os diferentes acondicionamentos estão apresentadas na Figura 2.5.

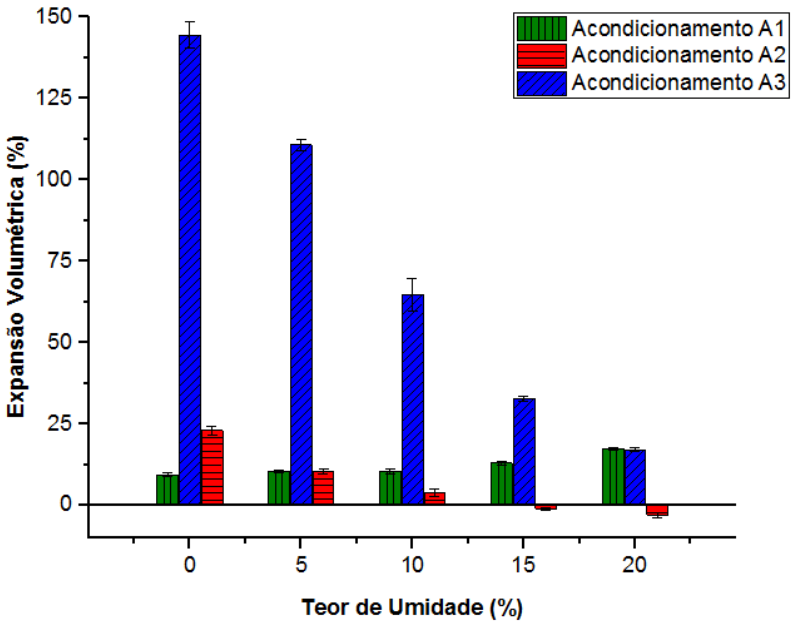


Figura 2.5 – Expansão volumétrica da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

Como mostrado na Figura 2.5, os diferentes acondicionamentos influenciaram na expansão volumétrica da serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade. A serragem densificada com 0, 5, 10 e 15% de TU, apresentaram resultados estatisticamente iguais após o acondicionamento A1. A expansão observada para esses tratamentos após o acondicionamento A1 está relacionada ao relaxamento das partículas da serragem densificada, devido a sua recuperação elástica após a compactação (WILSON, 2010). O acondicionamento A1 foi

considerado testemunha uma vez que os corpos de prova foram inseridos em sacos plásticos. Assim, evitando a interferência da umidade do ar na expansão dos briquetes. A maior expansão observada após o acondicionamento A1 foi da serragem densificada com 20% de TU (17,37%). Esta expansão indica que o teor de umidade do material acima de 15% deve ser evita, pois influencia negativamente na interação entre as partículas da serragem. Os resultados comprovam a influência do teor de umidade na recuperação elástica das partículas.

De acordo com a Figura 2.6, no acondicionamento A2 (20 ºC e 20% UR) os briquetes foram submetidos a um ambiente seco onde a umidade de equilíbrio deve ficar próximo à 5%. Esse equilíbrio pode ser comprovado pelo tratamento T1 (0%). Após o acondicionamento o teor de umidade dos briquetes foi de 4,77%. Para o tratamento T2 (5%) a condição inicial já era de equilíbrio (briquetes com 5% de umidade e umidade de equilíbrio igual a 5%). Os resultados mostram que não houve diferença estatística entre a expansão do T2-A2 (10,44%) e T2-A1 (10,48%). Comprovando que nessas condições a umidade do ar não influenciou na expansão dos briquetes. Observa-se que para os tratamentos T4 (15%) e T5 (20%) os valores de expansão foram negativos T4 (-1,10%) e T5 (3,0%), ou seja, houve uma contração dos briquetes. Essa contração ocorreu devido à perda de umidade dos briquetes para o meio, fazendo com que suas partículas se contraíssem, reduzindo o volume das amostras densificadas. O tratamento T3 (10%) apresentou uma expansão de 3,93%. Isso mostra que os briquetes sofreram uma contração mas não suficiente para superar a expansão natural apresentada em A1 (10,57%).

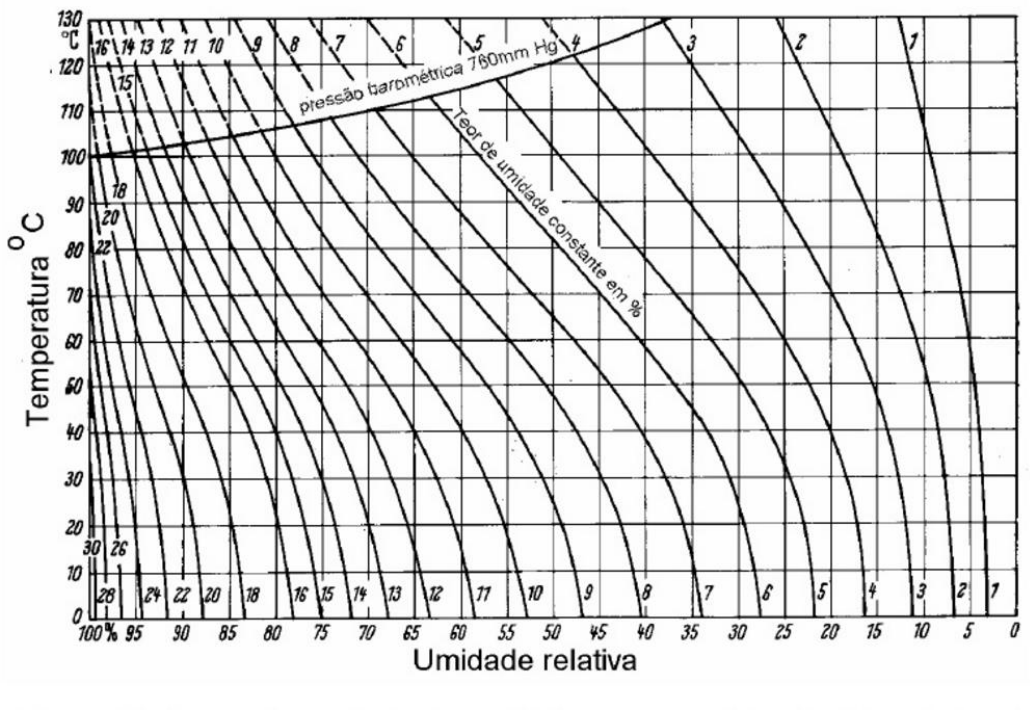


Figura 2.6 – Curvas de umidade de equilíbrio da madeira em relação à temperatura e à umidade relativa do ar.

Como esperado, os maiores valores de expansão volumétrica foram obtidos nas amostras submetidas ao acondicionamento A3 com umidade de equilíbrio próximo à 20%. O tratamento T5 (20%) comprova essa condição de equilíbrio. O teor de umidade final dos briquetes foi de 19,15%. Nesse acondicionamento a umidade do ar não deve interferi na expansão dos briquetes do T5. Isso pode ser comprovado observando-se que não houve diferença estatística entre a expansão natural obtida no acondicionamento A1 (17,37%) e a expansão na condição A3 (17,14%). A expansão observada neste acondicionamento está associada à absorção de umidade da serragem de eucalipto densificada. Ao absorver água as partículas da serragem incham, diminuindo o contato entre elas, fazendo com que a serragem densificada sofra expansão. É importante ressaltar que a expansão volumétrica após a compactação pode influenciar negativamente na densidade e resistência mecânica do produto densificado.

Densidade aparente

A Figura 2.7 apresenta a densidade aparente média das amostras de serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade após a compactação e após os diferentes acondicionamentos.

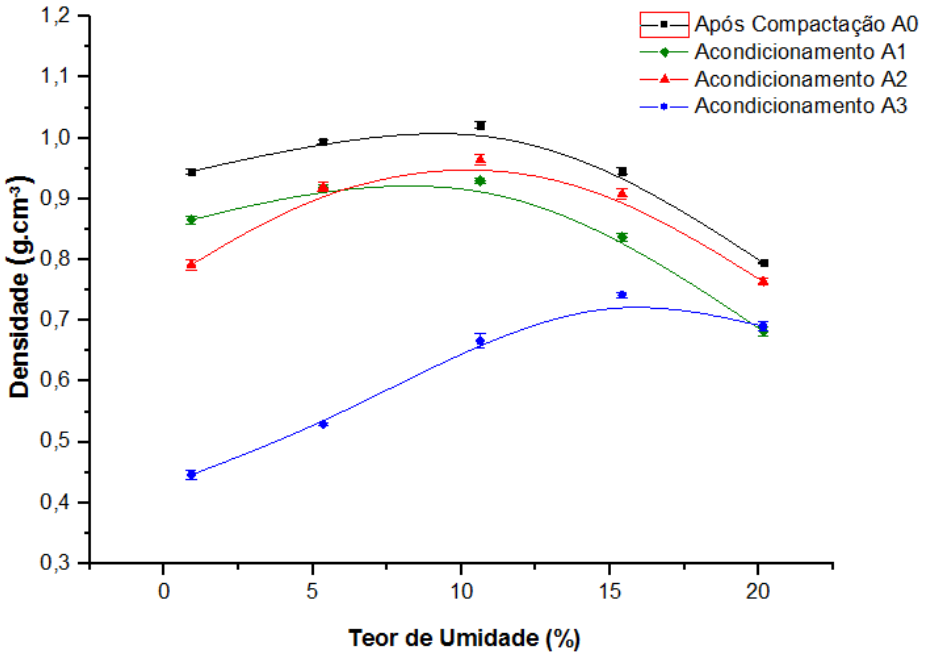


Figura 2.7 – Densidade aparente da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

De acordo com os resultados apresentados, a serragem densificada com 10% de TU apresentou a maior densidade aparente logo após a compactação (A0) (1,021 g.cm^{-3}), seguido da serragem densificada com 5% de TU, que apresentou densidade média de 0,994 g.cm^{-3}. Este resultado indica que a quantidade de água na serragem de eucalipto para estes tratamentos favoreceu a interação entre as partículas do material. Por outro lado, a serragem densificada com 20% de TU apresentou a menor densidade aparente entre os tratamentos analisados (0,795 g.cm^{-3}). A baixa densidade encontrada para este tratamento ocorreu, provavelmente, devido ao

excesso de água na serragem de eucalipto ter prejudicado as interações entre as partículas do material. As amostras da serragem densificada com 0% e 15% de TU apresentaram densidade aparente média estatisticamente iguais (0,945 $g.cm^{-3}$) porém, menores que a densidade dos briquetes com 5% e 10%. Isso mostra que tanto a falta quanto o excesso de água interferem negativamente no processo de compactação. Existe uma faixa para o teor de umidade que favorece a formação dos briquetes. Considerando apenas a densidade aparente dos briquetes, o teor de umidade ideal para uma boa compactação deve estar entre 5% e 10%. Segundo Grover e Mishra (1996), a água atua como um lubrificante e um agente de ligação, aumentando a área de contato e as interações entre as partículas, favorecendo o processo de adesão.

De maneira geral os acondicionamentos influenciaram negativamente nos resultados da densidade aparente da serragem densificada. Lembrando que as condições A2 (20% UR) e A3 (90% UR) podem ser consideradas extremas. No acondicionamento A1 o comportamento pode ser explicado pela expansão natural dos briquetes logo após o relaxamento da força de compressão. Esse relaxamento resultou numa expansão volumétrica de 9,32% (T1) à 17,37% (T5) e, consequentemente, houve a diminuição da densidade. Este comportamento também foi observado por Yamaji et al. (2013) na densificação do bagaço de cana de açúcar e do capim elefante.

Ensaio mecânico de tração por compressão diametral

A Figura 2.8 mostra o limite de resistência à tração por compressão das amostras de serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade após a compactação e após os diferentes acondicionamentos.

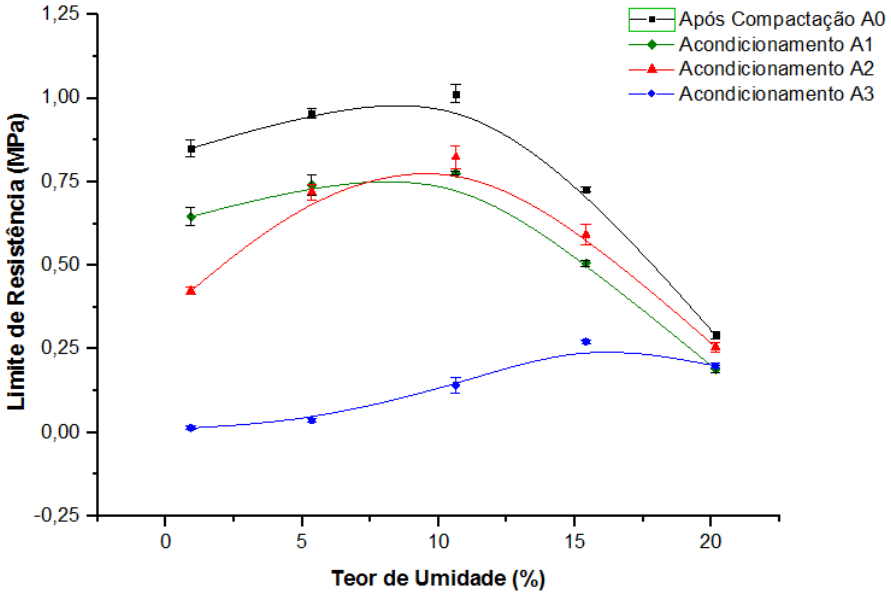


Figura 2.8 – Limite de resistência à tração por compressão da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

Pode-se observar na Figura 2.8, que após a compactação a serragem densificada com 10% de TU apresentou o maior limite de resistência entre os tratamentos analisados (1.014 MPa), seguido da serragem densificada com 5% de TU, que apresentou limite de resistência de 0.956 MPa. O menor valor obtido entre os tratamentos após a compactação foi para a serragem densificada com 20 % de TU (0,292 MPa). Isso mostra que o excesso de água exerce maior influência no processo de compactação do que a sua ausência. A serragem densificada com 0 e 15% de TU apresentaram limite de resistência intermediários comparados aos outros tratamentos,

0.850 e 0.728 MPa, respectivamente. Os resultados comprovam a importância do teor de umidade na formação dos briquetes. Entretanto, outro fator que deve ser considerado é o ambiente onde o produto será armazenado. Como exemplo pode ser citado o tratamento T3 (10%) que apresentou a maior resistência na compactação, entretanto, no acondicionamento A3 (90% UR) a maior resistência foi observada para briquetes do tratamento T4 (15%).

A Figura 2.9 apresenta o módulo de elasticidade das amostras de serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade após a compactação e após os diferentes acondicionamentos.

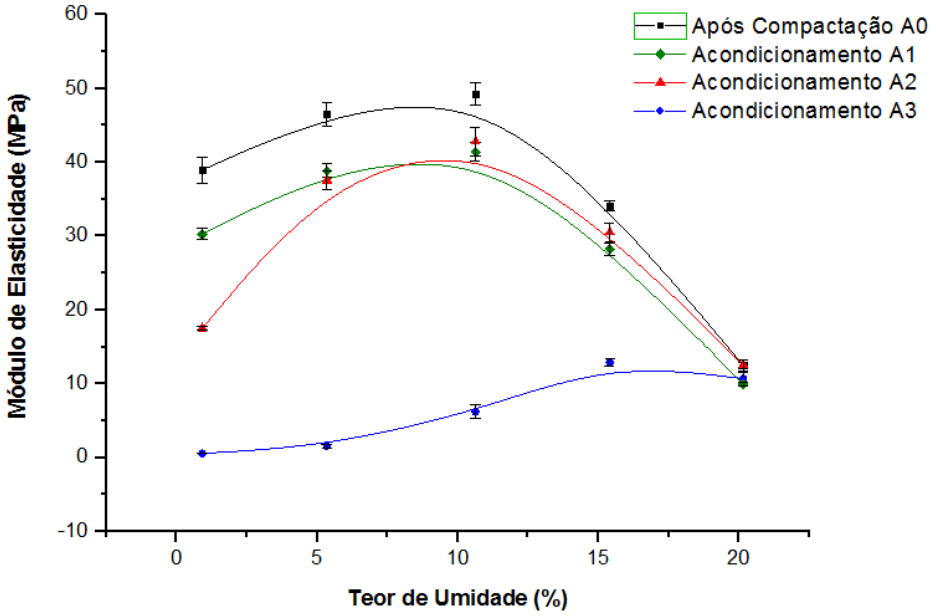


Figura 2.9 – Módulo de elasticidade da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

As curvas do módulo de elasticidade das amostras de serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade após a compactação e após os diferentes acondicionamentos observadas na Figura 2.8 são semelhantes às curvas do limite de resistência à compressão das amostras.

Análise termogravimétrica

A Figura 2.10 representa a curva obtida por TGA no método AutoStepwise de dessorção da água na serragem de eucalipto.

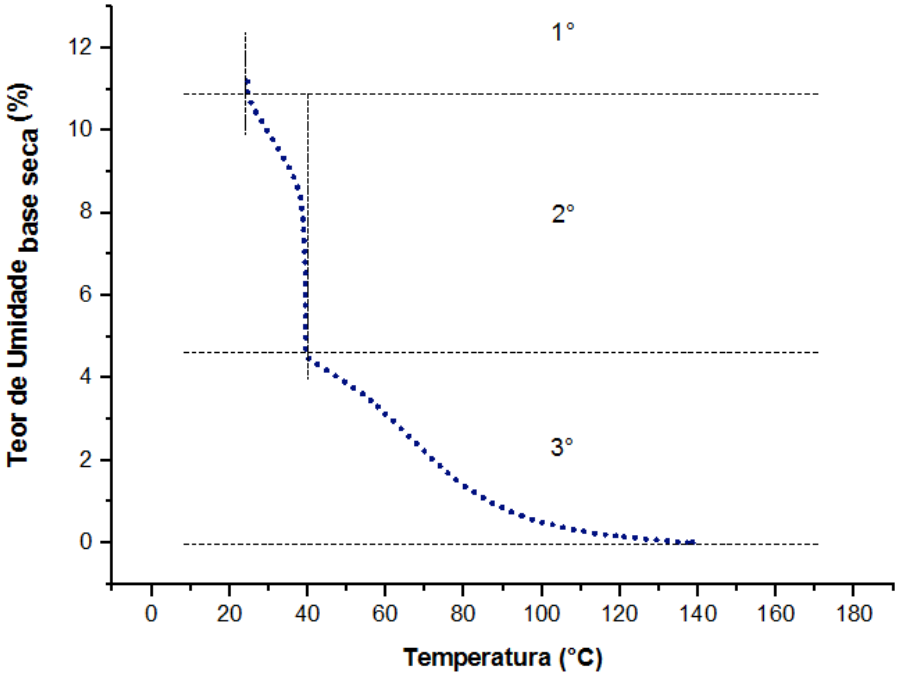


Figura 2.10 – TGA autostepwise serragem de eucalipto.

Três estágios diferentes podem ser observados na curva de perda de massa das amostras. A classificação da água dessorvida em cada estágio foi realizada de acordo com Nakamura et al. (1981); Berthold et al. (1996) e Kramer (2015), em água livre, água ligada congelável e água ligada não congelável.

O primeiro estágio, com isoterma em aproximadamente 25 °C, pode ser atribuído a dessorção da água livre da serragem, ocorrendo até aproximadamente 11 % de TU do material. Este tipo de água está fracamente ligada ao material, sendo encontrada nos espaços vazios das células, lumens e vasos, presa por capilaridade (NAKAMURA et al., 1981; BERTHOLD et al., 1996).

O segundo e terceiro estágio são de água ligada não congelável, sendo que o segundo estágio corresponde a água mais fracamente ligada e o terceiro a uma água mais fortemente ligada. A isoterma em aproximadamente 40 °C, pode ser atribuído a dessorção da água ligada não-congelável, ocorrendo até aproximadamente 5 % de TU do material. A água ligada congelável do segundo estágio são camadas de água não tão fortemente associadas a superfície das células das fibras da madeira, formando ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas dos seus constituintes (NAKAMURA et al., 1981; BERTHOLD et al. 1996).

O terceiro estágio, com perda de massa entre 40 °C e 150 °C, pode ser atribuído a dessorção da água ligada não congelável fortemente associada à superfície da serragem da madeira, ocorrendo lentamente a perda de massa sob taxa de aquecimento constante até aproximadamente 0 % de TU do material. Este tipo de água está fortemente associada aos constituintes da madeira por ligação de hidrogênio com seus grupos hidroxilas (NAKAMURA et al., 1981; BERTHOLD et al., 1996; KRAMER, 2015).

Podemos associar a faixa da quantidade de água encontrada no segundo estágio (água ligada congelável) com a faixa da quantidade de água ideal para a densificação da serragem de eucalipto. As camadas de água encontradas nesta faixa, participam do processo de adesão, favorecendo a formação de ligações hidrogênio entre as partículas do material durante a compactação, resultando em produtos mais densos e mais resistentes.

2.4 Conclusões

Os resultados da densidade aparente, expansão volumétrica e ensaio mecânico mostraram que o teor de umidade da serragem de eucalipto influenciou nas propriedades do produto densificados.

Entre os teores de umidade analisados neste trabalho, o ideal para a compactação da serragem de *Eucalyptus* sp. foi o de 10%, produzindo amostras densas e mecanicamente resistentes, em comparação aos outros tratamentos analisados.

Os diferentes acondicionamentos da serragem de eucalipto densificada com diferentes teores de umidade afetaram negativamente as propriedades do produto densificado devido a sua expansão volumétrica.

A serragem de eucalipto apresentou três tipos água no processo de dessorção por análise termogravimétrica em patamares de temperatura. A faixa do teor de umidade encontrada no tipo de água classificada como água não congelável pode ser relacionada a faixa do teor de umidade ideal para a densificação da serragem de eucalipto.

CAPÍTULO 3 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DENSIFICAÇÃO DA SERRAGEM DE MADEIRA

3.1 Objetivo

Analisar o efeito da temperatura do processo de compactação na densidade e na resistência mecânica da serragem de madeira densificada.

3.2 Materiais e Métodos

O material utilizado neste capítulo foi a serragem de *Eucalyptus* sp., coletada na forma de resíduo em uma madeireira no município de Sorocaba/SP, mesma matéria-prima utilizada no capítulo 2 desta Tese.

3.2.1 Preparação da serragem para a compactação

No processo de compactação em diferentes temperaturas, utilizou-se a fração de serragem que passou pela peneira de 40 mesh (abertura de 0,42 mm) e ficou retida na peneira de 60 mesh (abertura de 0,25 mm). A serragem selecionada foi seca em estufa (105 ± 2) °C até massa constante. A partir do material seco, a sua umidade foi ajustada para 10% (base seca), teor indicado para a compactação da serragem de eucalipto, de acordo com os resultados obtidos no capítulo 2 desta Tese. O ajuste do teor de umidade (TU) foi realizado pelo cálculo, usando a massa da serragem (base seca) e adição de água necessária. Após a adição da água, a serragem foi homogeneizada e acondicionada em sacos plásticos de polipropileno, durante 24

horas para completar a homogeneização. Após este período, a verificação do teor de umidade da serragem dos diferentes tratamentos foi realizada em uma balança determinadora de umidade, da marca A&D Company, modelo MX – 50.

3.2.2 Processo de compactação da serragem

O processo de compactação da serragem foi realizado em uma prensa hidráulica com acionamento manual e placas de aquecimento com controle de temperatura da marca MARCONI, modelo MA 098, com capacidade de 15 toneladas. As amostras foram compactadas em um molde cilíndrico de aço inoxidável, com diâmetro interno de 35 mm, com auxílio de um pistão e um fundo móvel para a extração da amostra após a compactação Figura 2.1, capítulo 2, página 41.

Com o objetivo de avaliar o efeito da temperatura do processo de compactação na formação e nas propriedades mecânicas do produto densificado, a serragem de eucalipto foi compactada em diferentes temperaturas, de 30 à 180 °C, em intervalos de 10 °C, resultando em 16 tratamentos, como apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Tratamentos e temperaturas utilizadas no processo de compactação da serragem de eucalipto.

Tratamento	*Temperatura (°C)*
T1	30
T2	40
T3	50
T4	60
T5	70
T6	80
T7	90
T8	100
T9	110
T10	120
T11	130
T12	140
T13	150
T14	160
T15	170
T16	180

A compactação foi realizada pelo pré-aquecimento do molde na prensa hidráulica (Figura 3.1). Utilizou-se 10 gramas de serragem na produção de cada amostra. A pressão utilizada no processo de compactação do material foi de 208 MPa, com tempo de aplicação da pressão máxima de 3 minutos. Foram produzidas 5 amostras para cada tratamento.

Figura 3.1 – Prensa hidráulica com placas de aquecimento e controle de temperatura utilizada na densificação da serragem de eucalipto.

3.2.3 Caracterização da serragem densificada em diferentes temperaturas

Densidade aparente

A densidade aparente da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas foi determinada logo após a sua compactação, onde cada amostra teve a sua massa determinada em balança analítica e suas dimensões determinadas por paquímetro digital. A densidade aparente foi calculada pela relação entre a massa e volume de cada amostra, considerando o seu formato cilíndrico.

Ensaio mecânico de tração por compressão diametral

A resistência mecânica da serragem densificada em diferentes temperaturas foi determinada logo após a sua compactação através do ensaio de tração por compressão diametral das amostras, com base na norma NBR 7222. Este ensaio consiste em submeter o corpo de prova cilíndrico à cargas de compressão, onde a força de compressão produz uma tensão de tração perpendicular ao plano de carregamento. O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos, EMIC, com capacidade máxima de 300 kN, com uma célula de carga de 500 N, a uma velocidade de 3 mm/min. A carga foi aplicada no sentido transversal da amostra, perpendicular à pressão de compactação (Figura 2.3, capítulo 2, página 46). A resistência à tração por compressão diametral foi calculada pela Equação (3.1), onde *F* é carga máxima suportada pelo corpo de prova, *d* é o diâmetro do corpo de prova e *l* é o comprimento do corpo de prova.

$$\sigma = \frac{2F}{\pi d \ell} \qquad \text{Equação (3.1)}$$

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras da serragem densificada em diferentes temperaturas foram cortadas, secas em estufa e posteriormente metalizadas com uma fina camada de ouro por *sputtering*. A morfologia da superfície das amostras foi analisada no microscópio eletrônico de varredura modelo INSPECT F50 (FEI, Holanda), cuja fonte de elétrons é um canhão de emissão de campo (FEG, *Field emission gun*). Foi utilizada uma tensão de 5KV para evitar a degradação das amostras.

Microscopia ótica (MO)

A superfície da serragem densificada em diferentes temperaturas foram também observadas em um microscópio óptico, Olympus, modelo BX-60. As imagens da superfície das amostras foram capturadas com auxílio de uma câmera DP-71, Olympus, Japão, acoplada ao microscópio de luz, com aumento de 50x e 100x.

Espectrometria de massa de íons secundários por tempo de voo (ToF-SIMS)

A espectrometria de massa de íons secundários por tempo de voo (ToF-SIMS) é uma técnica de espectrometria de massa de alta resolução utilizada para caracterização química da superfície de amostras sólidas. A espectroscopia de massa de íons secundários (SIMS), consiste na análise de massa de partículas ionizadas que são emitidas quando uma superfície é bombardeada por íons primários. A interação do feixe de íons primários com a amostra resulta na emissão de íons secundários a partir da superfície do material. As partículas emitidas (íons secundárias) são detectadas e analisadas por um espectrômetro de massa por meio da medição do seu tempo de voo entre a superfície da amostra e o detector, fornecendo um espectro de massa da superfície do material (VICKERMAN & BRIGGS, 2013). As imagens geradas pelo ToF-SIMS são formadas pelos espectros de massa de cada ponto da superfície conforme o feixe de íons secundários faz a varredura da amostra. Essas imagens mostram a distribuição superficial do componente químico analisado.

A superfície das amostras da serragem de eucalipto densificadas a 30 e 180 °C, foram analisadas por ToF-SIMS, em um espectrômetro TRIFT III (ULVAC-PHI, Japão), no Laboratório de Química da Madeira da Universidade de Nagoya, Japão.

Os espectros de íons positivos e negativos foram obtidos utilizando um feixe de íons primários de ouro A^+ a 22 keV, em três diferentes pontos da superfície de cada amostra com uma dimensão de varredura de 100 µm x 100 µm.

A distribuição da hemiceluloses e da lignina na superfície da serragem densificada foi determinada pelo ToF-SIMS a partir dos espectros de massa característicos de cada uma: m/z 115 e 133 de xilana; m/z 137 e 151 de guaiacil; m/z 167 e 181 de siringil.

.

Análise estatística

Os resultados de densidade aparente, limite de resistência à tração por compressão e módulo de elasticidade foram submetidos à análise estatística por meio de análise de variância (ANOVA). Quando estabelecida diferenças significativas, foi aplicada a comparação de médias por meio do teste de Tukey. Todos os testes foram realizados no software estatístico R, a um nível de 5% de significância.

3.3 Resultados e Discussões

As amostras produzidas pela compactação da serragem de eucalipto tiveram boa formação em todas as temperaturas utilizadas no processo. A Figura 3.2 apresenta as amostras da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas logo após a sua compactação.

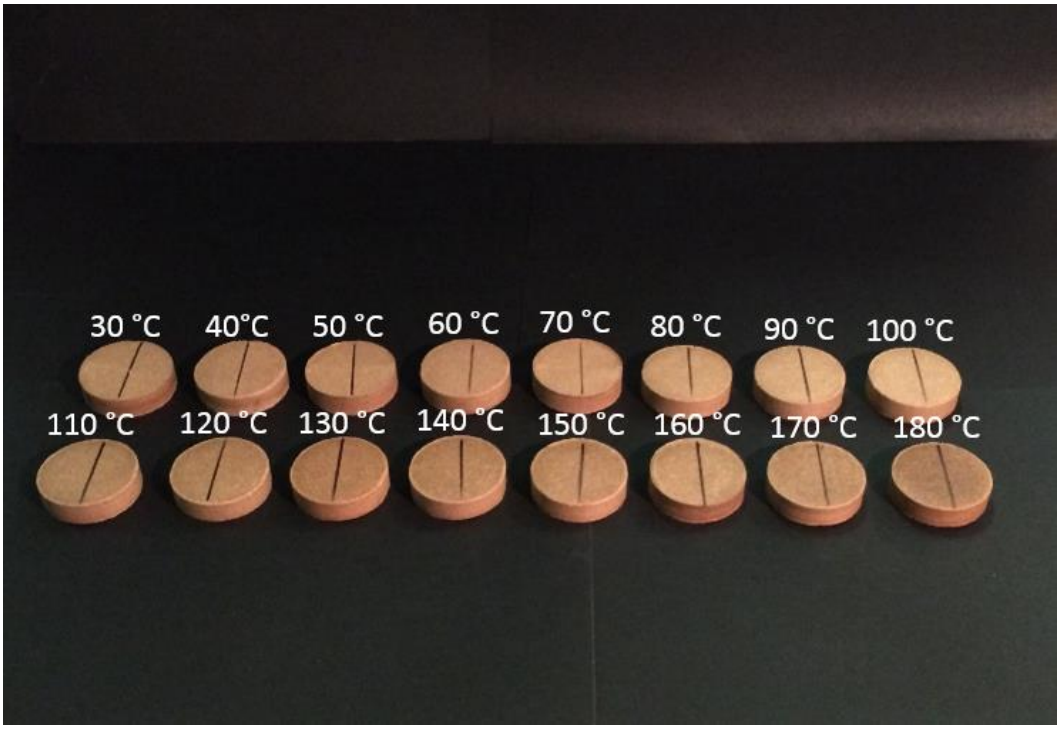


Figura 3.2 – Amostras da serragem de eucalipto densificadas em diferentes temperaturas.

Pela análise visual das amostras da serragem de eucalipto densificadas em diferentes temperaturas logo após a sua caracterização (Figura 3.2), não foi possível ver diferenças entre elas.

3.3.1 Caracterização da serragem densificada em diferentes temperaturas

A Tabela 3.2 apresenta os resultados de densidade aparente, limite de resistência à tração por compressão diametral e módulo de elasticidade da serragem de eucalipto densificada para cada temperatura utilizada no processo de compactação.

Tabela 3.2 – Densidade aparente, limite de resistência e módulo de elasticidade da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

Tratamento	Temperatura (°C)	Densidade ($g.cm^{-3}$)	Limite de Resistência (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)
T1	30	1,066 a	1,44 a	93,28 a
T2	40	1,086 b	1,86 b	125,46 b
T3	50	1,096 b	2,13 c	148,88 c
T4	60	1,094 b	2,17 c	153,59 c
T5	70	1,098 bc	2,15 c	155,70 c
T6	80	1,096 b	2,34 d	162,76 cd
T7	90	1,096 b	2,48 de	172,34 d
T8	100	1,094 b	2,57 e	173,89 de
T9	110	1,096 b	2,94 f	187,34 ef
T10	120	1,096 b	3,18 g	192,88 fg
T11	130	1,096 b	3,24 g	206,12 gh
T12	140	1,096 b	3,55 h	218,32 h
T13	150	1,112 c	3,80 I	243,15 i
T14	160	1,132 d	4,03 j	252,72 i
T15	170	1,144 d	4,54 k	305,65 j
T16	180	1,146 d	5.07 l	318,57 j

Valores médios seguidos da mesma letra mostram que os tratamentos não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância.

Densidade aparente

A Figura 3.3 apresenta a densidade aparente média das amostras de serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

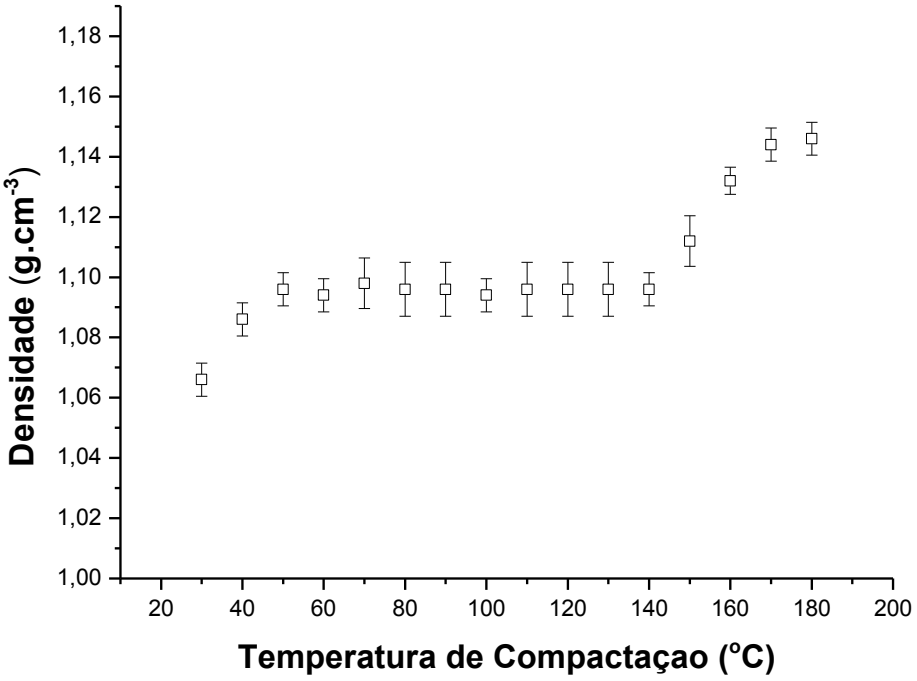


Figura 3.3 – Densidade aparente da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

Os valores de densidade aparente obtidos neste trabalho para a serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas, estão de acordo com os apresentados pela literatura com relação à compactação de diferentes materiais lignocelulósicos (PAULA, 2011; QUIRINO, 2012; SOUZA, 2014;). Segundo Souza (2014), altos valores de densidade aparente podem ser obtidos nos produtos formados pela compactação de materiais lignocelulósicos (acima de 1 $g.cm^{-3}$), em função de elevadas temperaturas e pressões utilizadas no processo de compactação.

O aumento da densidade da serragem de eucalipto densificada foi significativo a partir de 150 °C, atingindo seu valor máximo em 180 °C (1,146 $g.cm^{-3}$). A 180 °C (1,146 $g.cm^{-3}$), são aproximadamente 7,5 % mais densas que as produzidas a 30 °C (1,066 $g.cm^{-3}$). Entretanto, não houve diferença estatística para a densidade dos briquetes a partir de 160 °C.

É possível notar também que existem duas temperaturas que marcam um aumento de densidade, a primeira a 40 °C e outra a 140 °C. Entre 50 e 140°C a densidade permanece aproximadamente constante. Aparentemente dois mecanismos de densificação provocados pelo aumento da temperatura ocorrem. A 40 °C poderia ser o efeito da temperatura em conjunto com a umidade presente tem sobre as fibras de celulose, que podem ser amaciadas. O segundo poderia estar relacionado com a temperatura de transição vítrea da lignina.

Ensaio mecânico de tração por compressão diametral

A Figura 3.4 mostra o limite de resistência à tração por compressão das amostras de serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

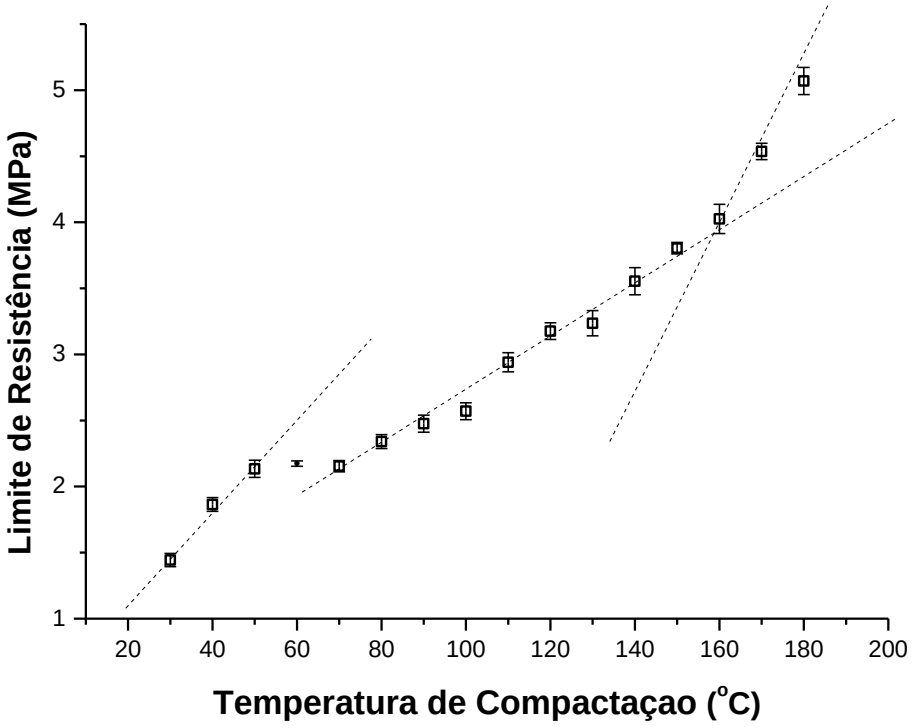


Figura 3.4 – Limite de resistência à tração por compressão da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

Como mostrado na Figura 3.4, a resistência mecânica da serragem densificada aumentou significativamente com o aumento da temperatura do processo de compactação. O aumento da temperatura de 30 °C para 180 °C resultou em um aumento de aproximadamente 250 % no limite de resistência à tração por compressão das amostras da serragem de eucalipto densificada. O efeito da temperatura é provavelmente devido a sua ação sobre a lignina da serragem de eucalipto, que age como um aglutinante natural, formando pontes sólidas entre as partículas do material, aumentando a resistência mecânica do produto densificado (KALIYAN; MOREY,2010).

É interessante notar que o comportamento mecânico é bastante distinto da densidade, pois o limite de resistência aumenta quase que linearmente com a

temperatura e não apresenta um patamar entre 40 e 150°C como ocorre com a densidade. É notável também que após 40/50°C ocorre um maior aumento da resistência, coincidindo com o primeiro aumento observado na densidade com a temperatura de compactação. A partir de 160 °C não houve diferença estatística para a densidade. Contudo é possível observar uma tendência de aumento da resistência a partir de 150/160°C. Ou seja, até 150 ºC existe um efeito da compactação que acaba aumentando a densidade dos briquetes e resulta em maior resistência mecânica. Acima de 150 ºC a densidade dos briquetes permanece constante mas a resistência mecânica continua aumentando. Esse aumento na resistência pode estar correlacionado com a temperatura de transição vítrea da lignina. As linhas tracejadas incluídas no gráfico ajudam a distinguir, portanto três regimes, um primeiro abaixo de 50°C e um segundo entre 60 e 160°C. Esse resultado mostra, portanto, que embora não se observe um patamar como foi observado na variação da densidade o processo pode também ser dividido em três etapas sendo a primeira até aproximadamente 50°C, a segunda entre 50 e 150°C e a terceira acima de 160°C.

A Figura 3.5 apresenta o módulo de elasticidade das amostras de serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

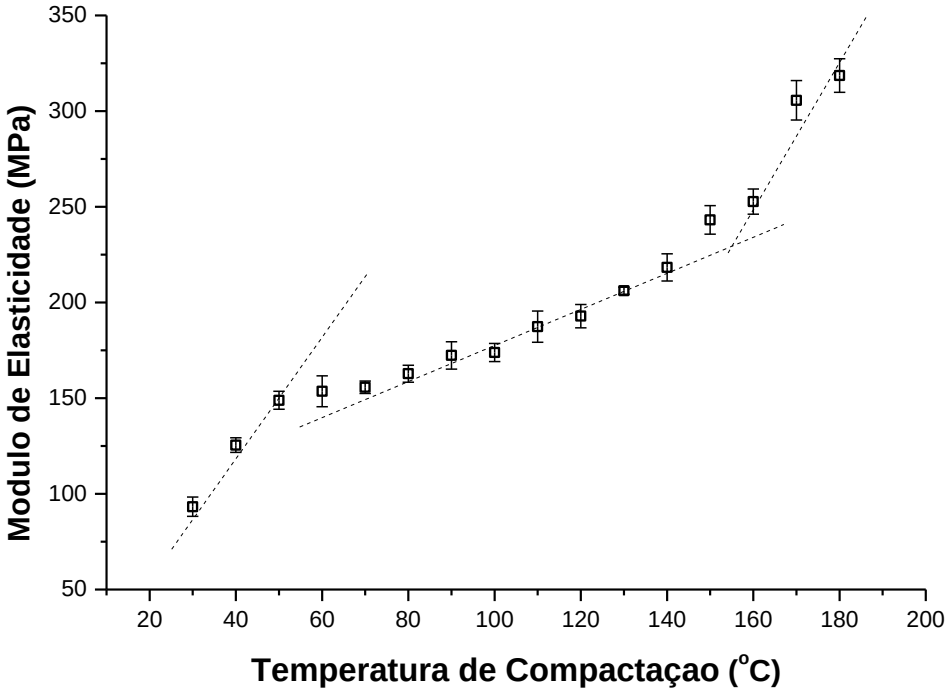
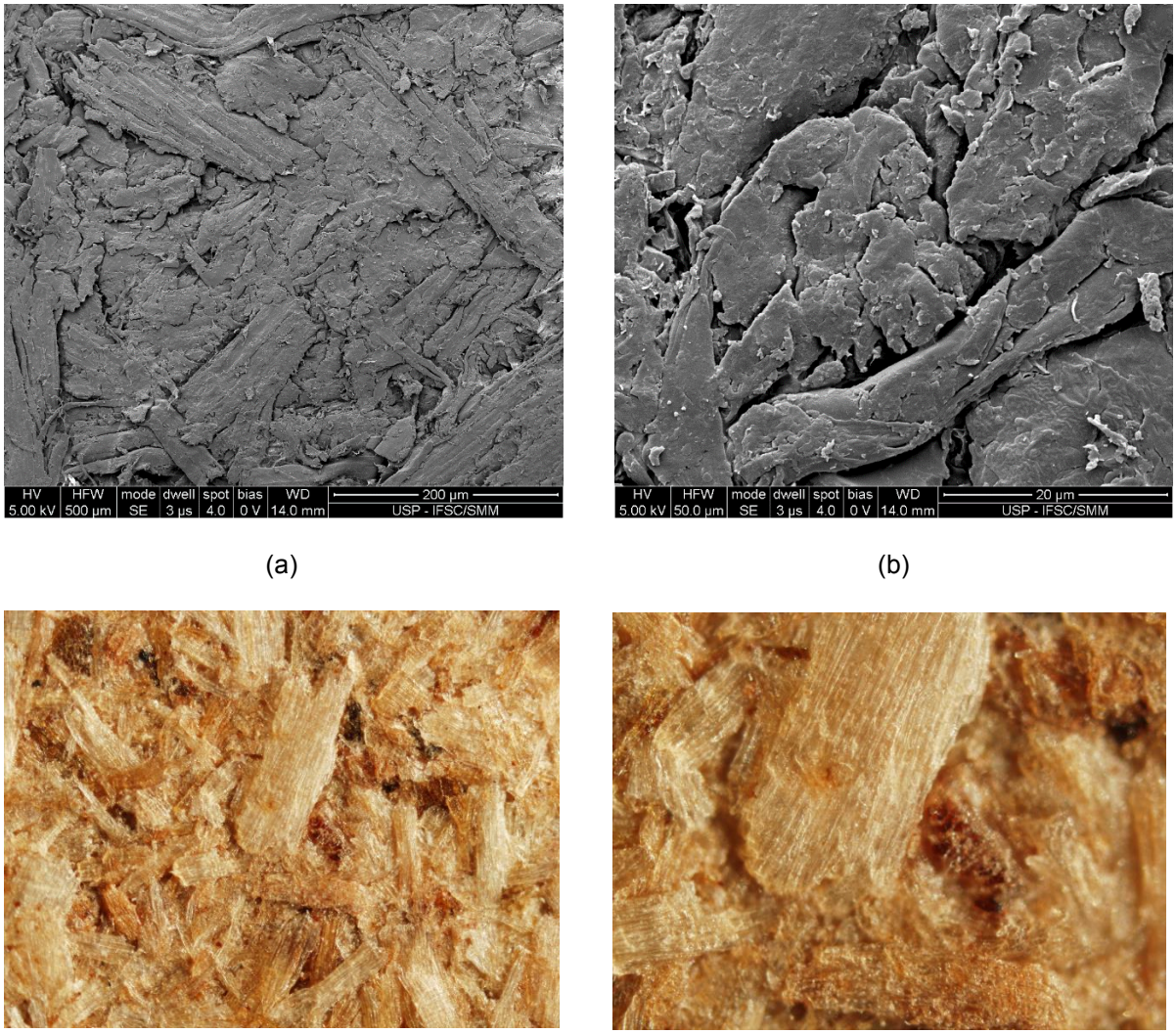


Figura 3.5 – Módulo de elasticidade da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas.

Na Figura 3.5 novamente observamos três regimes, sendo o primeiro até 50°C, o segundo entre 60 e 160°C e o terceiro acima de 160°C. Esses resultados mostram claramente que existem três regimes para o processo de densificação em função da temperatura, sendo um de baixa temperatura até ~ 50°C, um em temperatura intermediária entre 50 e 160°C e um em alta temperatura acima de 160°C.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Óptica

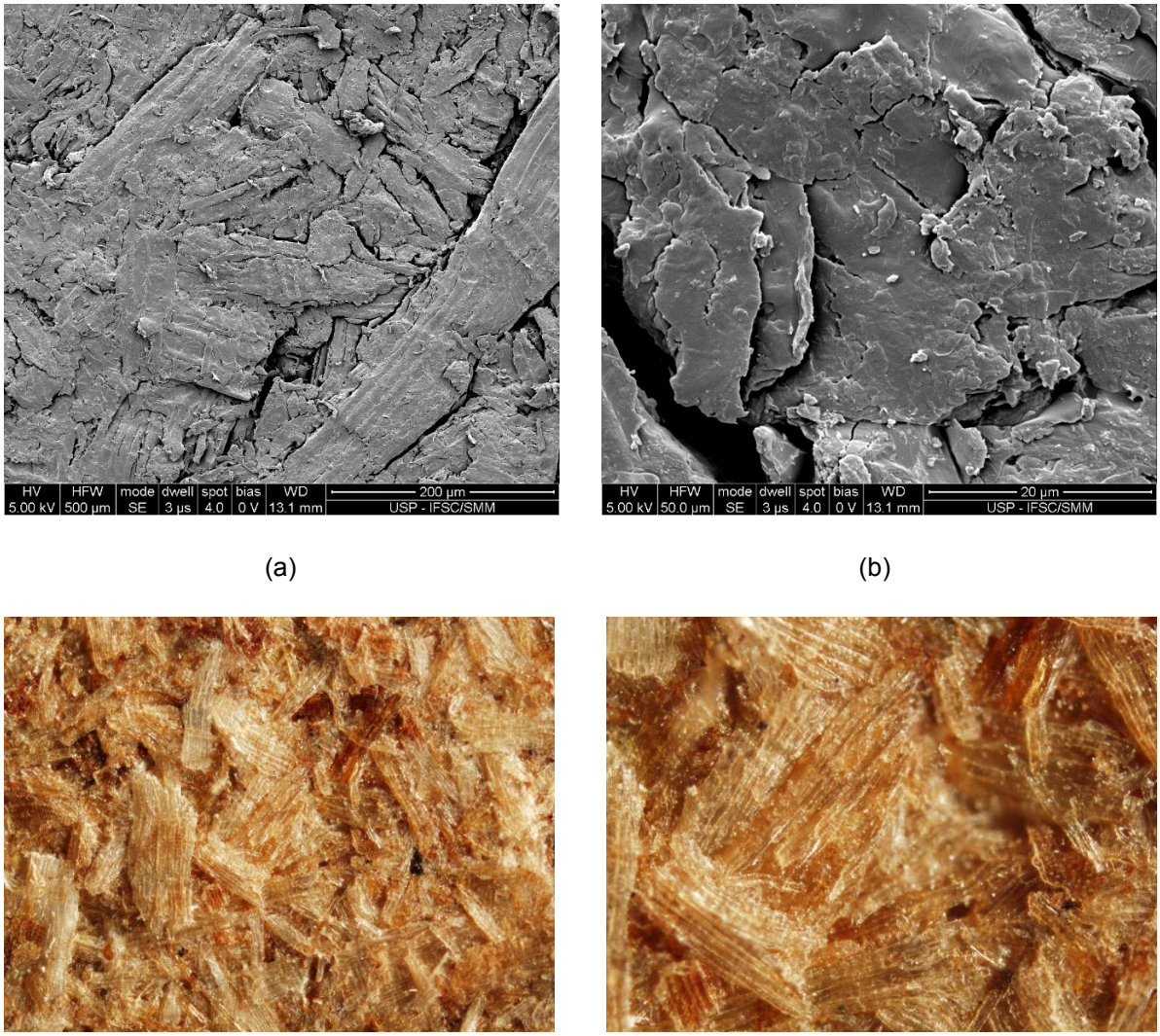
As Figuras Figura 3.6 - Figura 3.10 mostram as micrografias das amostras da serragem de eucalipto densificadas em diferentes temperaturas obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Óptica (MO).



(a) (b)

(c) (d)

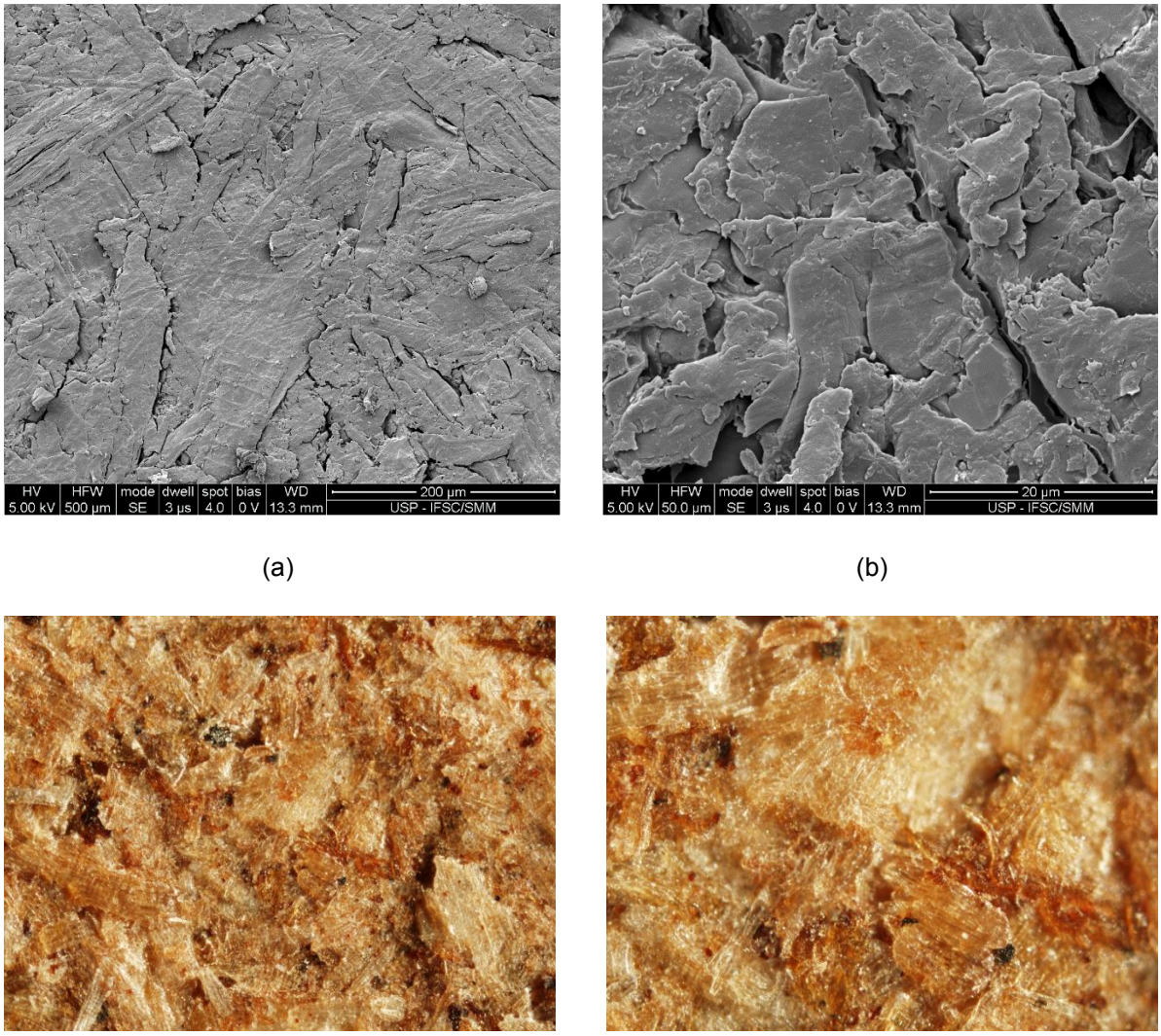
Figura 3.6 – Imagens da superfície da serragem de eucalipto densificada a 30°C. (a) e (b) por Microscopia eletrônica de varredura; (c) e (d) por Microscopia óptica com ampliação de 50 e 100x.



(a) (b)

(c) (d)

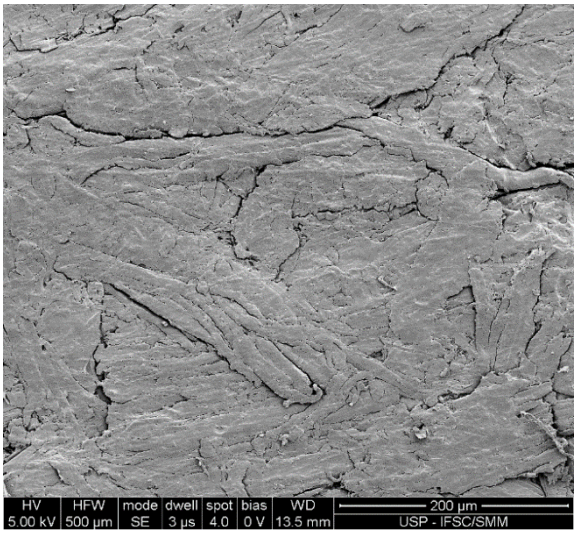
Figura 3.7 – Imagens da superfície da serragem de eucalipto densificada a 70°C. (a) e (b) por Microscopia eletrônica de varredura; (c) e (d) por Microscopia óptica com ampliação de 50 e 100x.



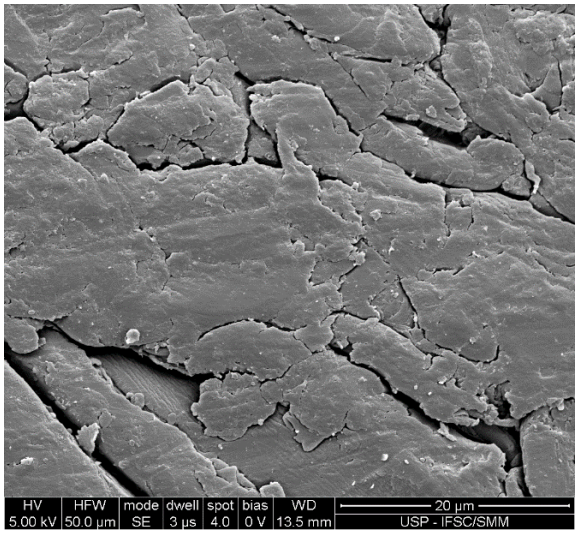
(a) (b)

(c) (d)

Figura 3 8 – Imagens da superfície da serragem de eucalipto densificada a 100°C. (a) e (b) por Microscopia eletrônica de varredura; (c) e (d) por Microscopia óptica com ampliação de 50 e 100x.



(a)

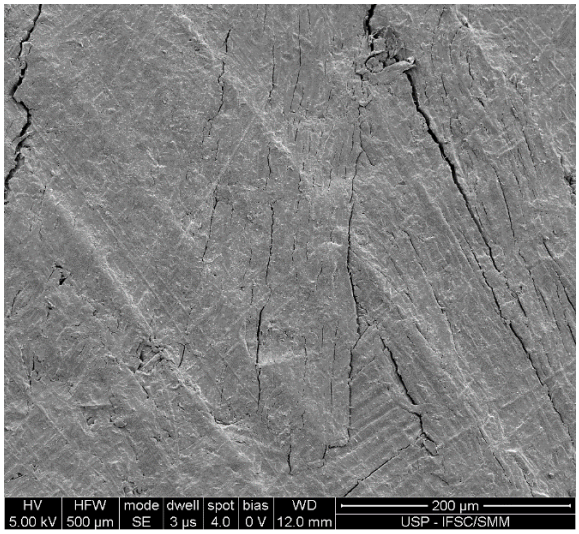


(b)

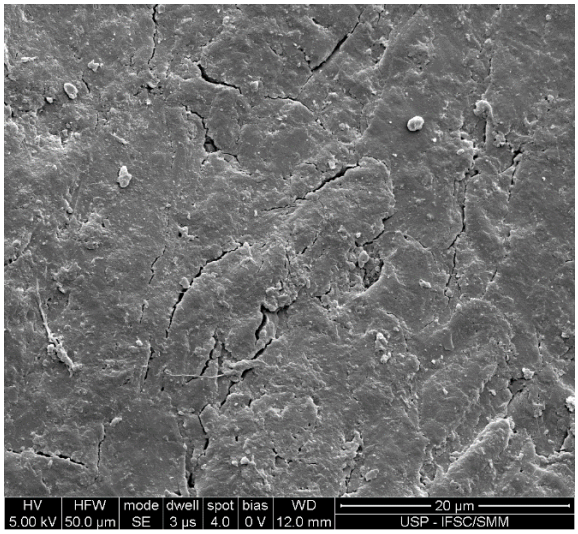
(c)

(d)

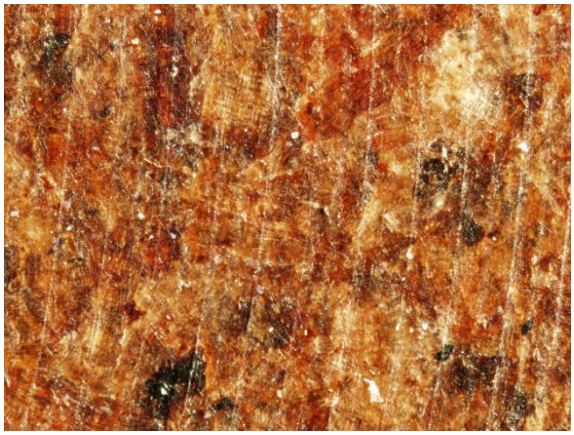
Figura 3.9 – Imagens da superfície da serragem de eucalipto densificada a 140°C. (a) e (b) por Microscopia eletrônica de varredura; (c) e (d) por Microscopia óptica com ampliação de 50 e 100x.



(a)



(b)



(c)

(d)

Figura 3.10 – Imagens da superfície da serragem de eucalipto densificada a 180°C. (a) e (b) por Microscopia eletrônica de varredura; (c) e (d) por Microscopia óptica com ampliação de 50 e 100x.

Comparando as imagens das superfícies das amostras da serragem de eucalipto densificada em diferentes temperaturas obtidas pelo MEV e MO, diferenças significativas podem ser observadas principalmente entre as amostras densificadas a 30 °C (Figura 3.6) e a 180 °C (Figura 3.10). As imagens da superfície da serragem densificada em baixas temperaturas mostram um grande número de vazios, indicando uma fraca adesão entre as partículas adjacentes. Segundo Kaliyan e Morey (2010), estes vazios podem reduzir a resistência mecânica e a densidade da biomassa densificada, como verificado nos resultados do ensaio mecânico (Figura 3.3 e Figura 3.4). Estes vazios entre as partículas da serragem de eucalipto diminui com o aumento da temperatura do processo de compactação.

As imagens das amostras densificadas a 140 e 180 °C (Figura 3.9 e Figura 3.10), apresentam superfícies mais uniformes e planas, diminuindo os espaços entre as partículas. Isto indica que a temperatura utilizada no processo de compactação atingiu a temperatura de transição vítrea dos constituintes da serragem de eucalipto (hemiceluloses e lignina), dando mobilidade suficiente para fluírem nos vazios e na superfície, agindo como um ligante natural, formando pontes sólidas entre as partículas adjacentes. De acordo com Pietsch (2002), pontes sólidas são formadas pela difusão de moléculas de uma partícula para outra nos pontos de contato, devido a ação de alta pressão e temperatura. As pontes sólidas formadas entre as partículas aumentam a resistência mecânica do produto densificado (BIKA et al., 2005).

Espectrometria de massa de íons secundários por tempo de voo (ToF-SIMS)

A Tabela 3.3 mostra os resultados da intensidade relativa de sinais do espectro de massa de hemiceluloses (xilana) e lignina (siringil e guaiacil) para a serragem de eucalipto densificada, obtidos pelo ToF-SIMS.

Tabela 3.3 – Intensidades relativas de sinais do espectro de massa de xilanas e lignina obtidos pelo ToF-SIMS.

Temperatura de compactação	*Xilanas*		*Lignina (Siringil)*		*Lignina (Guaiacil)*	
	m/z 115	*m/z 133*	*m/z 167*	*m/z 181*	*m/z 137*	*m/z 151*
30 °C	0,0866	0,0623	0,0376	0,0337	0,0569	0,0372
180 °C	0,0904	0,0618	0,0777	0,0685	0,0798	0,0582

Os resultados mostram um aumento na intensidade relativa do sinal de lignina na superfície da serragem densificada com o aumento da temperatura. Este aumento pode ser atribuído à migração da lignina para a superfície durante o processo de compactação, devido ao efeito da temperatura e pressão utilizada.

A relação siringila/guaiacila (S/G) da lignina também aumentou com o aumento da temperatura do processo de compactação, o que significa um aumento na quantidade do grupo siringila na macromolécula presente na superfície do material. A intensidade relativa da unidade siringil aumentou aproximadamente 2 vezes comparando-se a superfície da serragem densificada a 30 °C e a 180 °C. Este resultado pode ser explicado pela menor estabilidade térmica do grupo siringil em comparação ao grupo guaiacil. A unidade siringil possui um grupo metoxila a mais do que a unidade guaiacil, tornando-se menos estável termicamente (VARHEGYI et al.,

1997; MÜLLER-HAGEDORN et al., 2003). A intensidade relativa de xilanas não apresentou grandes mudanças na superfície das amostras da serragem de eucalipto densificadas a 30 e 180 °C.

A distribuição dos componentes químicos da serragem de eucalipto densificada a 30 °C e 180 °C também foi avaliada pelo ToF-SIMS. A Figura 3.11 apresenta as imagens obtidas pelo ToF-SIMS de total de íons, xilana e lignina da superfície da serragem densificada a 30 e 180°C.

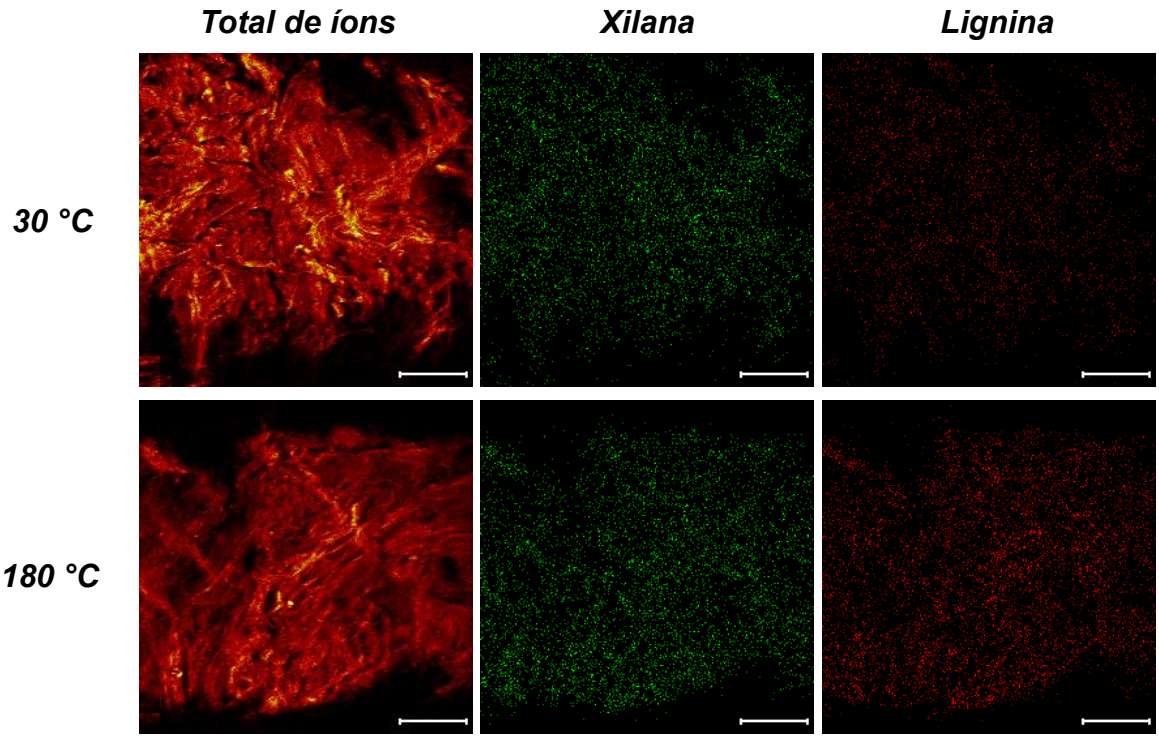


Figura 3.11 – Imagens no ToF-SIMS de total de íons, xilana e lignina da superfície da serragem de eucalipto densificada a 30 e 180°C.

3.4 Conclusões

Os resultados da densidade aparente e do ensaio mecânico mostraram que a temperatura do processo de compactação da serragem de eucalipto influenciou nas propriedades dos produtos densificados. A densidade e a resistência mecânica da serragem de eucalipto densificada aumentaram com o aumento da temperatura do processo de compactação. Observou-se que existem três estágios no processo de densificação, sendo um de baixa temperatura até 50°C, um em temperatura intermediária entre 50 e 160°C e um de elevada temperatura acima de 160°C.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica mostraram que a lignina agiu como um aglutinante natural, formando pontes sólidas entre as partículas da serragem de eucalipto em temperaturas superiores à 140°C.

Os resultados de espectrometria de massa de íons secundários por tempo de voo indicaram um aumento da intensidade relativa do sinal de lignina na superfície da serragem de eucalipto densificada a 180 °C, confirmando a presença da lignina nas pontes sólidas formadas.

CAPÍTULO 4 – INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA SERRAGEM DE MADEIRA NA TRANSIÇÃO VÍTREA DO PRODUTO DENSIFICADO

4.1 Objetivo

Analisar o efeito dos constituintes químicos da serragem de madeira nas propriedades do produto densificado e a sua influência na transição vítrea do material.

4.2 Materiais e Métodos

O material utilizado neste capítulo foi a serragem de *Eucalyptus* sp., coletada na forma de resíduo em uma madeireira no município de Sorocaba/SP, o mesmo utilizado no capítulo 2 e 3 desta tese.

4.2.1 Preparação da serragem para a caracterização química

A preparação das amostras da serragem de eucalipto para análise química foi realizada de acordo com a norma TAPPI T 257. A serragem foi moída em um micro moinho de facas tipo Willey e classificada em peneiras granulométricas com o auxílio de um agitador orbital com sistema de agitação mecânico, da marca Marconi, modelo MA 750. Para a caracterização química, foi separada a fração que passou pela peneira de 40 mesh (abertura de 0,42 mm) e ficou retida na peneira de 60 mesh (abertura de 0,25 mm). O material selecionado foi seco em estufa a 105 °C, até massa constante.

4.2.2 Caracterização química da serragem de eucalipto

Teor de extrativos

A determinação dos extrativos e a preparação das amostras para análise química foi realizada de acordo com a norma TAPPI T 204 cm-97 e TAPPI T 264 cm-97. Aproximadamente 1,000 g de serragem de eucalipto seca foram colocadas em envelopes de papel filtro e transferidos para extratores tipo Soxhlet. A remoção dos extrativos foi realizada em 3 etapas. Na primeira etapa, foi realizada a extração em ciclohexano/etanol 2:1 (v/v), durante 8 horas. Em seguida, foi realizada a extração em etanol 95%, durante 4 horas. Após este período, foi realizada a extração em água quente (80 °C), durante 2 horas. Após as etapas de extração as amostras foram secas em estufa a 105 °C, até massa constante e suas massas determinadas em balança analítica. O conteúdo de extrativos foi determinado pela diferença em massa do material seco antes e após o processo de extração. O teor de extrativos foi calculado segundo a Equação 4.1.

$$\%\mathrm{Ext} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} X\ 100 \qquad \text{Equação (4.1)}$$

Onde:

$\%\mathrm{Ext}$ = teor de extrativos (%)

m_1 = massa da serragem seca antes da extração (g)

m_2 = massa da serragem seca após a extração (g)

Teor de lignina Klason insolúvel

O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com a norma TAPPI T 222 om-98. Aproximadamente 1,000 g do material seco e livre de extrativos foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL e submetido a hidrólise com 15 mL de H_2SO_4 72% sob agitação magnética durante 2 horas. Após este período, a solução foi transferida para um balão de refluxo de 1000 mL, utilizando 560 mL de água destilada para a lavagem do erlenmeyer e diluição da solução ácida para 3%, permanecendo em refluxo a 100 °C por 4 horas. Após o período de refluxo e resfriamento da solução, a lignina insolúvel foi filtrada em um funil de Buchner. A lignina retida no funil, foi seca em estufa a 105 °C, até massa constante e sua massa determinada em balança analítica. O teor de lignina Klason insolúvel foi determinado de acordo com a Equação 4.2.

$$\%\mathrm{Lig} = \frac{m_1}{m_2}\ X\ 100 \qquad \text{Equação (4.2)}$$

Onde:

$\%\mathrm{Lig}$ = teor de lignina Klason insolúvel (%)

m_1 = massa de lignina Klason insolúvel seca (g)

m_2 = massa inicial da serragem seca (g)

O teor de lignina Klason insolúvel calculado pela Equação 4.2 é referente a massa da serragem seca e livre de extrativos. Neste caso, é necessário realizar a correção do valor obtido, encontrando o teor real de lignina presente na serragem de acordo com a Equação 4.3.

$$\%Lig_{corrigido} = \frac{\%Holo\ X\ (100 - \%Ext)}{100}$$ Equação (4.3)

Onde:

$\%Lig_{corrigido}$ = teor corrigido de lignina Klason insolúvel (%)

$\%\mathrm{Lig}$ = teor de lignina Klason insolúvel (%)

$\%\mathrm{Ext}$ = teor de extrativos (%)

Teor de holocelulose

O teor de holocelulose da serragem de eucalipto foi determinado por hidrólise com clorito de sódio ($NaClO_2$) e ácido acético. Aproximadamente 3,000 g de serragem seca e livre de extrativos foram adicionadas em um erlenmeyer de 500 mL com 120 mL de água destilada. Ao erlenmeyer foram acrescentados 2,5 g de $NaClO_2$ e 1 mL de ácido acético. O conjunto foi tampado com um erlenmeyer de 25 mL e mantido em banho-maria a 70 °C, durante 1 hora, sob agitação magnética. A cada 1 hora, foram adicionados novamente as mesmas quantidades de $NaClO_2$ e ácido acético, mantendo a solução em banho-maria sob agitação magnética por mais 1 hora. Essa operação foi realizada por 4 vezes consecutivas. O erlenmeyer contendo o material extraído foi submetido a um banho de gelo por 15 minutos, em seguida, o material foi filtrado em funil de Buchner. O erlenmeyer e o material recolhido foi lavado com água destilada e acetona. O material retido no filtro foi seco em estufa a 105 °C, até massa constante e sua massa determinada em balança analítica. O teor de holocelulose foi determinado pela Equação 4.4.

$$\%\mathrm{Holo} = \frac{m_1}{m_2}\ X\ 100$$ Equação (4.4)

Onde:

$\%\mathrm{Holo}$ = teor de holocelulose (%)

m_1 = massa de holocelulose seca (g)

m_2 = massa inicial da serragem seca (g)

O teor obtido de holocelulose é referente a massa da serragem seca e livre de extrativos. Neste caso, é necessário realizar a correção do valor obtido, encontrando o teor real de holocelulose presente na serragem de acordo com a Equação 4.5

$$\%Holo_{corrigido} = \frac{\%Holo\ X\ (100 - \%Ext)}{100} \qquad \text{Equação (4.5)}$$

Onde:

$\%Holo_{corrigido}$ = teor corrigido de holocelulose (%)

$\%\mathrm{Holo}$ = teor de holocelulose (%)

$\%\mathrm{Ext}$ = teor de extrativos (%)

Teor de alfa-celulose

O teor de alfa-celulose foi determinada de acordo com a norma TAPPI T 203 cm-99. Aproximadamente 1,000 g de holocelulose seca foi adicionada em um almofariz com 15 mL de uma solução de NaOH a 17,5%. Após 2 minutos de contato entre a solução e a holocelulose, o material foi macerado por 8 minutos com o auxílio de um pistilo. Em seguida, foram adicionados 40 mL de água destilada ao almofariz e o conteúdo transferido para um funil de Buchner. A alfa-celulose retida no filtro foi lavada com água destilada, seca em estufa a 105 °C, até massa constante e sua

massa determinada em balança analítica. O teor de alfa-celulose foi determinado pela Equação 4.6.

$$\%\alpha_{\mathrm{Cel}} = \frac{m_1}{m_2}\ X\ 100 \qquad \text{Equação (4.6)}$$

Onde:

$\%\alpha_{\mathrm{Cel}}$ = teor de alfa-celulose (%)

m_1 = massa de alfa-celulose seca (g)

m_2 = massa inicial da holocelulose seca (g)

O teor de alfa-celulose corrigido foi calculado com base no teor de holocelulose corrigido de acordo com a Equação 4.7.

$$\%\alpha_{cel_{corrigido}} = \frac{\%Holo_{corrigido}\ X\ \%\alpha_{\mathrm{Cel}}}{100} \qquad \text{Equação (4.7)}$$

Onde:

$\%\alpha_{cel_{corrigido}}$ = teor corrigido de alfa-celulose (%)

$\%Holo_{corrigido}$ = teor corrigido de holocelulose (%)

$\%\alpha_{\mathrm{Cel}}$ = teor de alfa-celulose (%)

Teor de Hemiceluloses

O teor de hemiceluloses da serragem de eucalipto foi determinado a partir da diferença entre os teores corrigidos de holocelulose e alfa-celulose de acordo com a equação 4.8.

$$\%Hemi = \%Holo_{corrigido} - \%\alpha_{cel_{corrigido}}$$ Equação (4.8)

Onde:

$\%Hemi$ = teor de hemicelulose (%)

$\%Holo_{corrigido}$ = teor corrigido de holocelulose (%)

$\%\alpha_{cel_{corrigido}}$ = teor corrigido de alfa-celulose (%)

Teor de cinzas

O teor de cinzas da serragem de eucalipto foi determinado de acordo com a norma TAPPI T 211 om-12. Foram utilizados cadinhos de porcelana previamente calcinados em forno mufla a 525 °C. Aproximadamente 1,000 g da serragem seca foi colocada nos cadinhos que foram levados à mufla a 525 °C durante 4 horas. Após este período os cadinhos foram resfriados em dessecador e sua massa determinada em balança analítica. O teor de cinzas foi determinado segundo a Equação 4.9.

$$\%\mathrm{Cz} = \frac{m_1 - m_0}{\mathrm{m}} X\ 100$$ Equação (4.9)

Onde:

$\%\mathrm{Cz}$ = teor de cinzas (%)

m_0 = massa do cadinho (g)

m_1 = massa do cadinho com a serragem após queima (g)

m = massa da serragem seca antes da queima (g)

4.2.3 Pré-tratamento da serragem de eucalipto

Para avaliar o efeito da composição química da serragem de eucalipto na transição vítrea do produto densificado, o material foi submetido a diferentes pré-tratamentos.

Pré-tratamento 1: seguindo os procedimentos recomendados pela norma TAPPI T 264 cm-97, a remoção dos extrativos da serragem foi realizado em 3 etapas. Aproximadamente 1,000 g de serragem de eucalipto seca foram colocadas em envelopes de papel filtro e transferidos para extratores tipo Soxhlet. Na primeira etapa, foi realizada a extração em ciclohexano/etanol 2:1 (v/v), durante 8 horas. Em seguida, foi realizada a extração em etanol 95%, durante 4 horas. Após este período, finalizando a última etapa, foi realizada a extração em água quente (80 °C), durante 2 horas. Após as etapas de extração as amostras foram secas em estufa a 105 °C, até massa constante.

Pré-tratamento 2: após o pré-tratamento 1, parte da serragem livre de extrativos foi submetida a extração em solução de NaOH 1%, de acordo com a norma TAPPI T 212 om-02. Aproximadamente 1,0 g da serragem livre de extrativos foi adicionado em um béquer de 500 mL com 100 mL de solução de NaOH 1%. O béquer com a solução foi mantido em banho-maria a 80°C durante 1 hora, sob agitação mecânica. Após este período o material foi lavado e filtrado com água quente, solução de ácido acético 10% e novamente água quente. Em seguida, a serragem foi submetida a extração em água fervente (100 °C), durante 1 hora. Após as etapas de extração a serragem foi seca em estufa a 105 °C, até massa constante.

4.2.4 Caracterização da serragem de eucalipto após pré-tratamento

Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas da serragem de eucalipto após os diferentes pré-tratamentos foram realizadas em equipamento Perkin Elmer Pyris 1 TGA, com taxa de aquecimento de 5°C.min^{-1} partindo da temperatura ambiente até 800°C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min^{-1}. Foram utilizados aproximadamente 5 mg de amostra para cada análise.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar as variações na composição da serragem de eucalipto após os pré-tratamentos, o material foi analisado por espectroscopia de infravermelho. A análise foi realizada em um espectrofotômetro FTIR, da marca Nicolet, modelo IR 200. Foram utilizadas nas análises amostras secas da serragem de eucalipto sem tratamento e após o pré-tratamento. As amostras foram misturadas e maceradas com KBr, na proporção de 1:100. Pastilhas das misturas amostra/KBr foram produzidas por prensagem, e um molde adequado para o espectrofotômetro. Os espectros foram obtidos no modo de transmitância, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}, com 16 varreduras por amostra e resolução de 4 cm^{-1}.

4.2.5 Compactação da serragem de eucalipto após pré-tratamento

Para avaliar o efeito dos pré-tratamentos na transição vítrea da serragem de eucalipto densificada, foram produzidas amostras a partir da compactação do material para análise dinâmico-mecânica (DMA). A compactação da serragem submetida a diferentes pré-tratamentos foi realizada em uma prensa hidráulica com acionamento manual e placas de aquecimento com controle de temperatura da marca MARCONI, modelo MA 098, com capacidade de 15 toneladas. As amostras foram compactadas em um molde cilíndrico de aço inoxidável, com diâmetro interno de 35 mm, com auxílio de um pistão e um fundo móvel para a extração da amostra após a compactação (Figura 2.1, Capítulo 2, página 41). O processo foi realizado através do pré-aquecimento do molde na prensa hidráulica a 180 °C. Foram utilizadas 2,0 gramas de serragem na produção de cada amostra. A pressão utilizada no processo de compactação do material foi de 208 MPa, com tempo de aplicação da pressão máxima de 3 minutos. As amostras produzidas foram cortadas em formatos retangulares, com dimensões aproximadas de 25 x 10 x 2 mm e acondicionadas em câmara climática a 65 % UR e 20 °C, durante 1 semana antes dos ensaios.

4.2.6 Caracterização da serragem de eucalipto após pré-tratamento e densificada

Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas das amostras produzidas pela compactação da serragem de eucalipto submetida a diferentes pré-tratamentos foram realizadas no

equipamento DMA 8000 da Perkin Elmer, utilizando o modo *single cantilever* a uma frequência de 1 Hz com 15 µm de amplitude de deformação. As análises foram realizadas em intervalo de temperatura entre - 20 e 200 °C, com taxa de aquecimento de 5 $^{o}C.min^{-1}$.

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Caracterização química da serragem de eucalipto

Os resultados médios da caracterização química da serragem de eucalipto são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados da caracterização química da serragem de eucalipto.

Composição Química	*Resultados (%)*
Extrativos	6,17 ± 0,28
Lignina Klason insolúvel	25,13 ± 0,43
Holocelulose	66,45 ± 0,61
α-Celulose	42,33 ± 0,34
Hemicelulose	24,12 ± 0,23
Cinzas	0,42 ± 0,12

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4.1, o teor médio de extrativos totais da serragem de eucalipto foi de 6,17%. O valor encontrado está dentro da faixa de valores obtidos por Albino et al. (2012), que encontraram para *Eucalyptus grandis* valores entre 6,1% e 8,8%.

O teor de lignina Klason insolúvel encontrado para a serragem de eucalipto de 25,13% está próximo aos valores obtidos por Pires (2013), para *Eucalyptus* sp. e por

Segura (2012), para híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* com 6 anos de idade, 23,91% e 24,24%, respectivamente.

Conforme os resultados apresentados na Tabela 4.1, os teores de holocelulose, alfa celulose e hemicelulose obtidos para a serragem de eucalipto foram 66,45%, 42,33% e 24,21%, respectivamente. Estes valores estão próximos aos valores obtidos por Pires (2013), que encontrou valores médios de 63,21% para holocelulose, 41, 71% para celulose e 21,50% para hemicelulose de *Eucalyptus* sp.

O teor de holoceluloses encontrado neste trabalho encontra-se próximo dos valores reportados pela literatura. Santos et al. (2011), obtiveram um valor médio de 65% de holocelulose para diferentes clones de *Eucalyptus*. Andrade et al. (2011), encontraram um valor médio de holocelulose em *Eucalyptus urophylla* com 7 anos de idade de 66,60%. Já Silva et al. (2005), encontraram um valor médio de 70,61% de holocelulose em *Eucalyptus grandis* com 10 anos de idade.

O teor de alfa celulose obtido neste trabalho para a serragem de eucalipto está próximo ao valor encontrado por Gomide et al.(2005), com teor de alfa celulose de 43,90% para *Eucalyptus grandis* com 4 anos de idade. O teor de hemiceluloses obtido para a serragem de eucalipto está dentro dos valores encontrados por Trugilho et al. (2007) para diferentes clones de *Eucalyptus*, com variação de 14,76% a 25,81%.

O teor de cinzas encontrado para a serragem de eucalipto de 0,42%, está de acordo com o indicado por Fengel e Wegener (1984), que apresentam um teor de cinzas em torno de 0,5% para diferentes madeiras.

4.3.2 Caracterização da serragem de eucalipto após pré-tratamento

Análise termogravimétrica (TGA)

As Figuras Figura 4.1 e Figura 4.2 representam as curvas termogravimétricas (TGA/DTG) da serragem de eucalipto submetida a diferentes pré-tratamentos. As curvas TGA representam a perda de massa, em porcentagem, em função da temperatura, enquanto as curvas DTG correspondem à derivada primeira das curvas TGA e apresentam a variação da massa em relação ao tempo (dm/dt), em função da temperatura.

Podemos observar que as curvas de degradação térmica da serragem de eucalipto submetido a diferentes tratamentos foram semelhantes, apresentando pequenas diferenças nas temperaturas e nos picos de degradação (DTG), relacionados à hemiceluloses e celulose.

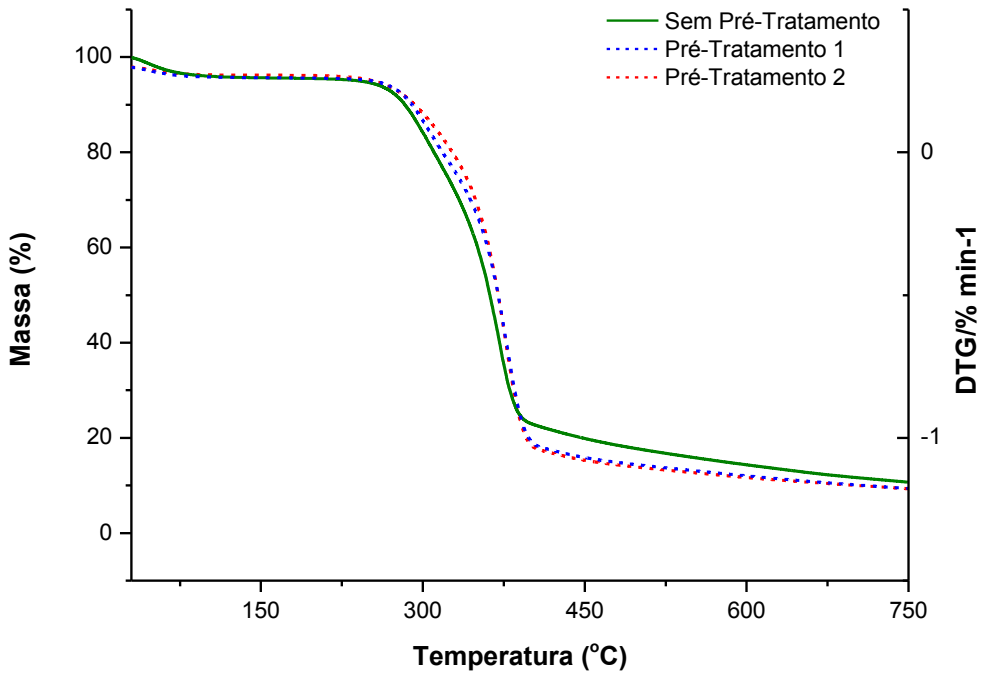


Figura 4.1 – Curvas TGA da serragem de eucalipto submetida a diferentes pré-tratamentos.

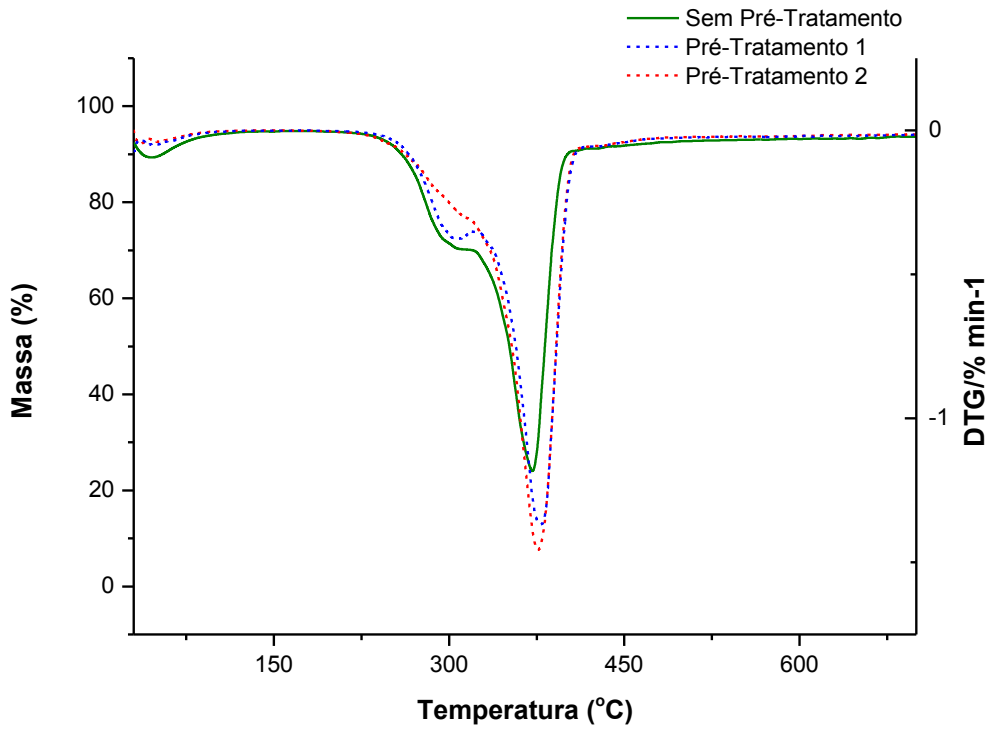


Figura 4.2 – Curvas DTG da serragem de eucalipto submetida a diferentes pré-tratamentos.

As curvas TGA/DTG apresentam quatro estágios de perda de massa. O primeiro estágio, que ocorrem em temperaturas inferiores a 100 °C, é atribuído à eliminação da água (umidade do material). O segundo estágio, que se inicia em aproximadamente 200 °C, corresponde à degradação térmica da hemicelulose, envolvendo reações de despolimerização e degradação das unidades glicosídicas (SHEN; GU; BRIDGWATER, 2010). Este estágio se estende até 330 °C, onde a massa da serragem é reduzida em, aproximadamente, 70% da sua massa inicial. O terceiro estágio, entre 330 °C e 400 °C, é atribuído, principalmente, à degradação térmica da celulose, pela clivagem de suas ligações glicosídicas e início da degradação térmica da lignina (KIM et al., 2006). Neste estágio a redução de massa é de, aproximadamente, 20% da massa inicial. O quarto estágio, a partir de 400 °C, corresponde a degradação térmica da lignina, onde a perda de massa se torna menor e a degradação procede de forma mais lenta, devido a estabilidade térmica da lignina,

o que a faz se apresentar, em uma forma de pico largo, provavelmente, devido a sua degradação térmica ocorrer em uma ampla faixa de temperatura (YANG et al., 2006).

As diferenças no comportamento térmico da serragem de eucalipto submetida a diferentes tratamentos podem ser visualizadas mais facilmente a partir das curvas DTG. O pico de degradação mais discreto observado em aproximadamente 300 °C, corresponde a taxa máxima de degradação térmica da hemiceluloses. Este pico é mais intenso para a serragem de eucalipto sem pré-tratamento, tornando-se mais evidente na serragem submetida ao pré-tratamento 1 e menos intenso na serragem submetida ao pré-tratamento 2. Estes resultados indicam que a extração realizada no pré-tratamento 2 removeu parte das hemiceluloses da serragem.

O pico de degradação de maior intensidade, observado em aproximadamente 370 °C, é referente a taxa máxima de degradação térmica da celulose. Estes picos apresentam maior intensidade para as amostras da serragem de eucalipto submetidas aos pré-tratamentos 1 e 2, em comparação ao da serragem sem pré-tratamento. Os pré-tratamentos 1 e 2 também provocaram um pequeno deslocamento na temperatura dos picos de degradação comparada a serragem sem pré-tratamento. Este deslocamento é devido à remoção dos extrativos e parte da hemiceluloses do material, aumentando o teor de celulose e lignina, componentes com maior estabilidade térmica.

Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os espectros de FTIR obtidos para a serragem de eucalipto submetido a diferentes pré-tratamentos.

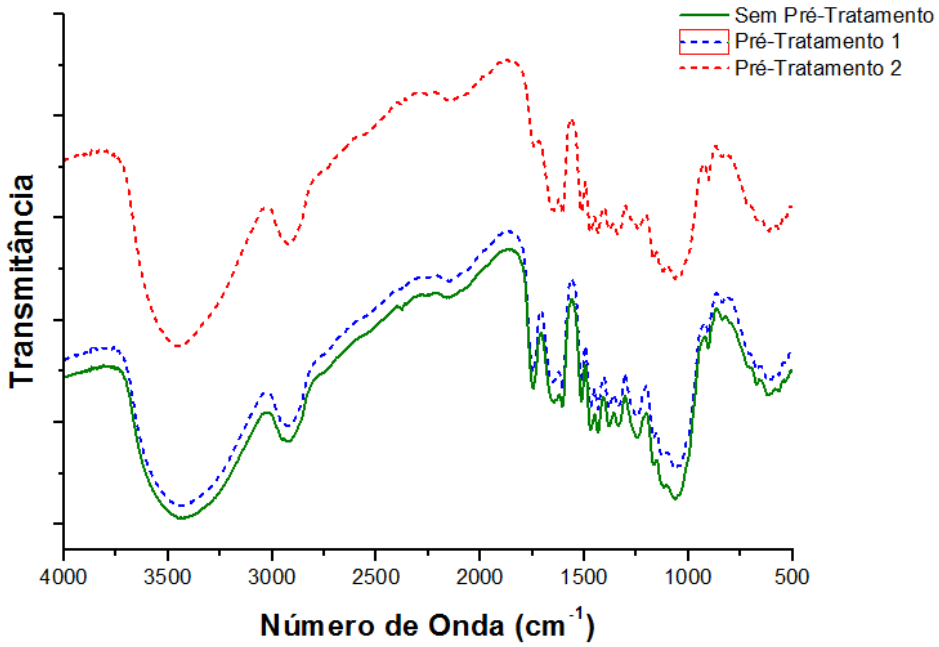


Figura 4.3 – Espectros FTIR para serragem de eucalipto submetida a diferentes pré-tratamentos.

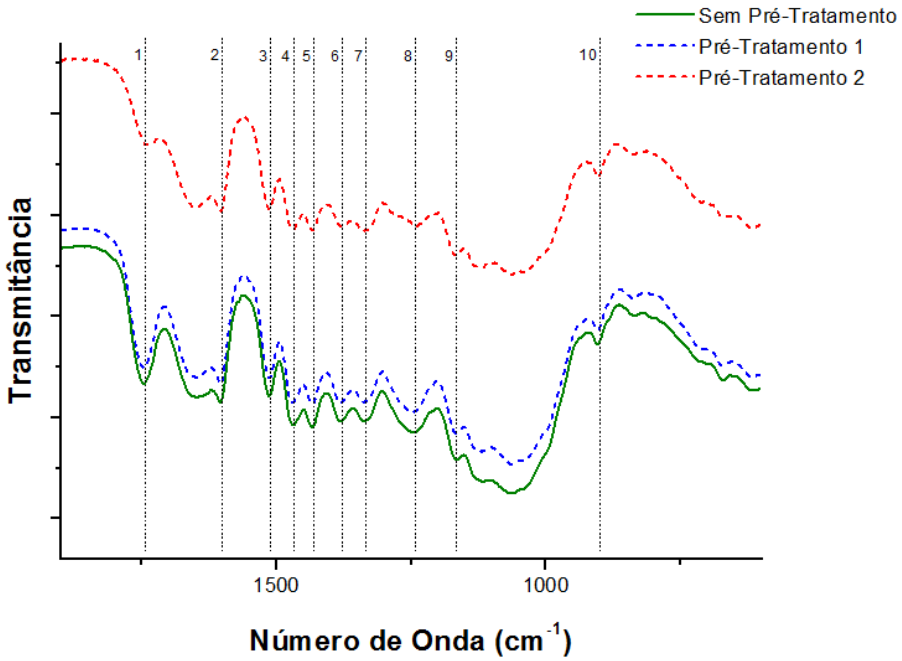


Figura 4.4 – Espectros FTIR para serragem de eucalipto submetida diferentes pré-tratamentos.

Analisando os espectros obtidos, podemos observar uma ampla banda encontrada no intervalo de 3600 a 3300 cm^{-1}, corresponde a deformação axial de OH, em ligação de hidrogênio. A banda em 2900 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-H (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000).

Na faixa entre 1800 e 800 cm-1, região conhecida como impressão digital da madeira, podemos atribuir as principais bandas encontradas aos constituintes da madeira, como carboidratos (hemiceluloses e celulose) e ligninas (EVANS 1991; PANDEY, 1999). A

Tabela 4.2 indica as principais bandas atribuídas aos componentes da serragem de eucalipto.

A banda localizada em 1740 cm^{-1}, está associada as ligações carbonílicas C=O não conjugadas das hemiceluloses. As bandas em 1595 e 1510 cm^{-1}, são atribuídas às vibrações e estiramento conjugado de C=O em anéis aromáticos de ligninas. As bandas localizadas em 1465 e 1430 cm^{-1}, correspondem à deformações C-H em ligninas e carboidratos. A banda em 1376 cm^{-1}, está associada às deformações C-H em celulose e hemiceluloses. A banda localizada em 1330 cm^{-1}, corresponde às vibrações C-O dos anéis das ligninas. A banda em 1245 cm^{-1} corresponde a uma deformação axial assimétrica de C-O-C em carboidratos. A banda em 1165 cm^{-1}, pode ser associada ao estiramento de C-O de grupos ésteres conjugados, comuns em ligninas. Já a banda localizada em 899 cm^{-1}, é atribuída as deformações C-H em celulose (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; PANDEY, 1999; SHEN,2010).

Tabela 4.2 – Principais atribuições das bandas dos espectros FTIR das amostras (SILVERSTEIN; WEBSTER, 2000; PANDEY, 1999; SHEN,2010.

	Número de Onda (cm^{-1})	Atribuição
1	1740	Deformação axial de C=O em carboidratos
2	1595	Estiramento de C=O em anéis aromáticos de ligninas
3	1510	Vibrações de anéis aromáticos de ligninas
4	1465	Deformações C-H em ligninas e carboidratos
5	1430	Deformações C-H em ligninas e carboidratos
6	1376	Deformações C-H em carboidratos
7	1330	Vibrações C-H em celulose e C-O em ligninas
8	1245	Deformação axial assimétrica C-O-C em carboidratos
9	1165	Estiramento C-O de ésteres em ligninas
10	899	Deformações C-H em celulose

Os espectros apresentaram perfis semelhantes para as amostras, observando-se apenas uma diminuição na intensidade dos picos em 1740 cm^{-1} e 1245 cm^{-1} referentes à deformação axial de C=O e C-O-C de hemiceluloses para a serragem do pré-tratamento 2. Estes resultados indicam que parte das hemiceluloses foram parcialmente removidas pelo pré-tratamento 2. De acordo com os espectros FTIR, o pré-tratamento 1 e 2 não afetaram a celulose e a lignina da serragem de eucalipto. Este resultado corrobora com as curvas TGA/DTA da serragem de eucalipto submetidas a diferentes pré-tratamentos.

4.3.3 Caracterização da serragem de eucalipto densificada

Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As curvas de DMA do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura das amostras da serragem de eucalipto densificada são apresentadas na Figura 4.5.

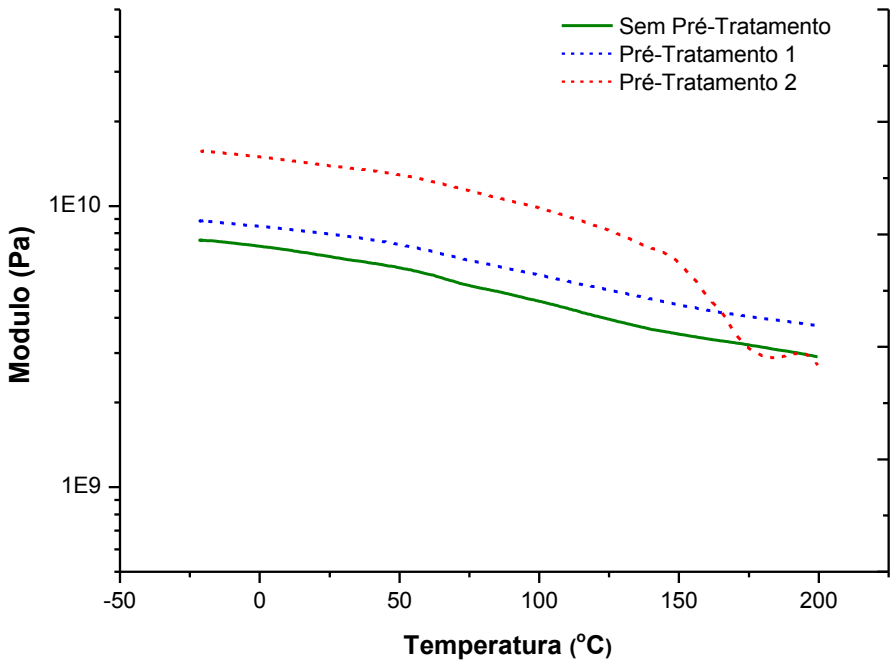


Figura 4.5 – Curvas do módulo de armazenamento em função da temperatura da serragem de eucalipto.

Podemos observar na Figura 4.5 que todas as curvas apresentam uma diminuição nos valores do módulo de armazenamento com o aumento da temperatura. Isto ocorre devido ao aumento da mobilidade das cadeias dos componentes da madeira, presentes em sua parede celular (SALMEN, 1982).

As transições da serragem de eucalipto densificada podem ser melhor

observadas pelas curvas da tangente de perdas (Tan δ). As curvas de DMA da Tan δ em função da temperatura das amostras da serragem de eucalipto submetida a diferentes tratamentos e densificada são apresentadas na Figura 4.6.

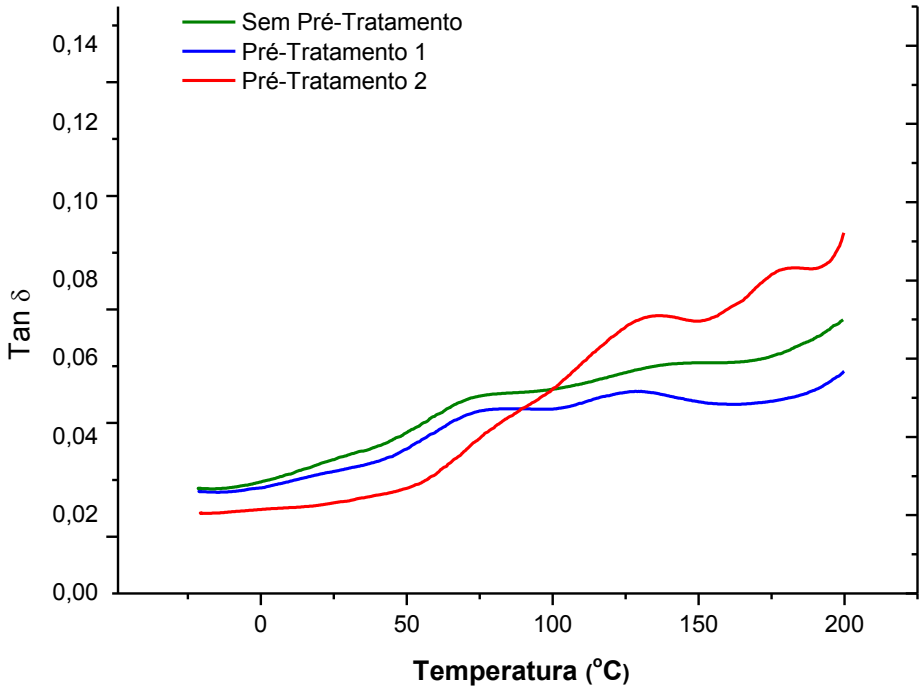


Figura 4.6 – Curvas da tangente de perdas em função da temperatura da serragem de eucalipto.

Podemos observar nas curvas tan δ duas transição principais, uma na faixa de temperatura de 70 a 80 °C e outra de 120 a 140 °C. Os picos largos de Tan δ encontrados na faixa de temperatura de 70 a 80 °C para a serragem densificada sem pré-tratamento e do pré-tratamento 1, podem ser atribuídas à transição vítrea (T_g) das hemiceluloses do material. A ausência do pico de tan δ nesta faixa de temperatura para a serragem densificada do pré-tratamento 2, ocorreu, provavelmente, devido a remoção de parte das hemiceluloses por este pré-tratamento.

Os picos de Tan δ encontrados na faixa de temperatura de 120 a 140 °C, podem

estar relacionados a T_g da lignina do material. Este pico se torna mais intenso para a serragem densificada do pré-tratamento 2, após a remoção dos extrativos e parte das hemiceluloses do material. A relaxação observada acima da T_g da lignina, em aproximadamente 180 °C, para a serragem densificada do pré-tratamento 2, pode estar relacionada a degradação térmica da hemicelulose.

Uma série de fatores podem influenciar a temperatura de transição vítrea da lignina e da hemiceluloses da madeira, como o teor de umidade do material e a massa molar do polímero (SALMÉN, 1982; GORING, 1963).

A Tabela 4.3 apresenta os valores de transições vítreas da serragem de eucalipto submetida a diferentes pré-tratamentos e densificada observadas nas curvas de Tan δ.

Tabela 4.3 – Resultados das temperaturas de pico de Tan δ obtidos para a serragem de eucalipto densificada.

Amostras	Tan δ (°C)	
	T_β	T_α
Sem pré-tratamento	*78*	*139*
Pré-tratamento 1	*78*	*128*
Pré-tratamento 2	*-*	*136*

4.4 Conclusões

A composição química da serragem de eucalipto utilizada neste trabalho está de acordo com a composição apresentada pela literatura para espécies *Eucalyptus*.

Os resultados obtidos por TGA e FTIR mostraram que os pré-tratamentos realizados para a serragem de eucalipto foram eficazes, removendo os extrativos e as hemiceluloses do material. O pré-tratamento 2 mostrou-se adequado para a remoção de hemiceluloses.

A transição vítrea (T_g) da lignina da serragem de eucalipto obtida pela análise dinâmico-mecânica variou de 128 a 139 °C. Portanto, podemos considerar que a Tg da lignina da serragem de eucalipto é da ordem de 135 °C. A remoção dos extrativos e da hemiceluloses da serragem de eucalipto influenciaram na T_g da lignina do material.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho analisou o efeito das variáveis do material e do processo de densificação da serragem de madeira nas propriedades do produto densificado e a sua influência sobre os mecanismos de ligação entre as partículas do material.

No estudo do efeito do teor de umidade do material na densidade e resistência mecânica da serragem de madeira densificada sem aquecimento, foi possível concluir que o teor de umidade do material influenciou nas propriedades do produto densificado, mostrando-se uma variável importante no processo de densificação. O principal mecanismo de ligação encontrado na serragem de madeira densificada sem aquecimento foi o de interações intermoleculares, onde predominam as ligações de hidrogênio, devido a composição química do material. A água presente na serragem de eucalipto influenciou nas interações entre as partículas do material densificado. A quantidade de água ideal encontrada (em torno de 10% base seca) auxiliou no processo de adesão entre as partículas, formando uma serragem densificada mais densa e resistente.

O estudo do efeito da temperatura do processo de compactação na densidade e na resistência mecânica da serragem de madeira densificada mostrou que o aquecimento influenciou nas propriedades do produto densificado, resultando em materiais mais densos e mecanicamente resistentes. O principal mecanismo de ligação encontrado na serragem de madeira densificada com aquecimento foi o mecanismo de pontes sólidas, formadas pela lignina do material. A formação de pontes sólidas ocorreu a partir de 140 °C devido a transição vítrea da lignina da serragem de eucalipto.

No estudo do efeito dos constituintes químicos da serragem de madeira nas

propriedades do produto densificado e a sua influência na transição vítrea do material, foi possível confirmar que a principal contribuição para os mecanismos de ligação entre os constituintes da madeira na densificação da serragem foi da lignina do material. A transição vítrea obtida para a lignina da serragem de eucalipto foi da ordem de 135 °C, sendo que a remoção dos extrativos e da hemiceluloses do material influenciaram neste valor. Desta forma, serragem de madeira densificada acima da transição vítrea da lignina do material, tende a formar produtos densificados mais densos e mecanicamente resistentes, devido a formação de pontes sólidas pela lignina.

O trabalho mostrou que os principais mecanismos de ligação encontrados na serragem de madeira densificada foram interações intermoleculares e pontes sólidas. As variáveis do material e do processo de densificação influenciaram nos mecanismos de ligação, afetando as propriedades da serragem de madeira densificada. O mecanismo de ligação e a variável do processo que mais contribui com a qualidade do produto densificado foram as pontes sólidas formadas pela lignina e a temperatura do processo de densificação.

SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Com base nas conclusões apresentadas neste trabalho, os seguintes estudos são recomendados:

- Analisar o efeito da granulometria da serragem de madeira nas propriedades do produto densificado.
- Analisar o efeito da combinação de diferentes teores de umidade da serragem de madeira com diferentes temperaturas do processo de densificação nas propriedades do produto densificado.
- Analisar o efeito de diferentes pré-tratamentos da serragem de madeira, como explosão a vapor, nas propriedades do produto densificado.
- Explorar a técnica AutoStepwise para determinação da água e do tipo de interação com o material e relacioná-la a interação entre as partículas do sólido densificado.

REFERÊNCIAS

ALBINO, V. C. S.; MORI, F. A.; MENDES, L. M. Influência das características anatómicas e do teor de extrativos totais da madeira de *Eucalyptus grandis* W. Hill ex Maiden na qualidade da colagem. **Ciência Florestal**, Santa Maria, 2012.

ALÉN, R. Structure and chemical composition of wood. **Forest Products Chemistry**, v. 3, p. 11-57, 2000.

ANDRADE, C. R. et al. Calibrações por meio da técnica da espectroscopia no infravermelho próximo para teor de extrativos totais, de lignina total e holocelulose usando espectros obtidos na madeira sólida Calibrations using the technique of near infrared spectroscopy for. **Ambiência**, v. 7, n. 1, p. 39-49, 2011.

BERTHOLD, J.; RINAUDO, M.; SALMEŃ, L. Association of water to polar groups; estimations by an adsorption model for ligno-cellulosic materials. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 112, n. 2, p. 117-129, 1996.

BIKA, D., TARDOS, G. I., PANMAI, S., FARBER, L., & MICHAELS, J. **Strength and morphology of solid bridges in dry granules of pharmaceutical powders**. Powder Technology, v. 150, n. 2, p. 104-116, 2005.

COMOGLU, T. An overview of compaction equations. **Journal of Faculty of Pharmacy**, v. 36, p. 123-133, 2007.

DENNY, P. J. Compaction equations: a comparison of the Heckel and Kawakita equations. **Powder Technology**, v. 127, n. 2, p. 162-172, 2002.

EVANS, P. A. Differentiating “hard” from “soft” woods using Fourier transform infrared and Fourier transform spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 47, n. 9, p. 1441-1447, 1991.

FENGEL, D., & WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Walter de Gruyter, v. 613, p. 1960-82, 1984.

GOMIDE, J. L., COLODETTE, J. L., OLIVEIRA, R. C. D., & SILVA, C. M. Caracterização tecnológica, para produção de celulose, da nova geração de clones de Eucalyptus do Brasil. **Revista Árvore**, v. 29, n. 1, p. 129-137, 2005.

GORING, Do AI. Thermal softening of lignin, hemicellulose and cellulose. **Pulp and Paper magazine of Canada**, v. 64, p. T517-T527, 1963.

GROVER, P. D.; MISHRA, S. K. **Biomass briquetting: technology and practices**. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1996.

KALIYAN, Nalladurai; MOREY, R. Vance. Factors affecting strength and durability of densified products. **ASAE Annual Meeting**. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2006. p. 1.

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Factors affecting strength and durability of densified biomass products. **Biomass and bioenergy**, v. 33, n. 3, p. 337-359, 2009.

KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 3, p. 1082-1090, 2010.

KALIYAN, N. et al. Densification characteristics of corn stover and switchgrass. **Transactions of the ASABE**, v. 52, n. 3, p. 907-920, 2009.

KIM, H. S., KIM, S., KIM, H. J., & YANG, H. S. Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content. **Thermochimica Acta**, v. 451, n. 1, p. 181-188, 2006.

KRAMER, RICARDO KLAUS. **Estudo da interação da água com a celulose e o amido por meio da técnica de termogravimetria. 2015.** Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

LEHTIKANGAS, P. Quality properties of pelletised sawdust, logging residues and bark. **Biomass and bioenergy**, v. 20, n. 5, p. 351-360, 2001.

LI, Y.; LIU, H. High-pressure densification of wood residues to form an upgraded fuel. **Biomass and Bioenergy**, v. 19, n. 3, p. 177-186, 2000.

MACMAHON, M. J. **Additives for physical quality of animal feed.** Milling, v. 166, p. 25-6, 1984.

MALHERBE, S.; CLOETE, T. E. Lignocellulose biodegradation: fundamentals and applications. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 1, n. 2, p. 105-114, 2002.

MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Effects of compressive force, particle size and moisture content on mechanical properties of biomass pellets from grasses. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 7, p. 648-654, 2006.

MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Evaluation of compaction equations applied to four biomass species. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 46, n. 3, p. 55-61, 2004.

MANI, S.; TABIL, L. G.; SOKHANSANJ, S. Specific energy requirement for compacting corn stover. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 12, p. 1420-1426, 2006.

MANICKAM, I. N.; RAVINDRAN, D.; SUBRAMANIAN, P. Biomass Densification Methods and Mechanism. **Cogeneration and Distributed Generation Journal**, v. 21, n. 4, p. 33-45, 2006.

MÜLLER-HAGEDORN, M. et al. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. **Journal of analytical and Applied Pyrolysis**, v. 68, p. 231-249, 2003.

NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, T.; HATAKEYAMA, H. Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. **Textile research journal**, v. 51, n. 9, p. 607-613, 1981.

NDIEMA, C. K. W.; MANGA, P. N.; RUTTOH, C. R. Influence of die pressure on relaxation characteristics of briquetted biomass. **Energy Conversion and Management**, v. 43, n. 16, p. 2157-2161, 2002.

OBERNBERGER, I.; THEK, G. Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. **Biomass and bioenergy**, v. 27, n. 6, p. 653-669, 2004.

O'SULLIVAN, A. C. Cellulose: the structure slowly unravels. **Cellulose**, v. 4, n. 3, p. 173-207, 1997.

PANDEY, K. K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 12, p. 1969-1975, 1999.

PAULA, L. E. R.; TRUGILHO, P. F.; REZENDE, R. N.; ASSIS, C. O. Produção e avaliação de briquetes de resíduos lignocelulósicos. **Pesquisa Florestal Brasileira**, v.31, p.103-112, 2011.

PIETSCH, W. Size enlargement by agglomeration. In: **Handbook of Powder Science & Technology**. Springer US, p. 202-377. 1997.

PIETSCH, WOLFGANG. Agglomeration technologies. **Agglomeration Processes: Phenomena, Technologies, Equipment**, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

PIRES, Ariane. **Resíduos lignocelulósicos para biocombustível sólido: caracterização e termogravimetria aplicada.** Sorocaba: UFSCar, 2013. 110p. Dissertação Mestrado.

QUIRINO, W. F.; PINHA, I. V. O.; MOREIRA, A. C. O. M.; SOUZA, F.; TOMAZELLO FILHO, M. Densitometria de raios x na análise da qualidade de briquetes de resíduos de madeira. **Scientia Forestalis**, v. 40, n. 96, p. 525-536. 2012.

RUMPF, H., 1962, “The Strength of Granules and Agglomerates,” in W. A. Knepper. **Agglomeration**. New York, USA: Interscience Publishers, p. 379–418, 1962.

SALMEN, Lennart et al. **Temperature and water induced softening behaviour of wood fiber based materials**. Stockholm: Department of Paper Technology, Royal Institute of Technology, 1982.

SANTOS, R. C., et al. Correlações entre os parâmetros de qualidade da madeira e do carvão vegetal de clones de eucalipto. **Scientia Forestalis**, v. 39, n. 90, p. 221-230, 2011.

SEGURA, T. E. S. **Avaliação das madeiras de Eucalyptus grandis x Eucalyptus**

urophylla e Acacia mearnsii para a produção de celulose kraft pelos processos convencional e Lo-Solids®. 2012. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2012.

SHAW, MARK. **FEEDSTOCK AND PROCESS VARIABLES INFLUENCING**. 2008. Tese de Doutorado. University of Saskatchewan Saskatoon.

SHEN, D. K. et al. The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process. **Bioresource technology**, v. 101, n. 15, p. 6136-6146, 2010.

SHEN, D. K.; GU, S.; BRIDGWATER, Anthony V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR.**Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 87, n. 2, p. 199-206, 2010.

SILVA, J. D. C., MATOS, J. L. M. D., OLIVEIRA, J. T. D. S., & EVANGELISTA, W. V. Influência da idade e da posição ao longo do tronco na composição química da madeira de Eucalyptus grandis Hill ex. Maiden. **Revista Árvore**, v. 29, n. 3, p. 455-460, 2005.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. Espectrometria de 13C-RMN. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos,** LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora SA, p. 204-234, 2000.

SJÖSTRÖM, E. Wood chemistry, fundamentals and applications. 1981.

SMITH, I. E. et al. The briquetting of wheat straw. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 22, n. 2, p. 105-111, 1977.

SOKHANSANJ, S. et al. Binderless pelletization of biomass. In: **2005 ASAE Annual Meeting**. American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2005.

SOUZA, F. (2014) **Avaliação da qualidade de briquetes produzidos com seis biomassas agroflorestais por métodos não destrutivos.** Tese de Doutorado em Ciências Florestais, Publicação PPGEFL.TD - 48/2014, Departamento de Engenharia Florestal, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 142p.

STELTE, W. et al. A study of bonding and failure mechanisms in fuel pellets from different biomass resources. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 2, p. 910-918, 2011.

TABIL JR, L. G.; SOKHANSANJ, S. Compression and Compaction Behavior of Alfalfa Grinds Part I: Compression Behavior. **Powder Handling and Processing**, v. 8, n. 1, p. 17-24, 1996.

TRUGILHO, P., BIANCHI, M., ROSADO, S. D. S., & LIMA, J. Qualidade da madeira de clones de espécies e híbridos naturais de Eucalyptus**. Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 73, p. 55-62, 2007.

TUMULURU, J. S.r et al. A review on biomass densification technologies for energy application. **Idaho Natl. Lab., Idaho Falls, ID**, 2010.

VARHEGYI, G., ANTAL, M. J., JAKAB, E., & SZABÓ, P. **Kinetic** modeling of biomass pyrolysis. **Journal of analytical and Applied Pyrolysis**, v. 42, n. 1, p. 73-87, 1997.

VICKERMAN, J. C., VICKERMAN, J. C., & BRIGGS, D. **ToF-SIMS: materials analysis by mass spectrometry**. IM Publications, 2013.

WILSON, THOMAS O. **Factors affecting wood pellet durability**. 2010. Tese de Doutorado. Department of Agricultural and Biological Engineering, Pennsylvania State University.

YAMAJI, F. M. et al. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO DE

BRIQUETES. **ENERGIA NA AGRICULTURA**, v. 28, n. 1, p. 11-15, 2013.

YAMAN, S. et al. Production of fuel briquettes from olive refuse and paper mill waste. **Fuel Processing Technology**, v. 68, n. 1, p. 23-31, 2000.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., ZHENG, C., LEE, D. H., & LIANG, D. T. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 1, p. 388-393, 2006.