UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Campus São Carlos

Escola de Engenharia de São Carlos

**ESTUDO PRELIMINAR SOBRE A
UTILIZAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR E
SEUS DERIVADOS PARA PRODUÇÃO DE
PAINÉIS HARDBOARD**

Jonathan Francisco de Freitas

São Carlos
2015

JONATHAN FRANCISCO DE FREITAS

Estudo Preliminar Sobre a Utilização da Cana-de-açúcar e seus Derivados para Produção de Painéis *Hardboards*

VERSÃO CORRIGIDA
(Original na Unidade)

Dissertação de mestrado apresentado ao
Programa de Pós Graduação: Ciências e Engenharia dos
Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento,
Caracterização e Aplicação dos materiais.

Subárea: Compósitos

Orientador: Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva
Curvelo

São Carlos
2015

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

F866e Freitas, Jonathan Francisco de
Estudo Preliminar Sobre a Utilização da
Cana-de-açúcar e seus Derivados para Produção de
Painéis Hardboard / Jonathan Francisco de Freitas;
orientador Antonio Aprigio da Silva Curvelo. São
Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - 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. Bagaço de cana-de-açúcar. 2. Resíduo agrícola da
cana. 3. Hardboard. 4. Painéis de Madeira. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **JONATHAN FRANCISCO DE FREITAS**.

Título da dissertação: "Estudo preliminar sobre a utilização da cana-de-açúcar e seus derivados para a produção de painéis *hardboard*".

Data da defesa: 30/04/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Titular **Antonio Aprigio da Silva Curvelo** (Orientador)
(Instituto de Química de São Carlos/USP)

APROVADO

Prof. Titular **Holmer Savastano Junior**
(Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos/USP)

APROVADO

Dr. **Edgardo Olivares Gómez**
(Laboratório Nacional de Luz Síncrotron/LNLS)

APROVADO

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

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

DEDICO ESSE TRABALHO AOS MEUS PAIS
(FRANCISCO E EVANDA), À MINHA NAMORADA
(POLINA), AMIGOS E ÍDOLOS.

Agradecimentos

À Universidade de São Paulo, ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC), ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC), a Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) – Departamento de Engenharia dos Materiais e ao Programa de Pós Graduação de Ciência e Engenharia de Materiais.

Ao Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo (Grupo de Físico-Química Orgânica do IQSC) pela valiosa ajuda, cuidadosa orientação e pela revisão técnica durante a preparação desse trabalho.

Aos Técnicos: Luiz Carlos Fernandes (Luisão), Luiz Ramos e Márcia Zambon pelos ensinamentos e profissionalismo.

Ao Prof. Dr. Francisco Antonio Rocco Lahr (Laboratório de Madeiras e Estrutura de Madeiras – LaMEM), pela valiosa ajuda na elaboração desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Ferreira (Laboratório de Ensino de Química – LENAQ/UFSCAR), pela valiosa ajuda na elaboração dos corpos de prova.

Ao Prof. Dr. Antonio José Félix de Carvalho (Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Materiais e Manufatura), pela ajuda na realização dos ensaios mecânicos.

Ao técnico Ricardo Gomes pela realização dos ensaios mecânicos e à pesquisadora Fati (LaMEM) pela ajuda na realização dos ensaios mecânicos.

Agradeço a CAQI/IQSC/USP pela disponibilidade de utilização do Microscópio Eletrônico de Varredura.

Aos colegas de laboratório Barbara, Beatriz, Fábio, Glauco, Marcelo, Lísias e Luísa pelo apoio, ajuda e amizade.

Aos amigos André, Bianca, Michel, Cristiane, Andrey, Ana Gláucia, Tamiris, Patrícia, Rafael (Miagy); ao grupo de Boliche: Brunella, Vanessa Bertacini, Miriam, Ely, João e Rafael; ao grupo da Academia: Pares, Valéria e Vanessa; ao grupo de Aikido; ao grupo do LaMEM: Luciano, Diego, Amós, Marília, Fabiane, Felipe e Sabrina; ao grupo de Alemão.

Aos amigos e funcionários da Biblioteca do IQSC: Bernadete, Cibele, Débora e Fábio, pelo profissionalismo.

As profas. Dras. Edna, Renata, Esther e Miriam (Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação - ICMC), pela bolsa e pela confiança em mim depositada para exercer a função de educador e colaborar com a formação de futuros professores de matemática na educação básica.

*“We are not now that strength which in old days
Moved earth and heaven; that which we are, we are;
One equal temper of heroic hearts,
Made weak by time and fate, but strong in will
To strive, to seek, to find, and not to yield.”*

Alfred, Lord Tennyson (1809 – 1892). **ULYSSES** (1833). Período: Vitoriano.
Disponível em:< <http://www.poetryfoundation.org/poem/174659> >

*“It’s a basic truth about human condition. That everybody lies. The only variable
is about what. ”*

Dr. Gregory House – interpretado por Hugh Laurie; Série: House primeira temporada,
episódio 17 – “Three stories”, ano de lançamento: 2003, FOX.

RESUMO

FREITAS, J. F. (2015). **ESTUDO PRELIMINAR SOBRE A UTILIZAÇÃO DA CANA-DE-AÇÚCAR E SEUS DERIVADOS PARA PRODUÇÃO DE PAINÉIS HARDBOARD. 184p. Dissertação (Mestrado)** – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

As usinas sucroalcooleiras aproveitam apenas a fração colmo da planta para a produção de açúcar e etanol restando o bagaço da cana-de-açúcar, composto das frações fibra e medula, é em grande parte usado para geração de energia elétrica. O resíduo agrícola da cana – RAC, constituído pelas folhas, palha, e a ponteira da cana de açúcar são cortados durante a colheita e devolvidos ao campo para adubar o solo contribuindo para a lavoura da cana-de-açúcar. Os painéis *hardboards* são produzidos a partir da aplicação de calor e pressão a um colchão de fibras ou serragem de madeira, sendo aplicados como pisos na construção civil e como pranchetas e fundo de gavetas na indústria moveleira. Assim, a proposta desse trabalho foi o estudo da utilização dos materiais provenientes da cultura de cana-de-açúcar, em particular a fração medula do bagaço de cana-de-açúcar e do RAC para produção de *hardboard* (sem a utilização de adesivos) e *particleboards* (com a adição de resina fenol-formaldeído). Adicionalmente, estudou-se a adição da humina resultante de processos de hidrólise ácida do bagaço de cana-de-açúcar como coadjuvante na produção de painéis de medula de cana-de-açúcar. A utilização da resina fenol-formaldeído foi estudada no intervalo de 10% a 33%, sendo os melhores resultados obtidos quando do uso de 25% de resina, que apresentou tensão máxima de 29,9 MPa em ensaio de tração. Definido esse valor, realizou-se o estudo do efeito da quantidade de humina no intervalo de 12,5% a 75%, o qual revelou que a humina leva à produção de materiais frágeis com redução do desempenho mecânico. As frações RAC foram empregadas para a produção de amostras com teor de resina fenol-formaldeído igual a 25%. Todos os corpos de prova produzidos foram analisados por ensaios de tração (MOR e MOE), análise térmica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise dinâmico mecânica. A produção de *hardboards* a partir da fração medula do bagaço de cana-de-açúcar, nas condições empregadas neste estudo preliminar, resultou em materiais com baixo desempenho mecânico, revelado pelos resultados dos ensaios de tração que indicou tensão máxima de 4,7 MPa. Entretanto, a mesma matéria prima quando misturada com resina fenol-formaldeído resultou na produção de *particleboards* que, apesar da dispersão pouca efetiva da resina, apresentaram um melhor desempenho mecânico (tensão máxima no intervalo de 29,9 a 11,3 MPa). Finalmente, os materiais obtidos com as frações RAC da cana-de-açúcar e resina FF mostraram-se mais homogêneos e com desempenho mecânico igual ou superior (tensão máxima no intervalo de 36,1 a 27,7 MPa) aos observados para os materiais obtidos com *Pinus sp* (tensão máxima de 27,7 MPa).

Palavras-chave: Bagaço de cana de açúcar, resíduo agrícola da cana, *hardboard*, painéis de madeira, humina, *particleboard*

ABSTRACT

FREITAS, J. F. (2015). **PRELIMINARY STUDY ON THE USE OF SUGARCANE AND ITS DERIVATIVES FOR THE PRODUCTION OF HARDBOARD PANELS. 184 p. Dissertação (Mestrado)** – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Sugar and ethanol mills use only the stem fraction of sugarcane for the production of sugar and ethanol. The sugarcane bagasse, composed of fiber and pith fractions, is largely used to generate electricity. The sugarcane agricultural residues - RAC, made up of leaves, straw and the tip of sugarcane are cut during harvest and returned to the field to fertilize the soil. Hardboard panels are produced from the application of heat and pressure to a fiber or sawdust mat. Its commercial application includes floors in construction and clipboards and bottom drawers in the furniture industry. Thus the purpose of this work was to study the use of materials from sugarcane culture, in particular the core fraction of bagasse sugarcane and the sugarcane trash for the production of hardboard (without the use of adhesives) and particleboards (with the addition of phenol formaldehyde resin). In addition, he studied the addition of the resulting humin acid hydrolysis process of sugarcane bagasse as an adjunct in the production of sugarcane pith panels. The use of phenol formaldehyde resin was studied in the range of 10% to 33%, with best results obtained when using 25% resin, which had maximum stress of 29.9 MPa in tensile testing. Once established, the study of the effect of the amount of humin was held in the range of 12.5% to 75%, which revealed that the humin leads to the production of brittle materials with reduced mechanical performance. Sugarcane trash fractions were used for production of resin samples with phenol formaldehyde content equal to 25%. All produced samples were analyzed by tensile tests (MOR and MOE), thermal analysis, scanning electron microscopy (SEM) and dynamic mechanical analysis. The production of hardboards from the marrow fraction of sugarcane bagasse, under the conditions employed in this preliminary study, resulted in materials with low mechanical performance, revealed the results of tensile tests indicated that maximum voltage of 4.7 MPa. However, the same raw material when mixed with phenol-formaldehyde resin resulted in the production of particleboards that despite the low effective dispersion of the resin, had a better mechanical performance (maximum stress in the range from 29.9 to 11.3 MPa). Finally, materials obtained from the fractions of RAC sugarcane and PF resin proved to be more homogeneous and with equal or higher mechanical performance (maximum stress in the range from 36.1 to 27.7 MPa) to that observed for materials obtained with Pinus sp (maximum stress of 27.7 MPa).

Keywords: Sugarcane bagasse, agricultural residue of sugarcane, hardboards, humins, particleboard.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processamento da cana para fabricação de etanol. Adaptado de Matos (2011).....	28
Figura 2: Fração Fibra (esquerda) e Medula (direita) do bagaço de Cana de açúcar Adaptado de Marabezi (2010).....	30
Figura 3: Ponteira da cana de açúcar. Adaptado de Gurgel (2007).....	31
Figura 4: Palhiço devolvido ao campo. Adaptado de Gurgel (2007).....	31
Figura 5: Representações da D-glicose: Projeção de Fischer (centro) e Glicopiranoses (α e β).....	33
Figura 6: Modelo de estrutura da parede celular. Adaptado de Fengel e Wegner (1989).....	34
Figura 7: Estrutura da Celulose.....	35
Figura 8: Álcoois precursores da Lignina: álcool p-cumarílico (I); álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III).....	36
Figura 9: Modelo de Lignina proposto por Nimz (1974). Adaptado de Fengel e Wegener (1989).....	37
Figura 10: Capitel separado da planta cana de açúcar.....	49
Figura 11: Fração ponteira da cana de açúcar.....	50
Figura 12: Colmo com Casca (esquerda), frações casca e miolo (direita).....	50
Figura 13: Prensa (esquerda), copo de prensagem (centro) e fração recém prensada (direita).....	51
Figura 14: Copo artesanal (esquerda e central) e acessórios 7 moldes (direita) para prensagem térmica.....	53
Figura 15: Esquema de Prensagem.....	53
Figura 16: Micrografia da Fração Fibra do bagaço de cana-de-açúcar.....	59
Figura 17: Micrografia da Fração Medula do bagaço de cana-de-açúcar.....	60
Figura 18: Micrografia da Fração Ponteira do RAC.....	60
Figura 19: Disco de Medula.....	61
Figura 20: Hardboards de medula de cana-de-açúcar.....	61
Figura 21: Junção de discos de medula.....	62
Figura 22: Hardboards de cana-de-açúcar.....	62
Figura 23: Curva do Ensaio de Tração do Eucatex.....	64
Figura 24: Curva do Ensaio de Tração da Medula Pura.....	64
Figura 25: Curvas TG da fração medula do bagaço da cana-de-açúcar e das frações do RAC ponteira, casca de colmo e miolo de colmo (massa de amostra: 5 mg; razão de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; vazão: 50 mL min^{-1}).....	66
Figura 26: Curvas DTG da fração medula do bagaço da cana-de-açúcar e das frações do RAC ponteira, casca de colmo e miolo de colmo (massa de amostra: 5 mg; razão de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; vazão: 50 mL min^{-1}).....	66
Figura 27: Curvas DSC da fração medula do bagaço da cana de açúcar e das frações do RAC ponteira, casca de colmo e miolo de colmo (massa de amostra: 5 mg; razão de aquecimento: $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; vazão: 50 mL min^{-1}).....	68
Figura 28: Curva do Ensaio de Tração para os CPs com 25% de resina fenólica.....	72
Figura 29: Micrografias do CP de medula com 33% de resina.....	74
Figura 30: Micrografias do CP de medula com 25% de resina.....	75
Figura 31: Micrografias do CP de medula com 10% de resina.....	76
Figura 32: Curvas TG das amostras de medula com diferentes porcentagens de resina fenólica obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (vazão: 50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$	77

Figura 33: Curvas DTG das amostras de medula com diferentes porcentagens de resina fenólica obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (vazão: 50 mL min ⁻¹) e razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹	77
Figura 34: Curvas do Módulo Elástico de Armazenamento para as Amostras de Medula com Diferente Teores de Resina Fenólica.....	79
Figura 35: Curvas do Módulo Elástico de Perda para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenólica.....	80
Figura 36: Curvas Tan Delta para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenólica.....	80
Figura 37: Curva do Ensaio de Tração para CP com 75% de Humina.....	85
Figura 38: Micrografias do CP de Medula com 12,5% de Humina.....	88
Figura 39: Micrografias do CP de Medula com 63% de Humina.....	88
Figura 40: Micrografias do CP com 75% de Humina e 25% de Resina.....	88
Figura 41: Curvas TG das amostras de medula com diferentes porcentagens de Humina obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (vazão: 50 mL min ⁻¹) e razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹	89
Figura 42: Curvas DTG das amostras de medula com diferentes porcentagens de humina obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (vazão: 50 mL min ⁻¹) e razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹	90
Figura 43: Curvas do Módulo Elástico de Armazenamento para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina.....	91
Figura 44: Curvas do Módulo Elástico de Perda para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina.....	92
Figura 45: Curvas Tan Delta para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina.....	92
Figura 46: Curva do Ensaio de Tração da Fração Casca.....	95
Figura 47: Micrografias do CP da Fração Ponteira com 25% Resina.....	97
Figura 48: Micrografias do CP da Fração Miolo com 25% de Resina.....	97
Figura 49: Micrografias do CP da Fração Casca com 25% de Resina.....	98
Figura 50: Micrografia do CP de Pinus sp com 25% de Resina.....	98
Figura 51: Curvas TGA das amostras ponteira, miolo, casca e pinus com 25% (m/m) de resina fenólica obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (vazão: 50 mL min ⁻¹) e razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹	99
Figura 52: Curvas DTGA das amostras ponteira, miolo, casca e pinus com 25% (m/m) de resina fenólica obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (vazão: 50 mL min ⁻¹) e razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹	99
Figura 53: Curvas TGA (preto) e DTGA (azul) da amostra casca com 12,5% de Humina e 25% de resina obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ (vazão: 50 mL min ⁻¹) e razão de aquecimento 10 °C min ⁻¹	101
Figura 54: Curvas do Módulo Elástico de Armazenamento para as Amostras Ponteira, Miolo, Casca e Pinus.....	102
Figura 55: Curvas do Módulo Elástico de Perda para as Amostras Ponteira, Miolo, Casca e Pinus.....	102
Figura 56: Curvas Tan Delta para as Amostras Ponteira, Miolo, Casca e Pinus.....	103
Figura 57: Curvas Tan Delta (Vermelho) e dos Módulos de Elásticos de Armazenamento (Verde) e Perda (Azul) para a Amostra Casca com 25% de Resina e 12,5% de Humina.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição Química do Palhiço da Cana-de-açúcar.....	32
Tabela 2. Dados Iniciais dos Materiais.....	58
Tabela 3. Ensaio de Tração: Eucatex, Medula Pura e Humina.....	65
Tabela 4. Intervalo de temperatura, perda de massa das curvas TG da fração medula do bagaço da cana-de-açúcar e das frações do RAC ponteira, casca de colmo e miolo de colmo em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	67
Tabela 5. Ensaio de Tração: Medula com 33% de Resina.....	69
Tabela 6. Ensaio de Tração: Medula com 30% de Resina.....	70
Tabela 7. Ensaio de Tração: Medula com 25% de Resina.....	70
Tabela 8. Ensaio de Tração: Medula com 18% de Resina.....	70
Tabela 9. Ensaio de Tração: Medula com 16% de Resina.....	71
Tabela 10. Ensaio de Tração: Medula com 10% de Resina.....	71
Tabela 11. Valores médios dos Parâmetros obtidos no Ensaio de Tração de Medula com Resina.....	72
Tabela 12. Intervalo de temperatura, perda de massa das curvas TG.....	78
Tabela 13. Valores dos Parâmetros obtidos no DMA à 25°C para amostras de Medula com Resina.....	81
Tabela 14. Ensaio de Tração: Humina pura prensada a 200°C por 7 minutos.....	83
Tabela 15. Ensaio de Tração: Medula com 12,5% de Humina.....	83
Tabela 16. Ensaio de Tração: Medula com 25% de Humina.....	84
Tabela 17. Ensaio de Tração: Medula com 37% de Humina.....	84
Tabela 18. Ensaio de Tração: Medula com 50% de Humina.....	84
Tabela 19. Ensaio de Tração: Medula com 63% de Humina.....	85
Tabela 20. Ensaio de tração: Humina (75%) com 25% de Resina.....	85
Tabela 21. Valores Médios dos Parâmetros Obtidos no Ensaio de Tração.....	86
Tabela 22. Intervalo de temperatura, perda de massa das curvas TG das amostras em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	90
Tabela 23. Valores dos Parâmetros obtidos no DMA a 25° C para amostras de Medula com Humina.....	92
Tabela 24. Ensaio de tração: Ponteira com 25% de Resina.....	94
Tabela 25. Ensaio de Tração: Miolo com 25% de Resina.....	94
Tabela 26. Ensaio de Tração: Casca com 25% de Resina.....	95
Tabela 27. Ensaio de Tração: Pinus sp com 25% de Resina.....	95
Tabela 28. Valores Médios dos Parâmetros Obtidos no Ensaio de Tração das Amostras das Frações do RAC e do Pinus sp.....	96
Tabela 29. Ensaio de Tração: Casca com 12,5% de Humina e 25% de Resina.....	96
Tabela 30. Intervalo de temperatura, perda de massa das curvas TG das amostras em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	100
Tabela 31. Intervalo de temperatura, perda de massa das curvas TGA das amostras em atmosfera dinâmica de nitrogênio.....	101
Tabela 32. Valores dos Parâmetros Obtidos no DMA para as Frações do RAC e do Pinus sp a 25°C.....	103

GRÁFICOS

Gráfico 1. Ensaio de Tração: Tensão <i>versus</i> teor de Resina.....	73
Gráfico 2. Ensaio de Tração: MOR <i>versus</i> Teor de Resina.....	73
Gráfico 3. E' <i>versus</i> Teor de Resina.....	81
Gráfico 4. E'' <i>versus</i> Teor de Resina.....	82
Gráfico 5. Ensaio de Tração: Tensão <i>versus</i> Teor de Humina.....	86
Gráfico 6. Ensaio de Tração: MOR <i>versus</i> Teor de Humina.....	87
Gráfico 7. E' <i>versus</i> Teor de Humina.....	93
Gráfico 8. E'' <i>versus</i> Teor de Humina.....	93

LISTA DE SIGLAS

CP – Corpo de Prova

CT- Concentrador de Tensão

CTBE – Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol

DMA – Análise Dinâmico Mecânica

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG- Derivada da Curva Termogravimétrica

FF – Resina Fenol Formaldeído

HDF – High Density Fiberboard

HMF - Hidroximetilfurfural

IQSC – Instituto de Química de São Carlos

LaMEM – Laboratório de Madeira e de Estrutura Madeira

MDF – Medium Density Fiberboard

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MOR – Módulo de Ruptura

MOE – Módulo de Elasticidade

OSB – Oriented Strand Board

RAC – Resíduo Agrícola da Cana

TG – Analise Termogravimétrica

SUMÁRIO

RESUMO	IX
ABSTRACT	XI
Lista de Figuras	XIII
Lista de Tabelas	XV
Gráficos	XVI
Lista de Siglas	XVII
1. Introdução	27
1.1 A Cana de açúcar	27
1.2 Glicose	32
1.3 Estrutura e Distribuição dos Componentes Macromoleculares dos Tecidos Vegetais	33
1.4 Celulose	34
1.5 Poliose	35
1.6 Lignina	35
1.7 O Futuro da Indústria de Biocombustíveis e outros Produtos	38
1.7.1 Etanol	38
1.7.2 Bioeletricidade	39
1.7.3 Biorrefinaria	39
1.8 Características Gerais dos Materiais	40
1.8.1 Propriedades Mecânicas dos Materiais	41
1.9 Painéis de Madeira	43
1.10 Motivação	46
2. Objetivo	47
3. Procedimento Experimental	48
3.1 Tratamento do Material	49
3.2 Microscopia de Varredura – MEV	51
3.3 Preparação dos Corpos de Prova	52
3.3.1 Prensagem em duas etapas	52
3.3.2 Prensagem em uma etapa	52
3.4 Construção dos Corpos de Prova	54
3.4.1 Construção dos Corpos de Prova de Medula com Resina FF	54
3.4.2 Construção dos Corpos de Prova de HUMINA	55
3.4.3 Construção dos Corpos de Prova de outros materiais Lignocelulósicos	56
3.5 Ensaio de Tração	56
3.6 Análise Termogravimétrica – TG	56
3.7 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	57
3.8 Análise Mecânica Dinâmica – DMA	57
4. Resultados e Discussão	57
4.1 Umidade dos Materiais	58
4.2 MEV das Frações <i>in natura</i>	59
4.3 Resultados da Prensagem em duas etapas	61
4.4 Resultados da Prensagem em uma etapa	62
4.4.1 Fração Medula do Bagaço de Cana-de-açúcar <i>in natura</i>	62
4.4.2 Ensaio de Tração da Fração Medula do Bagaço de Cana-de-açúcar <i>in natura</i>	63
4.4.3 Análise TG e DTG das Frações <i>in natura</i>	65
4.4.4 Análise DSC das Frações <i>in natura</i>	67
4.5 Resultados das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenol-Formaldeído	69
4.5.1 Ensaio de Tração das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenol-Formaldeído	69
4.5.2 Análise da Fratura por MEV das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenol-Formaldeído	74
4.5.3 Análise TG e DTG das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenol-Formaldeído	77
4.5.4 Análise DMA das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenol-	79

Formaldeído	
4.6 Resultados das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina	82
4.6.1 Ensaio de Tração das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina	82
4.6.2 Análise da Fratura por MEV das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina	87
4.6.3 Análise TG e DTG das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina	89
4.6.4 Análise DMA das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina	91
4.7 Resultados das Frações do RAC com 25% de Resina Fenol-Formaldeído	94
4.7.1 Ensaio de Tração das Frações do RAC com 25% de Resina Fenol-Formaldeído	94
4.7.2 Análise da Fratura por MEV das Frações do RAC com 25% de Resina Fenol-Formaldeído	97
4.7.3 Análise TG e DTG das Frações do RAC com 25% de Resina Fenol-Formaldeído	98
4.7.4 Análise DMA das Frações do RAC com 25% de Resina Fenol-Formaldeído	102
5. Considerações Finais	105
6. Bibliografia Básica	108

1. Introdução

1.1 A Cana de Açúcar

A cana de açúcar é originária de regiões quentes e tropicais da Ásia. Atualmente é cultivada, no Brasil, Austrália, Índia, China, Tailândia, Colômbia entre outros países com clima semelhante a estes. A lavoura da cana de açúcar movimenta um grande volume de capital e colabora de forma muito importante com o produto interno bruto do Brasil (CORTEZ, 2010).

Entretanto, na safra de 2014/2015 o Brasil exportou apenas nos meses de Abril e Maio um total de 276.708m³ de etanol. Valor muito inferior ao da safra de 2013/2014 que exportou um total de 2.605.640m³ (UNICA, 2015).

Na busca por novas fontes de energia, preferencialmente renovável, o cultivo da cana-de-açúcar no Brasil apresenta-se como uma boa opção, pois é possível obter o bioetanol combustível e gerar energia elétrica de uma maneira ambientalmente mais correta.

Após a colheita, a cana, é transportada para usina e submetida a vários processos que fornecem seus diversos produtos, tais como:

- Açúcar (principal produto);
- Etanol (principal produto);
- Energia Elétrica (principal produto);
- Melaço (subproduto);
- Óleo fúsel (subproduto);
- Levedura (subproduto);

O açúcar e o etanol são os produtos principais e são obtidos e comercializados em larga escala. Para a produção do álcool, assim que a cana chega à usina ela é esmagada gerando a garapa e depois da adição do melaço rico em sacarose forma-se o mosto que é adicionado a uma mistura conhecida como “pé de cuba”. Então, a fermentação irá ocorrer nas dornas durante 4 a 12 horas ao final, após destilação, obtém-se o etanol (figura 1).

Figura 1: Fluxograma do processamento da cana para fabricação de etanol. Adaptado de Matos (2011).

Alguns fatos, como por exemplo, o preço da gasolina e o preço do barril do petróleo definem a demanda pelo consumo de etanol, em particular o etanol hidratado que é o álcool combustível. Muitas vezes a produção do etanol anidro se faz mais viável devido ao preço da gasolina, se o preço da gasolina na visão do consumidor estiver mais acessível, a produção de álcool anidro se sobressai sobre o hidratado e vice-versa.

O álcool anidro está presente na gasolina em torno de 20%-25%, aumentando a octanagem e atuando como antidetonante. A história mostra alguns episódios em que o etanol se fez mais viável, se apresentando com melhor preço em relação à gasolina e diesel.

Na década de 1970 a Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP) promoveu um embargo do petróleo, dificultando a comercialização nos Estados Unidos, Europa Ocidental e América Latina. Dentro desse contexto, deu-se início ao Programa Nacional do Álcool (Proálcool), através do incentivo do governo e novas usinas de cana de açúcar foram surgindo por todo país (MATOS 2011).

No ano de 2003, com a guerra no Iraque, o preço do barril do petróleo tornou-se extremamente elevado, novamente a produção de etanol para combustível (etanol hidratado) se apresentou mais viável. Atualmente a opção de transportes utilitários flex (tecnologia flex-fuel), que permite a utilização tanto de gasolina quanto de etanol como combustível, se

apresenta como uma ferramenta que permite que os consumidores tenham poder de escolha de qual combustível comprar, ainda que ditado pelo mercado do petróleo.

A combustão do etanol é limpa, propicia um melhor desempenho dos motores e não gera poluentes nocivos ao meio ambiente, se comparado à combustão dos combustíveis fósseis. De um ponto de vista mundial, o álcool pode ser obtido por outras fontes partindo da biomassa amilácea com destaque para os EUA que comercializam bioetanol proveniente do milho e países europeus como Alemanha, Áustria e Holanda que obtêm o bioetanol da batata ou beterraba (MARABEZI, 2010).

Segue abaixo um diagrama que resume a obtenção de etanol de diferentes fontes. É possível observar que para cada matéria prima se tem um tratamento específico até se obter a solução fermentável.

Entretanto, as outras formas de obtenção de etanol, que não a partir de cana-de-açúcar, causam maiores impactos ambientais e utilizam matéria prima que é fonte de alimentos (MATOS 2011; APOSTILA DE BIOETANOL 2008).

O bagaço de cana-de-açúcar é um material lignocelulósico que é obtido pela usina após a moagem da cana de açúcar. Como todo material lignocelulósico, é majoritariamente composto por celulose, lignina e polioses. O bagaço pode ser separado em duas frações (figura 2), a fração fibra compostas por células do esclerênquima e a fração medula composta por células de parênquima (MARABEZI, 2010).

Figura 2: Fração Fibra (esquerda) e Medula (direita) do bagaço de Cana de açúcar. Adaptado de Marabezi (2010)

A produção de etanol a partir da cana de açúcar gera dois importantes resíduos o bagaço e o vinhoto. O vinhoto ou vinhaça é o resíduo industrial da fermentação alcoólica do caldo de cana ou do melaço ou da mistura do caldo e melaço. Em geral, os processos industriais geram de dez a quinze litros de vinhoto para cada litro de álcool produzido (SPRINGER, 1988).

O vinhoto é uma solução aquosa constituída por diferentes sais inorgânicos e compostos orgânicos dissolvidos e apresenta pH ácido (em torno de 3,5 – 4,9). A legislação atual proíbe o descarte direto do vinhoto em rios, lagos, campos etc (RAMOS; CECHINEL, 2009).

Em 2005, a Cetesb publicou a norma P4.231, válida para o estado de São Paulo, que regulamenta a aplicação de vinhoto como fertilizante na lavoura de cana-de-açúcar, desde que a seja realizado o controle da quantidade de potássio no solo.

Atualmente as usinas, de uma maneira geral, utilizam o vinhoto (após tratamento) para aumentar a produtividade de cana, longevidade do canavial e melhoria nas características químicas do solo. Mas devido a grande quantidade produzida, o pré-tratamento do vinhoto se apresenta como uma opção de alto custo, a quantidade produzida de vinhoto pode variar de 15 – 11 litros para cada litro de etanol (ALBERS, 2007).

O bagaço de cana de açúcar que é resíduo tanto da produção de açúcar quanto do etanol, igualmente gerado em grande quantidade, como já foi mencionado acima, encontra sua maior aplicação, atualmente, como combustível sólido para geração de energia elétrica nas próprias usinas sucroalcooleiras.

O ponteiro da cana de açúcar ou capitel (figura 3), juntamente com as folhas e palha, constituem o resíduo agrícola da cana (RAC) denominado por palhiço.

Figura 3: Ponteira da cana de açúcar. Adaptado de Gurgel (2007)

A produção de açúcar e álcool utiliza somente a fração colmo da cana-de-açúcar. O palhiço, na maioria das usinas, é deixado no campo para repor os nutrientes do solo e contribuir para a lavoura da cana figura 4 (CORTEZ 2010).

Figura 4: Palhiço devolvido ao campo. Adaptado de Gurgel (2007)

Da mesma forma que o bagaço de cana de açúcar, o palhiço já é igualmente utilizado como combustível sólido para geração de energia elétrica em algumas usinas sucroalcooleiras da região de Piracicaba no interior do Estado de São Paulo (RIPOLI, 2002).

A composição química do palhiço é semelhante à composição da folha da cana de açúcar (tabela 1) (HASSUANI, 2005; CORTEZ 2010).

Tabela 1 – Composição Química do Palhiço da Cana-de-açúcar

Componentes	% em massa
Celulose	40,1 ± 0,1
Poliose	30,7 ± 0,2
Lignina total	22,9 ± 0,2
Cinzas	2,2 ± 0,2
Extrativos (cicloexano/etanol 2;1)	3,0 ± 0,3
Total	98,9 ± 0,3

Fonte: Cortez (2010).

Com o aumento da demanda pela produção de etanol, novos processos (etanol de segunda geração) estão em estágio final de desenvolvimento. Diferente do etanol de primeira geração, que utiliza sacarose como precursor, o etanol de segunda geração emprega a glicose liberada pela hidrólise da celulose presente nos tecidos vegetais.

1.2 Glicose

As plantas realizam a fotossíntese e obtêm como produto oxigênio e açúcares que são utilizados para seu próprio desenvolvimento, isto é, crescimento e reprodução,

A fotossíntese é um processo endotérmico e anabólico, ocorrendo a incorporação de energia e síntese de matéria orgânica. A respiração é um processo exotérmico e catabólico ocorrendo à liberação de energia e utilização de matéria orgânica. O equilíbrio entre esses dois processos depende da nutrição e do desenvolvimento da planta.

Durante o dia as plantas respiram e fazem fotossíntese, enquanto que durante a noite apenas respiram. Quando a fotossíntese é mais intensa que a respiração, a planta desenvolve-se bem e acumula material de reserva (APOSTILA DE BIOLOGIA, 2001). Abaixo a reação geral da fotossíntese:

Os açúcares ou carboidratos constituem um dos materiais de reserva das plantas. Os carboidratos são aldeídos ou cetonas poli-hidroxiados, isto é, poli-hidroxialdeídos ou poli-hidroxicetonas (BETTELHEIM, MARCH 1998). Os carboidratos podem se ligar um ao outro de maneira a constituírem moléculas de maior massa molar, podendo ser classificados como: Monossacarídeos, Oligossacarídeos e Polissacarídeos.

A glicose é o carboidrato mais comum gerado pela fotossíntese, sendo o açúcar mais importante na natureza. É a hexose mais estável do ponto de vista termodinâmico (ALLINGER, 1976).

A forma mais abundante de glicose encontrada na natureza é β -D-glicopiranosose.

Figura 5: Representações da D-Glicose: Projeção de Fischer (centro) e Glicopiranoses (α e β).

A glicose é denominada D-glicose, quando o grupo hidroxila (OH) do quinto carbono (numeram-se os carbonos a partir da função aldeído) está à direita na projeção de Fischer (figura 5). Os grupos hidroxilas reagem de maneira reversível, com aldeídos para formar as ligações hemiacetal e acetal (ALLINGER, 1976).

1.3 Estrutura e Distribuição Componentes Macromoleculares dos Tecidos Vegetais

A celulose, as polioses e a lignina são os principais constituintes das células vegetais. Nas paredes celulares das células vegetais estes três constituintes estão organizados em função das diferentes camadas e subcamadas da parede celular (figura 6).

A lamela média LM (ML na figura 6) é a região que separa as células e possui uma grande quantidade de lignina, pouca celulose e polioses; na camada primária (P) da parede celular as fibrilas de celulose estão dispostas de uma maneira randômica; na subcamada secundária S1 as fibrilas estão dispostas com uma orientação de aproximadamente 45°; na subcamada secundária S2 as fibrilas de celulose estão orientadas com ângulo próximo a 90°, sendo essa a camada mais espessa. A composição química e a orientação das fibrilas podem variar dependendo da espécie de planta que está sendo considerada (FENGEL e WEGENER, 1989).

Figura 6: Modelo de estrutura da parede celular. Adaptado de Fengel e Wegner (1989)

1.4 Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante no planeta, representando em torno de 95% no algodão e 50% na madeira (em base seca). É considerada uma fonte inesgotável no que diz respeito à demanda crescente por produtos renováveis e ambientalmente sustentáveis (BETTELHEIM, 1998).

Desde que Anselme Payen, em 1834, isolou de plantas verdes uma substância que posteriormente foi denominada de celulose, essa substância tem sido continuamente pesquisada (YOUNG, ROWELL, 1986).

A estrutura da celulose é uma das mais simples dentre os polissacarídeos, é um homopolímero sindiotático linear, constituído por monômeros de β - D- glicopiranosose com

ligações glicosídicas do tipo β - (1 $\rightarrow$ 4) (figura 7). Ao longo das cadeias poliméricas da celulose coexistem regiões cristalinas e amorfas (FENGEL e WEGENER, 1989).

Figura 7: Estrutura da Celulose.

As moléculas de celulose estão organizadas em elementos fibrilares, sendo as micro e macro fibrilas as unidades básicas da parede celular que se organizam nas diferentes camadas da parede celular.

1.5 Polioses

As polioses são polissacarídeos constituídos de vários monômeros diferentes dentre os quais se destacam pentoses, hexoses, ácidos hexurônicos e desoxihexoses. Contêm ainda grupos acetila e ácidos urônicos. As proporções destes açúcares variam nas diferentes espécies de plantas.

As polioses apresentam uma relação direta com a celulose e a lignina, contribuindo com a rigidez da parede celular em tecidos com lignina, constituindo cerca de 20% - 30% da massa seca do xilema (FENGEL e WEGENER, 1989).

Estes polissacarídeos são também denominados por hemiceluloses, sendo este termo associado ao fato de ter se acreditado que estes polissacarídeos eram os precursores da celulose (Fengel e Wegner, 1989). Neste trabalho será adotado apenas o termo *POLIOSES*.

1.6 Lignina

As macromoléculas de lignina constituem a segunda maior fonte de carbono na natureza, sendo a principal fonte de carbonos aromáticos. É responsável pela evolução das plantas assumindo funções importantes como estruturação e sustentação da planta. É um componente existente nos tecidos vasculares das plantas superiores, ou seja, gimnospermas e angiospermas, nas quais sua quantidade corresponde a 20% - 40% massa seca. Em plantas

anuais a lignina está presente em quantidade de até 20% - 25% (FENGEL e WEGENER, 1989; BELGACEM, GANDINI, 2008).

A estrutura da lignina não pode ser descrita de maneira completa como ocorre para celulose e as polioses. Assim, diversos modelos vem sendo propostos na literatura e ainda são objeto de estudo. A lignina é sintetizada a partir de três álcoois precursores: álcool *p*-hidroxicinâmico, álcool coniferílico e álcool sinapílico (figura 8).

Todos esses álcoois (monolignóis) são sintetizados a partir da fenilalanina por rotas específicas para a síntese de cadeias fenilpropânicas. Quando os álcoois são incorporados na macromolécula de lignina constituem as unidades *p*-hidroxifenila (*H*), guaiacila (*G*) e siringila (*S*), respectivamente (MITTAL, 2012).

Figura 8: Álcoois precursores da Lignina: álcool *p*-cumarílico (I); álcool coniferílico (II) e álcool sinapílico (III). Adaptado de Fengel e Wegener (1989).

O modelo de Lignina proposto por Nimz para madeira de angiosperma é um dos mais citados na literatura (figura 9). A estrutura química e a distribuição da massa molar de ligninas dependem de vários fatores, tais como: idade da planta, espécie vegetal, tecido considerado, método de isolamento etc (GURGEL, 2010).

Figura 9: Modelo de Lignina proposto por Nimz (1974). Adaptado de Fengel e Wegener (1989).

Acredita-se que a lignina presente na lamela média (região localizada entre as células) forme uma rede tridimensional, enquanto que a lignina presente nas paredes celulares apresenta-se distribuída nos interstícios existentes entre os polissacarídeos celulose e polioses.

Do ponto de vista industrial, a lignina pode ser obtida como subproduto dos processos de polpação empregados para a produção de celulose e papel. Todavia, apenas uma quantidade muito pequena é recuperada. No processo de polpação mais empregado atualmente (processo Kraft), a lignina presente nos licores de polpação é queimada para a recuperação de compostos inorgânicos. No processo sulfito, as ligninas podem ser recuperados como lignossulfonatos, que são empregados em diferentes processos industriais como dispersantes.

A lignina pode ainda ser utilizada como correagente para a produção de resinas que são constantemente utilizadas na confecção de painéis. No caso das resinas fenol-formaldeído

a lignina atua como substituto do fenol. Nas resinas ureia-formaldeído e nas resinas à base de poliuretana, a lignina atua como um terceiro componente. A adição de lignina nestas resinas aumenta a resistência das chapas de madeira contra ação da umidade (BELGACEM, GANDINI 2008; GLASSER, SARKANEN, 1989).

1.7 O Futuro da Indústria de Biocombustíveis e outros Produtos

1.7.1 ETANOL

De uma perspectiva histórica, as civilizações antigas faziam uso da biomassa para a produção de álcool em bebidas como vinho, cerveja etc. Mas, somente no início do século XX o etanol surge como um possível combustível para os carros.

No ano de 1908, Henry Ford desenvolve o Ford modelo T movido a etanol, devido ao baixo preço deste em comparação com a gasolina. Já o Ford modelo A era equipado com carburador preparado para gasolina, álcool ou uma mistura dos dois (gasohol) (MOUSDALE, 2010).

Em 20 de Março de 2003, como consequência da guerra do Iraque, as indústrias automobilísticas introduzem no mercado os veículos flex. Em paralelo, os EUA passam a produzir etanol do amido do milho e atualmente são os maiores produtores de etanol do mundo. Entretanto, o etanol brasileiro alcançou o status de commodity que é importado para os EUA. Em 2006, a França construiu a primeira indústria de etanol de amido de milho na Europa (MOUSDALE, 2010; ABENGOA BIOENERGY, 2014).

O pré tratamento para obtenção de etanol depende do substrato: milho, cana-de-açúcar, sorgo, trigo etc. Na utilização da cana-de-açúcar como substrato, o atual processo tem sido usado convencionalmente para produzir etanol (1ª geração) do melaço. A produção de etanol celulósico, mais conhecido como etanol de segunda geração, somente agora começa a operar em escala piloto experimental (MOUSDALE, 2010).

Atualmente busca-se por novos materiais lignocelulósicos que possam colaborar com a produção de etanol de segunda geração. A biomassa lignocelulósica é composta em sua grande maioria por celulose, polioses e lignina, sendo resistente a hidrólise enzimática por causa da lignina e da estrutura cristalina da celulose.

Em todos os casos, a utilização da celulose inicia-se pela recuperação deste polissacarídeo por meio de operações denominadas de pré-tratamento da matriz

lignocelulósica, ou seja, para obter a celulose a matriz lignocelulósica deve ser submetida a métodos de deslignificação a fim de separar a celulose das polioses e da lignina.

Como a lignina é bastante hidrofóbica e a celulose é hidrofílica, a compatibilidade destes componentes no tecido vegetal é obtida por meio das polioses que são constituídas de cadeias de polissacarídeos amorfas.

A lignina restringe o acesso de enzimas aos polissacarídeos e reduz a eficiência dos processos de hidrólise. Especula-se ainda sobre o etanol de terceira geração que seria proveniente do gás de síntese obtido pela queima controlada da biomassa vegetal.

Para o futuro do etanol no mercado de combustíveis existem ainda algumas estratégias que visam restringir o uso de combustíveis de origem fóssil. Com isso algumas formas de produção de etanol como o proveniente da cana-de-açúcar, irão adquirir preços mais competitivos em relação à gasolina. Acordos internacionais sobre a taxaço de carbono podem ser necessários para uma economia mais coerente para o uso de biocombustíveis e outras fontes de energia renováveis (MOUSDALE, 2010; ABENGOA BIOENERGY, 2014).

1.7.2 BIOELETRICIDADE

Em geral, a bioeletricidade é proveniente da queima de materiais lignocelulósicos, no caso da cana-de-açúcar, é o RAC e o bagaço que são queimados para a geração de vapor que irá movimentar a turbina e produzir a energia elétrica. Esse fato cria a questão bioeletricidade ou etanol celulósico, o que é mais importante?

A resposta: depende do contexto e do valor econômico agregado ao produto, já que a fim de evitar maior consumo de terra fértil para a produção de biocombustível, um melhor aproveitamento das terras se faz necessário. Neste contexto, a indústria de biomassa irá considerar os produtos que apresentarem maior valor de mercado (açúcar e/ou álcool e/ou energia).

1.7.6 BIORREFINARIA

As pesquisas visando a produção de etanol celulósico despertaram um outro campo de investigação, igualmente importante, visando o aproveitamento integral da biomassa vegetal para a produção de vários outros produtos químicos. Além do etanol celulósico, vários outros produtos podem também serem obtidos da biomassa vegetal.

Dentre estes, podem ser citados: ácidos carboxílicos, lipídeos, derivados de lignina, terpenos, álcoois, polióis e compostos furânicos, principalmente furfural e hidroximetilfurfural (HMF). Esses derivados são produtos de suma importância para a sociedade, como por exemplo, o etanol, o furfural e o HMF que são amplamente utilizados na indústria automobilística e farmacêutica, respectivamente. Abaixo segue um esquema de reações envolvidas na produção destes derivados da biomassa:

Além dos produtos indicados acima, o tratamento de materiais lignocelulósicos com ácidos minerais leva à produção, mais ou menos abundante, de um resíduo genericamente denominado de humina ou huminas.

Por exemplo, a humina empregada neste trabalho foi obtida como resíduo da produção de ácido levulínico a partir do tratamento do bagaço de cana-de-açúcar com solução aquosa de ácido sulfúrico. Quando obtida a partir de matérias primas não deslignificadas, a humina pode estar associada, química e/ou fisicamente, à lignina.

1.8 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS MATERIAIS

Os materiais e suas propriedades podem ser definidos de acordo com o tipo de ligação química e arranjo atômico, ou seja, pela sua estrutura atômica.

Nas ligações metálicas os elétrons estão livres como em uma nuvem e, em consequência, os metais apresentam boa condução de calor e eletricidade, são deformáveis (usináveis), apresentam brilho e elevado ponto de fusão.

As cerâmicas são materiais combinados entre elementos metálicos e não metálicos como os óxidos, nitratos, carbonatos, etc. Os exemplos mais comuns de materiais cerâmicos são cimento, vidro e minerais de argila. Possuem ligações covalentes e, predominantemente,

ligações iônicas. Por isto, os materiais cerâmicos apresentam baixa condutividade de calor, elevada temperatura de fusão e são duros e quebradiços.

Os polímeros são compostos orgânicos podendo vir de fontes renováveis (biomassa) ou não renováveis (derivados do petróleo).

Os polímeros possuem predominantemente ligações covalentes, nas quais há compartilhamento de elétrons, os materiais poliméricos apresentam interações de van der Waals e em alguns casos a ligação de hidrogênio. Devido a essas ligações e interações entre moléculas, os polímeros apresentam baixa densidade, baixa temperatura de fusão e não são bons condutores de eletricidade e de calor.

Os compósitos são sistemas conjugados, isto é, uma combinação entre materiais, com união de fases e com propriedades distintas para maximizar ou minimizar uma ou mais propriedades específicas. As fases são separadas por uma interface parcialmente definida que parte do princípio da ação combinada.

Em geral, os materiais compósitos são compostos por duas fases, a matriz que é a fase envolvente e a fase dispersa. As propriedades dos compósitos são uma função das propriedades das fases constituintes, de suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa.

Os painéis de madeira são considerados materiais compósitos. Uma vez que apresentam uma fase matriz, como a madeira ou seus derivados, e uma fase envolvente como as resinas utilizadas para unir a fase matriz. Os painéis de madeira serão discutidos mais adiante.

1.8.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS MATERIAIS

As propriedades mecânicas variam dentre os materiais, entretanto de maneira geral todos os materiais podem ser transformados em corpos de prova e ensaiados mecanicamente seguindo algum padrão já previamente catalogado, como por exemplo, alguma norma (ASTM, ABNT etc.).

É recomendável que se siga algum padrão para garantir a reprodutibilidade do ensaio mecânico. No Brasil segue-se a Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, tanto para ensaios quanto para preparação de corpos de prova (CP).

Normalmente quando se pensa em materiais no estado sólido se pensa também em propriedades mecânicas, ou seja, como o material se comporta ante uma força física aplicada diretamente sobre o mesmo. Dependendo da aplicação do material, os engenheiros estão

interessados em uma ou outra propriedade do material, tais como, rigidez, tenacidade, ductilidade entre outras. Essas propriedades podem ser estudadas em ensaios mecânicos de tensão-deformação.

O ensaio de tração é um dos ensaios mecânicos mais importantes, pois permite analisar diversas propriedades mecânicas dos materiais. O corpo de prova (CP) é deformado até a fratura por uma carga de tração que é aumentada gradativamente e aplicada uniaxialmente no maior eixo do corpo de prova.

O ensaio de tração é destrutivo, já que o CP é deformado permanentemente (deformação plástica) até o surgimento de fratura. A tensão é definida pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Com σ igual a tensão em Pascal (Pa) ou em Newton por unidade de área (N/m^2 ou cm^2 ou mm^2), F igual a carga em Newton (N) e A igual a área do CP. A deformação é definida pela seguinte relação:

$$\epsilon = \frac{l_i - l_o}{l_o} = \frac{\Delta l}{l_o} \quad (2)$$

Com ϵ igual à deformação, l_o como comprimento do CP antes do ensaio e l_i o comprimento instantâneo.

A deformação elástica é um processo de deformação no qual um corpo de prova irá se deformar quando é submetido a uma tensão e após a liberação dessa tensão o corpo de prova irá retornar à conformação original/inicial. Já deformação plástica é a deformação permanente, ou seja, após a liberação da tensão o corpo de prova não retorna à sua conformação original/inicial.

Um parâmetro importante nesse tipo de ensaio mecânico é o limite de resistência à tração – LRT, que corresponde à tensão máxima que o CP pode suportar sob tração. Durante a aplicação da tração a deformação fica concentrada em um único ponto formando o “empescoamento” do CP, até ocorrer a fratura. A resistência à fratura é a tensão aplicada (e medida) no momento da fratura.

Outro parâmetro importante é o módulo de elasticidade (MOE) ou módulo de Young que é uma propriedade mecânica que informa características da rigidez do material, a tensão

de escoamento e tensão de ruptura (MOR). O módulo de elasticidade pode variar bastante, pois depende do material (metal, cerâmica, polímero ou compósito). A determinação do módulo de elasticidade se dá pelo quociente entre tensão e deformação:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3)$$

Como já foi mencionado acima o ensaio de tração é um ensaio de tensão destrutivo, pois ocorre fratura. O termo fratura significa a separação de um CP em duas ou mais partes como consequência da aplicação de uma tensão que pode ser de tração, compressão ou cisalhamento. A fratura pode ser dúctil ou frágil.

Na fratura dúctil, durante o ensaio de tração, o material sofre o empescoamento no decorrer do ensaio, formando a trinca que continua a crescer no CP que recebe a tensão, então finalmente ocorre fratura (rompimento). Já na fratura frágil acontece sem qualquer deformação com rápida propagação de trinca no CP.

Os concentradores de tensão (CT) são fatores que colaboram para a fratura acontecer. Concentradores de tensão caracterizam uma região no CP que amplia a tensão aplicada durante o ensaio, como por exemplo, um poro ou um defeito no material (CALLISTER JUNIOR, 2008).

1.9 PAINÉIS DE MADEIRA – *HARDBOARDS*

Os painéis à base de madeira são produtos fabricados com laminas ou partículas em diferentes estágios de desagregação, aglutinadas pela ação de um agente aglutinante (resina), pressão e calor (FERRO, 2013).

Os painéis de madeira foram desenvolvidos no início do século XX nos EUA, originalmente de fibras celulósicas – *fiberboards*. Na década de 20, a primeira planta piloto de *hardboard* foi construída na Suécia, denominado de *wallboard*.

Entretanto, somente durante a segunda guerra mundial na Alemanha é que se produzia em grande escala painéis para construção devido à escassez de materiais de construção civil (BAIRD; SCHWARTZ, 1952).

Apenas na década de 70, nos EUA, é que começam a ser produzidos painéis para construção civil em escala industrial (LAHR; SILVA 2008). Existem diversos tipos de painéis de madeira. De uma maneira resumida e simplificada segue um esquema de classificação:

Alguns tipos de painéis de madeira como o Fiberboard – MDF merece ser comentado. O MDF – *médium density fiberboard*, é muito utilizado na construção civil e pela indústria moveleira. Geralmente, os painéis MDF são produzidos a partir de fibras de média densidade, impregnados com resina de ureia-formaldeído.

A linha de produção dos painéis MDF inicia-se com a formação de um colchão de fibras de madeira com umidade em torno de 20%, então com aplicação de calor e pressão e com uma impregnação subsequente de uma resina como ureia-formaldeído ou resina poliuretana à base de óleo de mamona, obtém-se o MDF (GAMA, 2010).

Outro tipo de painel que merece destaque é o painel do tipo *Oriented Strand Board* – OSB. Esses painéis são amplamente utilizados na construção civil e na indústria moveleira. Os painéis do tipo OSB são produzidos a partir de tiras de madeira em forma de camadas

cruzadas e orientadas e assim como o MDF, o OSB também são produzidos através da aplicação de pressão e calor (LAHR; SILVA, 2008).

Os *hardboards* também são produzidos a partir da aplicação de calor e pressão. Atualmente são aplicados mais como pisos na construção civil e como pranchetas e fundo de gavetas na indústria moveleira. Os *hardboards* podem ser fabricados a partir de três processos: seco, semi - seco e úmido (BAIRD; SCHWARTZ, 1952).

No processo seco, o procedimento geral inclui as seguintes etapas: polpação mecânica de pedaços de madeira, trituração, refino, colagem com resina e cera, secagem, formação de um colchão de material com resina, prensagem à quente, tratamento térmico das chapas recém-prensadas e umidificação. As matérias primas podem ser madeiras de folhosas ou coníferas em pedaços, trituradas ou em pó.

A etapa de prensagem é realizada rapidamente (em torno de 4 minutos) e a temperaturas elevadas (210° C). O tratamento térmico é realizado em forno com o objetivo de reduzir a umidade no *hardboard* recém prensado, e assim melhorar a estabilidade dimensional e melhorar as propriedades mecânicas. A temperatura dos fornos atingem temperaturas maiores que 170°C.

No processo úmido, o procedimento contempla as etapas de aglomeração dos pedaços de madeira, formação do colchão, prensagem, tratamento térmico, umidificação, secagem e acabamento. Nesse processo vale a pena ressaltar a produção de *fiberboard*, que emprega o bagaço de cana-de-açúcar, bem como outros materiais lignocelulósicos fibrosos.

Na produção de *fiberboard*, a matéria prima fibrosa pode ser aquecida com o vapor ou submetida a processos térmicos com água antes de ir para a etapa de refino. A partir dessa etapa, as fibras são lavadas para remover açúcares e misturadas com aditivos para melhorar a adesão entre as fibras.

Em geral, resinas não são utilizadas na produção dos *fiberboards*, a adesão se dá pela lignina fundida. O colchão de fibras apresentam normalmente 60% de umidade (base seca), que é reduzida para 4% na etapa de prensagem à quente. A temperatura de prensagem varia de 160° a 230°C.

No caso da produção de *hardboard* pelo processo úmido, a matéria prima é lavada para remover sujeira e detritos, sendo então aquecida a vapor sob pressão para liberar açúcares. Depois dessa etapa, a matéria prima é refinada e misturada com água, resina fenol-formaldeído e cera, antes da formação do colchão. Uma vez formado, o colchão é levado para ser comprimido nos rolos de prensagem por 8 minutos a 200°C.

E, finalmente, no processo seco úmido, o procedimento geral inclui a etapas de polpação, formação do colchão (a partir da matéria prima úmida), secagem, prensagem, tratamento térmico, umidificação e acabamento. Esse processo é semelhante ao processo de *fiberboard* até a etapa de prensagem, e é semelhante ao processo de *hardboard* nas etapas de tratamento térmico e umidificação. A matéria prima pode ainda ser misturada com óleo de linhaça, asfalto e cera, não sendo necessária a adição de resina.

Os colchões de fibras normalmente apresentam cerca de 60% de umidade (base seca), as fibras são passadas através de um secador para diminuir o seu teor de umidade para 4%. Os secadores operaram com temperaturas de entrada de 230°C e temperaturas de saída de 160°C. A partir do secador, as esteiras de fibra passam por um pré-secador de prensa ou um forno de pré-aquecimento. A finalidade dessa etapa é reduzir o teor de umidade, a fim de minimizar o ciclo de prensagem à quente (BAIRD; SCHWARTZ, 1952).

Como citado anteriormente, a matéria prima mais comum para a produção de painéis de madeira são cavacos de madeira de folhosas ou coníferas, que podem ser trituradas ou moídas antes do tratamento.

Na produção de todos esses painéis acrescentam-se aditivos como asfalto e cera e resinas como o fenol-formaldeído, ureia-formaldeído ou resina poliuretana derivada do óleo de mamona (BAIRD; SCHWARTZ, 1952).

Atualmente, os *hardboards* podem ser trabalhados de diversas formas: estampadas, curvadas, moldadas, usinadas, cisalhadas e pintadas. A madeira de *Eucaliptus* originária de reflorestamento e certificada é uma das mais utilizadas na produção de *hardboards*, dentro outros motivos, por apresentar um alto teor de lignina.

1.10 Motivação

Com base na importância dos resíduos agrícolas gerados em grande quantidade e pouco valorizados no contexto atual e considerando a potencialidade de se utilizar as frações da planta de cana de açúcar que não são aproveitados pela usina (RAC), bem como a fração medula do bagaço de cana de açúcar tem-se a proposta deste trabalho de realizar um estudo preliminar sobre a produção de painéis do tipo *hardboard* a partir destas matérias primas.

A biomassa vegetal pode ser considerado como um material compósito, onde, apesar de presente em menor quantidade, a lignina pode ser considerada a fase envolvente e a celulose a fase dispersa e as polioses colaborando com a interface entre lignina e celulose.

Considerando-se ainda que a lignina apresenta temperatura de amolecimento (ou transição vítrea), processos de compressão à quente poderiam dar origem a materiais particulados do tipo *hardboard*.

Como motivação adicional e conhecendo-se a produção de humina como subproduto dos processos conversão da biomassa realizados sob condições de hidrólise ácida com ácidos minerais, decidiu-se acrescentar um estudo preliminar para valorização da humina como componente adicional para a produção *hardboard*.

Os ensaios foram realizados com base nos métodos e condições de produção de *hardboard* já estabelecidos pela indústria.

2. Objetivos

A partir da motivação descrita no item anterior, o objetivo da presente dissertação é a produção e caracterização de materiais aglomerados do tipo *hardboard* a partir de resíduos da colheita da cana-de-açúcar.

Visando o atendimento deste objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

1. Produção e caracterização de materiais aglomerados empregando-se exclusivamente a fração medula do bagaço de cana-de-açúcar:

- Estudo das condições de processamento;
- Caracterização térmica e mecânica dos produtos obtidos.

2. Produção e caracterização de materiais aglomerados empregando-se a fração medula do bagaço de cana-de-açúcar e resina fenol-formaldeído;

- Estudo do efeito da quantidade de resina fenol-formaldeído;
- Caracterização térmica e mecânica dos produtos obtidos.

3. Produção e caracterização de materiais aglomerados empregando-se a fração medula do bagaço de cana-de-açúcar, humina e resina fenol-formaldeído;

- Estudo do efeito da quantidade de humina;
- Caracterização térmica e mecânica dos produtos obtidos.

4. Produção e caracterização de materiais aglomerados empregando-se as diferentes frações do resíduo agrícola da colheita da cana-de-açúcar – RAC (ponteiro, miolo e casca) e resina fenol-formaldeído.

- Caracterização térmica e mecânica dos produtos obtidos;
- Estudo comparativo com amostras de madeira de *Pinus*.

3. Procedimento Experimental

Foram coletadas em torno de 30 plantas de cana de açúcar e 4 sacos de 40 litros de bagaço de cana de açúcar cedidos pela Usina de Iacanga, localizada a 12 quilômetros do município de Iacanga, no interior do Estado de São Paulo.

A Usina de Iacanga foi fundada em junho de 2007 por empresários de Ribeirão Preto, a usina produz em torno de 800 mil litros de etanol por mês, produz ainda energia elétrica para distribuição a municípios próximos. Em 2014 a usina iniciou a produção de açúcar, com uma primeira expectativa de produção de 85 toneladas de açúcar para o ano de 2015.

Uma vez recebidas no laboratório, as plantas foram cortadas para a separação do capitel (figura 10), o qual foi subdividindo em duas frações: ponteira e colmo com casca. Uma vez separadas, estas frações foram armazenadas em freezer. O bagaço de cana-de-açúcar foi separado nas frações fibra e medula por lavagem com água corrente, empregando-se peneiras com diferentes aberturas.

Outro material utilizado no trabalho foi a humina cedido pelo Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol - CTBE. É um material residual de uma série de procedimentos e reações químicas realizadas neste centro de pesquisas.

Conforme citado na seção 1.7.6, quando obtida a partir de matérias primas lignocelulósicas, a humina pode estar associada, química e/ou fisicamente à lignina. Também se utilizou a serragem do *Pinus* sp que foi cedida pelo LaMEM-EESC-USP.

Figura 10: Capitel separado da planta cana de açúcar.

3.1 Tratamento do material

De início, cada fração do capitel foi descongelada medindo-se a massa inicial por meio de uma balança analítica da marca BOECO e a umidade por uma balança Bell Engineering. A massa seca foi determinada pela seguinte relação:

$$M_s = \frac{M_i (100 - U)}{100} \quad (4)$$

Sendo U a umidade medida na balança de umidade, M_i a massa inicial medida na balança analítica e M_s a massa seca.

A fração ponteira foi cortada em pedaços (figura 11) e em seguida seca em uma estufa de circulação de ar da marca NOVA ÉTICA, a 45°C por um período de 24 horas. Uma vez seco, o material foi triturado em moinho de facas e ensacado.

Figura 11: Fração ponteira da cana de açúcar.

Esse material triturado foi extraído em sistema soxhlet com cicloexano:etanol (1:1/v:v) por uma semana e, posteriormente, com água, em sistema soxhlet também por uma semana.

Com a fração colmo com casca (figura 12), após ter sido descongelado e medido, a massa seca foi determinada pelo mesmo procedimento e instrumento utilizados com a fração ponteira, o colmo foi subdividido em outra duas frações: miolo e casca.

Figura 12: Colmo com Casa (esquerda), frações casca e miolo (direita).

A fração miolo foi cortada em discos e prensadas em uma prensa da marca NOWAK (figura 13), operando com carga de 10 toneladas, por 3 minutos. A fração miolo foi submetida a extração com água destilada. A fração casca foi submetida à prenagem nas mesmas condições que as empregadas para a fração miolo, sendo depois submetida a extração orgânica (com hexano) e, posteriormente, com água.

As extrações com água e mistura de solventes orgânicos foram realizadas em um sistema análogo ao que foi utilizado com a ponteira. Após as extrações tanto a fração miolo quanto a fração casca foram secas e trituradas no moinho de facas.

Figura 13: Prensa (esquerda), copo de prensagem (centro) e fração recém prensada (direita).

A humina foi colocada para secagem na estufa de circulação de ar a 45°C por 24h, foi pesada, mediu-se a umidade e determinou-se pela relação 4 a massa seca. Em seguida, a humina foi armazenada.

Com o *Pinus sp* se mediu a umidade, pesou-se e também pela relação (4) determinou-se a massa seca.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

A microscopia eletrônica de varredura – MEV é uma técnica de geração de imagens em escala nanométrica. A análise por MEV foi realizada em dois conjuntos de amostras.

O primeiro conjunto corresponde as amostras “*in natura*” obtidas da cana-de-açúcar e do bagaço de cana de açúcar e suas duas frações (fibra) e (medula) e fração ponteira do RAC

As amostras de bagaço de cana-de-açúcar já estavam separadas, preparadas e estocadas no laboratório e foram empregadas em outros trabalhos do grupo. A amostra da ponteira foi preparada conforme descrito na seção 3.1.

O segundo conjunto analisado corresponde aos corpos de prova preparados para os ensaios de tração, após a realização dos respectivos ensaios. O objetivo principal desta análise foi a verificação da qualidade da dispersão das resinas FF empregadas para a preparação dos corpos de prova.

As fotomicrografias de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 com detector OXFORD (modelo 7060), operando com feixe de elétrons de 15kV, corrente de 2,82A e I probe de 200pA. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 e mantidas em dessecador até o

momento de análise. As condições de metalização foram as seguintes: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60mA e taxa de deposição 0,60nm/s.

3.3 Preparação dos Corpos de Prova

3.3.1 Prensagem em duas etapas

A prensagem em duas etapas compreende uma primeira prensagem à frio e uma à quente. A prensagem à frio foi realizada em duas etapas: A primeira etapa consiste em pesar 5g de medula na balança analítica, acrescentar em torno de 10ml de água, misturar e prensar (prensa NOWAK) à frio pela aplicação de uma carga de 12ton por 5min, obtendo-se assim um disco de aproximadamente 3mm de espessura por 5cm de diâmetro.

Em seguida, o disco obtido foi prensado em uma prensa aquecida, da marca *Perkin Elmer*, a temperaturas elevadas (em torno de 180°C), com carga de 10 ton por 5 minutos. Foram realizadas prensagens de um único disco por vez e também de vários discos (2 a 4 discos). A utilização de maior número de discos leva à obtenção de corpos de prova mais espessos.

Visando a otimização do processo de prensagem, a segunda etapa foi realizada empregando-se diferentes tempos de prensagem (20min, 15min, 10 min, 8 min, 7min e 5min); temperaturas (180°C, 200°C e 220°C) e carga aplicada (8 toneladas, 1,5 toneladas e 0,9 toneladas).

3.3.2 Prensagem em uma etapa

Este segundo processo foi realizado a partir de um molde especialmente construído para este trabalho e a mesma prensa empregada (prensa NOWAK) para o sistema em duas etapas. O suporte para os corpos de prova foram especialmente desenhados para um perfeito encaixe no molde (figuras 14 e 15).

Figura 14: Copo artesanal (esquerda e central) e acessórios 7 moldes (direita) para prensagem térmica.

Figura 15: Esquema de Prensagem.

3.4 Construção dos Corpos de Prova

3.4.1 Construção dos Corpos de Prova de Medula com Resina

FF

Os corpos de prova foram construídos a partir da fração medula do bagaço de cana-de-açúcar. A resina empregada neste trabalho foi a fenol-formaldeído doada pela empresa SII GROUPS unidade de Rio Claro–SP. A especificação do fabricante indica que o tempo de cura da resina a 150°C é de 5 minutos.

O efeito da quantidade de resina (densidade de 1,2g/cm³) foi estudado com as seguintes quantidades de resina: 33,3% (14ml), 30% (12ml), 25% (10 ml), 18% (7ml), 15% (5ml) e 10% (3ml) para 30g de matéria homogênea. Essa quantidade entra na composição final do CP que é composto por 3g de material homogêneo, ou seja, medula e resina. Por exemplo, misturou-se 20g medula e 10 ml de resina FF e macerou-se por 30-40min manualmente.

Em seguida, peneirou-se em peneira de 16 mesh, macerou-se novamente e por fim, homogeneizou-se por moagem em um moinho de facas. O material foi novamente peneirado. Os corpos de prova foram preparados com a fração menor ou igual a 100mesh, ao final tinha-se 30g de material homogêneo com 25% de resina fenólica.

O material (em torno de 3g) é inserido no molde (figura 14) e ao final da prensagem obtém-se um CP de aproximadamente 10 cm de comprimento e 1 cm de largura com 0,2 cm de espessura. Após a prensagem os CPs foram lixados com lixa fina em uma politriz (lixadeira) da marca *Black & Decker* para a retirada de “rebarbas”.

Foram produzidos 10 CPs e após terem sido lixados, foram medidos as dimensões, o volume, a massa e a densidade média do conjunto de cada composição dos CPs, desses 10CPs foram selecionados 6 CPs para a realização dos ensaios de tração, os 6 CPs mais próximos em termos de dimensões. Os CPs foram submetidos aos ensaios mecânicos de tração.

Após esses ensaios analisou-se os resultados utilizando-se como parâmetro os valores de MOR, tensão máxima e módulo de elasticidade-MOE e por meio desses parâmetros selecionou-se a melhor composição, isto é, quantidade de resina FF mais adequada. Nesta melhor condição foram preparados corpos de prova com o material residual humina e as demais frações do RAC: ponteira, casca de colmo e miolo do colmo.

Para fins de comparação, corpos de prova preparados com serragem de pinus sp (cedido pelo LaMEM/EESC/USP) também foram preparados e analisados por ensaios de tração.

3.4.2 Preparação de Corpos de Prova com HUMINA

A humina empregada neste trabalho foi cedida pelo CTBE é um material residual de uma série de procedimentos de hidrólise ácida (ácido sulfúrico) do bagaço de cana-de-açúcar. A humina é obtida como subproduto na hidrólise ácida de materiais lignocelulósicos, conforme citado anteriormente, bem como de polissacarídeos e monossacarídeos, em rendimentos de até 40%, sendo ainda um resíduo para o qual não se encontrou aplicação.

Conforme citado na seção 1.7.6 quando obtida a partir de matérias primas lignocelulósicas, a humina pode estar associada, química e/ou fisicamente, à lignina. Visando uma aplicação para este subproduto e considerando-se a presença de lignina, ensaiou-se algumas preparações com uso de humina como agente de aglutinação em *hardboards*.

Uma vez determinado a quantidade ideal de resina FF, nas mesmas condições de produção dos CPs anteriores (150°C; 5 min e carga de 0,5 tonelada), estudou-se o efeito da quantidade de humina, em substituição à medula de cana de açúcar.

De maneira análoga ao descrito anteriormente, foram produzidos 10 CPs para cada quantidade de humina, sendo 6 deles selecionados para a realização dos ensaios de tração. As quantidades de humina empregadas foram de 12,5%, 25%, 37%, 50%, 63% e 75%.

Para a compreensão das quantidades de humina empregadas, deve-se considerar um total de 100%, descontando a quantidade ideal de resina FF, já previamente determinada, sendo o restante correspondente à mistura de humina com medula.

Misturou-se a quantidade ótima de resina FF com medula e humina em um recipiente, macerou-se e depois passou-se essa mistura em uma peneira com abertura de 16 mesh.

Novamente, os parâmetros adotados para decidir qual a melhor composição de humina foram MOE e MOR. Esse material foi submetido à análise térmica TG-DTG e à análise mecânica-dinâmica - DMA.

3.4.3 Preparação de Corpos de Prova de outros Materiais Lignocelulósicos

Uma vez determinada a quantidade de resina FF, prepararam-se 10 CPs com as frações do RAC, ponteira, colmo miolo, colmo casca e com a serragem de madeira de *Pinus sp.*

Esses CPs também foram submetidos aos ensaios de tração, com o objetivo de estudar o efeito das características dessas matérias primas sobre os valores de MOE e MOR. Essas matérias primas também foram submetidas à análise térmica TG-DTG e à análise por DMA.

3.5 Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de tração foram realizados na máquina universal de ensaios da marca *Instron* do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos - USP. Os CPs foram colocados de forma longitudinal e presos na máquina por meio de garras pneumáticas lisas para não danificar o CPs.

O ensaio de tração se deu à velocidade constante de 1cm/min até o rompimento do CP. Ao final de cada ensaio o software da máquina gera o gráfico de tensão versus elongação.

3.6 Análise Termogravimétrica – TG

As análises termogravimétricas TG foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU TA-50WSI com módulo TGA50, com porta-amostra de platina, com razão de aquecimento de 20°C.min⁻¹, sob fluxo de nitrogênio de 10 mL.min⁻¹, num intervalo de temperatura desde ambiente até 900°C.

Essa técnica foi empregada com objetivo de observar a estabilidade térmica das amostras *in natura*, das amostras de medula com diferentes teores de resina fenol-formaldeído, das amostras de medula com diferentes teores de humina e das amostras com as outras frações do RAC. As análises foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Físico-química Orgânica do IQSC – USP.

3.7 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial DSC

As análises por calorimetria exploratória diferencial DSC foram realizadas em um equipamento da marca SHIMADZU TA-50WSI, com módulo DSC50, com porta-amostra de platina, com razão de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio de $10\text{ mL}.\text{min}^{-1}$, num intervalo de temperatura desde ambiente até 300°C .

Essa técnica foi empregada somente nas amostras *in natura* a fim de obter os valores da entalpia relativos à perda de água e a ocorrência de fenômenos endotérmicos e/ou exotérmicos manifestos no intervalo estudado. As análises foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Físico-química Orgânica do IQSC – USP.

3.8 Análise Mecânica Dinâmica - DMA

O DMA foi realizado nos laboratórios do Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas do IQSC – USP em uma máquina da marca TA-Q800, essa técnica foi utilizada para verificar o possível comportamento viscoelástico das diferentes amostras produzidas neste trabalho.

As análises foram realizadas na faixa de temperatura entre -10°C à 200°C , com frequências de 1 Hz e cargas de até 4500 MPa para o módulo elástico de armazenamento (E') e 250 MPa para o módulo elástico de perda (E''). Para a análise DMA, o corpos de prova tinham 5cm de comprimento e 1cm de largura, foram ensaiados 1 corpo de prova de cada composição.

4. Resultados e Discussão

Visando a produção e caracterização de materiais aglomerados do tipo *hardboard* a partir de resíduos da colheita da cana-de-açúcar foi realizada uma sequência de estudos conforme descritos a seguir:

- Preparação dos materiais residuais da Usina de Cana-de-açúcar;
- Micrografia exploratória das frações fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar e da fração ponteira do RAC, *in natura*;
- Análise térmica TG, DTG e DSC exploratória da fração medula do bagaço de cana-de-açúcar e das frações do RAC;

- Ensaio de tração de CP de medula com aditivos;
- Construção de CP de medula com diferentes teores de resina fenol-formaldeído testando os CP por ensaio de tração, análise da fratura por MEV, análise TG, DTG e DMA;
- Construção de CP de medula com diferentes teores de humina, testando os CP por ensaio de tração, análise da fratura por MEV, análise TG, DTG e DMA;
- Construção de CP das frações do RAC e de Pinus sp com resina fenol-formaldeído testando os CP por ensaio de tração, análise da fratura por MEV, análise TG, DTG e DMA.

4.1 Umidade dos Materiais

Conforme descrito anteriormente na seção 3.1, os materiais foram submetidos à separação, congelamento, descongelamento e secagem na estufa, trituração no moinho de facas, extração orgânica cicloexano-etanol (1:1) para a fração ponteira do RAC, separação da fração colmo do RAC em fração miolo e casca, extração orgânica com hexano e extração aquosa para todas as frações, então pesou-se e mediu-se a umidade (tabela 2):

Tabela 2 - Dados Iniciais dos Materiais

Material	M _i (g)	U(%)
Medula	503	10,5
Ponteira	181	10,4
Miolo	156	7,2
Casca	123	8,3
Humina	554	6,3
Pinus sp	669	12,2

As quantidades em massa seca da fração medula do bagaço de cana-de-açúcar, da humina, das frações do RAC (ponteira, casca de colmo e miolo de colmo) e do Pinus sp determinadas pela relação (4) foram utilizadas para a execução desse trabalho.

Não foram determinados os teores de extrativos, mas segundo Marabezi (2009), nas extrações orgânicas são removidos compostos como lignanas, terpenos, diversos tipos de aromáticos. E na extração aquosa são removidos os açúcares.

4.2 MEV das Frações *in natura*

Com o objetivo de observar a estrutura das frações da cana-de-açúcar realizou-se o MEV. As figuras 16, 17 e 18 apresentam algumas micrografias das frações fibra e medula do bagaço de cana-de-açúcar e da fração do RAC a ponteira. As análises foram realizadas com as amostras após as mesmas terem sido trituradas em moinho de facas.

Abaixo a figura 16 apresenta a micrografia da fração fibra com duas diferentes ampliações.

Figura 16: Micrografia da Fração Fibra do bagaço de cana-de-açúcar.

É possível observar na imagem à esquerda fragmentos com comprimentos aproximadamente iguais, com alternância na largura das fibras. Na imagem à direita observam-se fibras compactadas, já que o material não passou por qualquer processo de deslignificação a não ser a trituração no moinho de facas.

Abaixo a figura 17 traz a micrografia da fração medula com ampliação de 81 e 250 vezes.

Figura 17: Micrografia da Fração Medula do bagaço de cana-de-açúcar.

Na imagem à esquerda observa-se heterogeneidade do material com alternância de tamanhos e na imagem à direita observa-se um conjunto de células de parênquima. Abaixo a figura 18 traz as micrografias da fração ponteira do RAC nas magnitudes 100, 250 e 350 micrômetros.

Figura 18: Micrografia da Fração Ponteira do RAC.

Na imagem da ponteira à esquerda, nota-se a heterogeneidade do material com alternância de tamanhos. Na imagem central e na imagem à direita, respectivamente, notam-se estruturas semelhantes às fibras e algumas células de parênquima.

A análise do MEV desses materiais foi de suma importância para se conhecer a microestrutura a fim de observar diferenças após os estágios de aquecimento sob pressão, empregados na preparação dos corpos de prova.

4.3 Resultados da Prensagem em Duas Etapas

Inicialmente, esse projeto foi elaborado com a intenção de produzir *Hardboard* da medula do bagaço de cana de açúcar, ou seja, pela aplicação de pressão e calor a lignina fluiria e atuaria como elemento de aglutinação das partículas de medula. No começo do estudo, o processamento do material foi realizado em duas etapas.

A primeira etapa foi realizada à frio com material úmido na prensa Nowak, sendo a segunda etapa, realizada à quente, na prensa Perkin Elmer dotada de placas de aquecimento, em temperaturas superiores a 170°C.

Figura 19: Disco de medula.

Ao final da segunda prensagem tinha-se um tipo de *hardboard*, porém pode-se observar na figura 20 que não se obtinha uma distribuição e nem uma fluidez da lignina por todo o disco.

Figura 20: Hardboards de medula de cana de açúcar

Percebeu-se que com apenas um disco de medula de bagaço de cana de açúcar obtinha-se um disco *hardboard* muito fino, por isso passou-se a colocar 2, 3 e até 4 discos de medula (figura 21). Inicialmente, os discos de medula (figura 19) obtidos na primeira prensagem foram colocados em estufa, em torno de 100°C, por 4h.

Figura 21: Junção de discos de medula

Ao final da segunda prensagem à quente obtinha-se um disco *hardboard* com 3mm de espessura (figura 22).

Figura 22: *Hardboards* de cana de açúcar.

Vale a pena ressaltar que durante a prensagem em várias condições de tempo e temperatura, muitos discos de medula registraram “pequenas explosões” (projeção rápida de líquido viscoso enegrecido, possivelmente constituído de lignina). Como esse processo não garante reprodutibilidade de resultado, sendo um processo de tentativa e erro e também por ser difícil extrair da dimensão de disco um corpo de prova para realizar ensaio mecânico, desenvolveu-se um segundo processo.

4.4 Resultados da Prensagem em Uma Etapa

4.4.1 Fração Medula do Bagaço da Cana-de-Açúcar *in natura*

Inicialmente, trabalhou-se apenas com medula de bagaço de cana-de-açúcar (10% umidade) à seco e variou-se o tempo, a temperatura e a carga aplicada (1 – 2 toneladas). Entretanto, em nenhuma das condições ensaiadas obteve-se corpos de prova homogêneos. A

fusão da lignina ocorreu de maneira apenas pontual e em alguns ensaios registrou-se projeções de lignina fundida.

Foram também realizadas tentativas para melhorar a “plasticização” da lignina, pela adição de glicerina e água. Foram realizados ensaios com a adição de diferentes quantidades de glicerina, misturas glicerina/água – (1:1/v:v) e apenas água. Estes ensaios foram realizados com a adição de 0,3 a 1,0 mL de líquido para 3,3 gramas de medula. Apesar de apresentar ligeira melhora, em nenhuma das condições ensaiadas com a adição de líquidos foram obtidos corpos de prova homogêneos.

Experimentos realizados com a adição suplementar de lignina (lignina organossolve de bagaço de cana-de-açúcar) não levaram aos resultados esperados e os corpos de prova continuavam a apresentar baixa dispersão de lignina.

Nenhuma dessas tentativas de CPs construídos por tentativa e erro em diversas condições tiveram êxito no ensaio de tração. Outro desafio foi o modo de produção, isto é, como inserir o material no molde, como manter a prensão com o molde fechado ou aberto e como preparar o molde, já que a medula vazava por baixo do molde e pela parede do pistão. Seguiu-se o esquema previamente descrito.

Como foi descrito na seção 1.9, os *hardboards* são produzidos sem a utilização de qualquer resina, são produzidos apenas por pressão e calor sendo a principal matéria prima a serragem de eucalipto. Todavia, diante dos resultados obtidos nas tentativas anteriores, decidiu-se acrescentar a resina fenol-formaldeído à mistura, antes da operação de prensagem. Estes resultados estão descritos na seção 4.5.

4.4.2 Ensaio de Tração da Fração Medula do Bagaço da Cana-de-Açúcar *in natura*

Os corpos de prova produzidos exclusivamente com o uso de medula de bagaço de cana-de-açúcar e aqueles obtidos com a adição de glicerina e lignina foram analisados por ensaios de tração. Apesar da não obtenção de corpos de prova homogêneos, a análise foi conduzida para permitir alguma comparação com os corpos de prova preparados conforme descrito nas próximas seções.

Com as combinações descritas na seção anterior se fizeram os ensaios de tração. Como foi citado anteriormente na seção 3.5, o ensaio de tração foi realizado na máquina universal de ensaios *INSTRON*, no qual gerava os gráficos de força e tensão por elongação.

Inicialmente, foi ensaiado um corpo de prova de Eucatex/Duratex com as dimensões de 10cm de comprimento, 1,1cm de largura e 0,3cm de espessura, esse ensaio registrou a ruptura do corpo de prova com a aplicação de uma força de 1080N, sendo este valor adotado como referência (figura 23).

Os resultados obtidos para os corpos de prova produzidos como descrito acima, registraram valores de 150N para a amostra que continha apenas medula de bagaço de cana-de-açúcar. Os ensaios realizados com as amostras que continham lignina e glicerina registraram valores ainda inferiores, da ordem de 100N (figura 24).

Figura 23: Curva do Ensaio de Tração do Eucatex.

Figura 24: Curva do Ensaio de Tração da Medula Pura.

É possível observar na curva da figura 24 um comportamento de um material mais frágil em relação à curva da figura 23. Na tabela 3 segue os valores dos parâmetros módulo de ruptura

(MOR), tensão máxima e módulo elástico (MOE), obtidos no ensaio tração e calculados pelas relações 1 e 3.

Tabela 3. Ensaio de Tração: Eucatex, Medula Pura e Humina.

Material	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	MOE (GPa)
Eucatex	30	31	2
Medula	1,3	4,7	0,9
Humina	7,7	7,9	0,8

4.4.3 Análise TG e DTG das Frações *in natura*

A termogravimetria (TG) é uma técnica que permite conhecer as perdas de massa registradas em função do aquecimento das amostras ensaiadas. Assim, pode-se estabelecer os intervalos de temperatura de decomposição e a estabilidade térmica, registrada pela região em que não ocorrem perdas de massa, excetuando-se as eventuais perdas por evaporação de solventes presentes na amostra.

Na TG a variação da massa da amostra em porcentagem é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (WENDLANDT, 1986). O TG foi realizado com intuito de conhecer um padrão da perda de massa das amostras *in natura*

Na Figura 25 e 26 são apresentadas as curvas TG e DTG da fração medula do bagaço da cana-de-açúcar e das frações do RAC ponteira, casca de colmo e miolo de colmo obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, suporte de amostra de platina, massa de amostra de ~5 mg e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Na Tabela 4 são apresentados os intervalos de temperatura os resultados de perda de massa das curvas TG e as temperaturas de pico das curvas DTG correspondentes à decomposição térmica das amostras.

Figura 25. Curvas TG da fração medula do bagaço da cana-de-açúcar e das frações do RAC ponteira, casca de colmo e miolo de colmo (massa de amostra: 5 mg; razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹; vazão: 50 mL min⁻¹).

Figura 26. Curvas DTG da fração medula do bagaço da cana-de-açúcar e das frações do RAC ponteira, casca de colmo e miolo de colmo (massa de amostra: 5 mg; razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹; vazão: 50 mL min⁻¹).

Tabela 4. Intervalo de temperatura, perda de massa das curvas TG da fração medula do bagaço da cana-de-açúcar e das frações do RAC (ponteira, casca de colmo e miolo de colmo) em atmosfera dinâmica de nitrogênio

Amostra		1º evento	2º evento	3º evento	4º evento	Resíduo
	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-410	410-800	800
Medula	Perda de Massa (%)	5	29	45	14	7
	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-410	410-800	800
Ponteira	Perda de Massa (%)	5	29	45	15	6
	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-410	410-800	800
Miolo	Perda de Massa (%)	8	28	48	13	3
	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-410	410-800	800
Casca	Perda de Massa (%)	6	26	47	14	7

Pode se observado nas Figuras 23 e 24 juntamente com os dados da Tabela 3 que a perda de massa registrada nos ensaios TG e DTG da medula do bagaço da cana-de-açúcar e das frações do RAC ponteira, casca de colmo e miolo de colmo em atmosfera dinâmica de nitrogênio ocorrem em quatro eventos.

O primeiro evento se inicia em 25 °C com perda de massa entre 5 e 8% , está relacionada à saída de água de hidratação. O segundo evento se inicia em 205 °C (faixa de temperatura em que ocorriam as prensagens) com perda de massa variando entre 26 e 29%. O terceiro evento ocorre em 340 °C com perda de massa entre 45 e 48% .

O quarto evento com perda de massa entre 13 e 15%. Por fim há o material carbonizado atribuído à decomposição térmica da fração medula do bagaço da cana-de-açúcar e das frações do RAC ponteira, casca de colmo e miolo de colmo com perda de massa entre 3 e 7%.

4.4.4 Análise DSC das Frações *in natura*

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - do inglês “*Differential Scanning Calorimetry*”) é uma técnica de análise térmica na qual se mede a diferença de energia fornecida a uma amostra e a uma substância termicamente inerte (material de referência) através de uma programação controlada de temperatura, em função da temperatura e/ou tempo (WENDLANDT, 1980).

Na Figura 27 são apresentadas as curvas DSC da fração medula do bagaço da cana-de-açúcar e das frações do RAC (ponteira, casca de colmo e miolo de colmo) obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio em suporte de amostra de alumínio.

Podem-se observar na Figura 27 um pico largo endotérmico relacionado à saída de H_2O de hidratação das amostras, no intervalo de temperatura entre 25 e 125 °C. Os valores de ΔH correspondente à desidratação são 265, 281, 198 e 324 J/g e as temperaturas de pico são 57, 60, 53 e 56 °C, respectivamente.

Figura 27. Curvas DSC da fração medula do bagaço da cana de açúcar e das frações do RAC ponteira, casca de colmo e miolo de colmo (massa de amostra: 5 mg; razão de aquecimento: 10 °C min⁻¹; vazão: 50 mL min⁻¹).

O intervalo de temperatura ensaiado na análise por DSC foi de 0 a 300°C, pois nessa faixa de temperatura é que se realizavam as prensagens e não se observou perda de massa devido a decomposição das amostras (figura 25). Esperava-se na análise DSC observar a transição ou transições relativas ao amolecimento da lignina nas amostras. Essa informação poderia ter auxiliado na escolha da temperatura de prensagem para fundir a lignina para produzir os *hardboards*.

4.5 Resultados das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenol-Formaldeído

4.5.1 Ensaio de Tração das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenol-Formaldeído

Diante dos resultados descritos na seção 4.2 decidiu-se pela aplicação de resina fenol-formaldeído à medula da cana-de-açúcar para a preparação dos respectivos *Particleboards*. O estudo do uso da resina FF foi realizado variando-se a quantidade no intervalo de 10 a 33% em massa, conforme descrito na seção 3.4.1.

Os corpos de prova foram preparados empregando-se as mesmas condições de tempo, temperatura e carga aplicada descritos para a preparação dos corpos de prova contendo apenas medula de bagaço de cana-de-açúcar.

Os *particleboards* preparados com a aplicação de resina FF foram caracterizados pela realização de ensaios mecânicos de tração, por análise térmica (TG e DTG), ensaio dinâmico mecânico. Adicionalmente, foram registradas micrografias MEV dos corpos de prova rompidos nos ensaios mecânicos.

Seguem abaixo as tabelas com os principais valores de carga, MOR, tensão máxima, dos parâmetros necessários para calcular o MOE e MOE, dos CPs com a variação da quantidade de resina.

Tabela 5. Ensaio de Tração: Medula com 33% de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura (N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	494,7	488,2	2,4x10 ⁻⁵	20,3	20,6	0,018	1,1
2	424,8	421,8	2,4x10 ⁻⁵	17,5	17,6	0,012	1,4
3	493,1	501,2	2,4x10 ⁻⁵	20,5	20,8	0,018	1,1
4	559,8	552,5	2,4x10 ⁻⁵	23,0	23,3	0,016	1,4
5	635,5	634,4	2,4x10 ⁻⁵	26,4	26,4	0,032	0,8
6	796,5	794,3	2,4x10 ⁻⁵	34,5	35,6	0,025	1,4
Valor médio				23,7	24		1,2

Tabela 6. Ensaio de Tração: Medula com 30 % de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	376,5	376,1	2,5x10 ⁻⁵	15,0	15,0	0,017	0,9
2	613,1	592,8	2,5x10 ⁻⁵	23,4	24,5	0,025	0,9
3	634,9	619,1	2,5x10 ⁻⁵	24,5	25,4	0,028	0,9
4	724,7	724,4	2,5x10 ⁻⁵	28,6	28,6	0,029	0,9
5	831,1	828,3	2,5x10 ⁻⁵	32,7	33,2	0,031	1,0
6	891,2	881,2	2x10 ⁻⁵	43,3	44,5	0,035	1,2
Valor médio				27,9	28,5		1,0

Tabela 7. Ensaio de Tração: Medula com 25% de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	856,1	837,2	2,4x10 ⁻⁵	35,6	35,6	0,031	1,1
2	908,4	897,5	2,4x10 ⁻⁵	37,4	37,8	0,034	1,1
3	566,9	560,8	2,4x10 ⁻⁵	23,4	23,6	0,023	1,0
4	805,0	786,4	2,4x10 ⁻⁵	32,7	33,5	0,034	0,9
5	390,8	386,3	2,4x10 ⁻⁵	16,1	16,2	0,010	1,6
6	818,9	789,2	2,5x10 ⁻⁵	31,2	32,7	0,023	1,4
Valor médio				29,4	29,9		1,1

Tabela 8. Ensaio de Tração: Medula com 18% de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	833,6	828,7	2,7x10 ⁻⁵	30,7	30,8	0,028	1,0
2	179,2	174,6	2,7x10 ⁻⁵	6,5	6,6	0,008	0,8
3	246,1	231,2	2,7x10 ⁻⁵	8,6	9,1	0,018	0,5
4	379,3	378,6	2,7x10 ⁻⁵	14,0	14,0	0,012	1,1
5	390,4	364,5	2,7x10 ⁻⁵	13,5	14,4	0,012	1,0
6	533,8	532,2	2,3x10 ⁻⁵	23,0	23,2	0,012	1,9
Valor médio				16	16,4		1,0

Tabela 9. Ensaio de Tração: Medula com 16% de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	493,1	474,6	2,5x10 ⁻⁵	18,9	19,7	0,02	0,9
2	505,5	502,9	2,5x10 ⁻⁵	20,1	20,2	0,014	1,4
3	36,6	18,3	2,5x10 ⁻⁵	0,7	1,4,0	0,002	0,5
4	373,4	372,9	2,5x10 ⁻⁵	14,9	14,9	0,011	1,3
5	220,4	218,1	2,5x10 ⁻⁵	8,7	8,8	0,009	0,9
6	440,6	439,3	2,3x10 ⁻⁵	19,0	19,1	0,016	1,1
Valor médio				13,7	14,0		1,

Tabela 10. Ensaio de Tração: Medula com 10% de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	77,7	70,8	2,4x10 ⁻⁵	2,9	3,2	0,002	1,2
2	337,6	334,8	2,4x10 ⁻⁵	13,9	14,0	0,012	1,2
3	262,3	261,9	2,4x10 ⁻⁵	10,9	10,9	0,008	1,3
4	126,9	110,1	2,4x10 ⁻⁵	4,6	5,3	0,006	0,8
5	437,4	420,4	2,4x10 ⁻⁵	17,5	18,2	0,008	2,2
6	401,3	397,3	2,5x10 ⁻⁵	15,9	16,0	0,014	1,1
Valor médio				10,9	11,3		1,3

O MOR e a tensão máxima foram calculados pela relação (1), apresentada na página 16. A área da seção transversal do CP foi calculada pela simples multiplicação da espessura pela largura. A deformação foi calculada pela relação (2) – página 16. E finalmente, o MOE foi calculado pela relação (3) – página 17. Abaixo, a tabela 11 apresenta os valores médios dos parâmetros analisados para todos os CP, em função do teor de resina FF.

Tabela 11. Valores médios dos Parâmetros obtidos no Ensaio de Tração de Medula com Resina

Teor de Resina (%)	MOR (MPa)	Tensão (MPa)	MOE (GPa)
10	10,9	11,3	1,3
16	13,7	14,0	1,0
18	16,0	16,4	1,0
<u>25</u>	<u>29,4</u>	<u>29,9</u>	<u>1,1</u>
30	27,9	28,7	1,0
33	23,7	24	1,2

Considerando-se os valores de MOR e de Tensão, o efeito da quantidade de resina apresentou comportamento distinto para menores teores de resina FF (10 – 18%) quanto comparado aos obtidos com maiores quantidades de resina FF (25 – 33%). Os valores de MOE mostraram menor variação com o teor de resina FF e podem ser considerados constantes, dentro do erro experimental. Abaixo a figura 28 mostra a curva do ensaio de tração para os CPs com 25% de resina fenol-formaldeído.

Figura 28: Curva do Ensaio de Tração para os CPs com 25% de resina fenólica.

O aumento da quantidade de resina levou a um aumento nos valores de MOR e de Tensão até o máximo de 29,4 e 29,9 MPa, respectivamente. Estes valores máximos foram registrados para as amostras que continham 25% de resina FF. Os resultados obtidos também podem ser observado nos gráficos 1 e 2 que apresentam a quantidade de resina FF versus Tensão máxima e MOR, respectivamente.

Gráfico 1: Ensaio de Tração: Tensão *versus* teor de Resina.

Gráfico 2: Ensaio de Tração: MOR *versus* Teor de Resina.

Pode-se observar que tanto para Tensão máxima quanto para o MOR, a medida que a quantidade de resina FF vai aumentando os valores de tensão e MOR também aumentam até o teor de resina de 25%. A partir desse valor, registra-se uma queda nos valores de tensão e MOR.

A variabilidade observada nas medidas registradas nos ensaios de tração pode ser associada a baixa homogeneidade dos corpos de prova obtidos. A dispersão da resina FF pelo material (medula de bagaço de cana de açúcar) não foi de boa qualidade, ou seja, existem

regiões com maiores quantidades de resina e regiões com menores quantidade de resina no mesmo CP.

Os corpos de prova apresentaram fratura do tipo frágil, consequência direta da utilização de um polímero termorrígido (resina FF) e da própria característica do substrato, uma vez que as amostras preparadas exclusivamente com medula de bagaço de cana-de-açúcar também apresentava fratura frágil.

Os valores de MOR obtidos nesse trabalho estão próximos ao valor de MOR do trabalho de Fiorelli et al. (2011) em que foram construídos painéis de bagaço de cana-de-açúcar com impregnação de 10 a 15% de resina poliuretana a base de óleo de mamona e os autores reportam valores de MOR igual a 24,4 MPa. Entretanto, os valores de MOE obtidos neste trabalho estão abaixo do valor encontrado por Fiorelli et al (2011) que foi 2,4GPa.

4.5.2 Análise da Fratura por MEV das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenol-Formaldeído

As análises realizadas por MEV foram empregadas para uma melhor observação das fraturas registradas nos ensaios de tração, com ênfase para a verificação da qualidade da dispersão da resina FF nos CPs. As figuras apresentadas abaixo foram obtidas pela análise dos CPs das amostras contendo 33%, 25% e 10% de resina FF, correspondentes a amostras contendo os maiores e menores teores de resina FF e uma amostra com valores intermediários de resina FF. Segue as imagens registradas a partir da composição FF 33%:

Figura 29: Micrografias do CP de medula com 33% de resina.

Na imagem à esquerda é possível observar os concentradores de tensão – CT. Os CTs são falhas na microestrutura que amplificam a carga e a tensão de tração aplicada ao CP durante o ensaio. Os CTs estão presentes em todos os CPs, independente do tipo e da quantidade de substrato utilizado. A presença de CTs pode levar a questionamentos sobre o processo de compactação / preparação dos corpos de prova, isto é, do procedimento de

prensagem, ou seja, poderia sugerir que maiores pressões (ou carga) deveriam ter sido utilizadas na preparação dos CPs.

Entretanto, prensagens realizadas com aplicação de maiores cargas ($> 0,5$ tonelada) mostrou-se incompatível com as características do molde empregado. A utilização de maiores cargas promoveu o derrame de parte do material inserido no molde, isto é, o material “vazava” por baixo do molde e pela lateral do pistão da prensa, gerando assim uma perda de massa considerável no CP final. O CP obtido nestes casos mostrou-se muito frágil.

Ainda na figura acima, pode ser observado na imagem à direita, algumas regiões com superfícies de diferentes “rugosidades”, sugerindo tratar-se da resina FF. Esse padrão com superfície lisa aparece em algumas imagens de todos os CPs fotomicrografados, indicando a baixa homogeneidade das amostras. Pode-se concluir que a distribuição da resina FF se deu de maneira aleatória.

Abaixo, segue as imagens do CP de medula com 25% e 10% de resina respectivamente.

Figura 30: Micrografias do CP de medula com 25% de resina.

Na imagem à esquerda é possível reconhecer o CT e nas imagens centrais e à direita, respectivamente, é possível observar regiões com rugosidades diferentes sugerindo a presença de resina.

Figura 31: Micrografias do CP de medula com 10% de resina.

Na imagem à esquerda é possível observar o CT e somente na imagem central é possível reconhecer uma rugosidade diferente é um indicativo da presença da resina fenol-formaldeído.

4.5.3 Análise TG e DTG das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenol-Formaldeído

Essa técnica de análise foi empregada para a observação da perda de massa, com o aquecimento, registrada pelas amostras em função da quantidade de resina FF. Nas Figuras 32 e 33 são apresentadas as curvas TG e DTG para as amostras de medula com diferentes teores de resina fenólica, obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio, suporte de amostra de platina, massa de amostra de 5 mg e razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 32. Curvas TG das amostras de medula pura e com diferentes porcentagens de resina fenólica obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (vazão: 50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Figura 33. Curvas DTG das amostras de medula pura e com diferentes porcentagens de resina fenólica obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (vazão: 50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Na Tabela 12 são apresentados os intervalos de temperatura os resultados de perda de massa das curvas TG e as temperaturas de pico das curvas DTG correspondentes à decomposição térmica das amostras.

Tabela 12. Intervalo de temperatura, perda de massa das curvas TG correspondente à decomposição térmica das amostras em atmosfera dinâmica de nitrogênio

Amostra		1º evento	2º evento	3º evento	4º evento	Resíduo
Medula Pura	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-410	410-800	800
	Perda de Massa (%)	5	29	45	14	7
10%	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-425	425-800	800
	Perda de Massa (%)	4	29	34	11	22
15%	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-425	425-800	800
	Perda de Massa (%)	4	27	32	15	21
18%	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-425	425-800	800
	Perda de Massa (%)	4	44	12	16	25
25%	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-425	425-800	800
	Perda de Massa (%)	4	44		15	38
30%	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-425	425-800	800
	Perda de Massa (%)	4	38		20	41
33%	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	340-425	425-800	800
	Perda de Massa (%)	5	43		31	28

Novamente, ao observar a curva TG e os dados da tabela 12 é possível afirmar que a degradação ocorre em quatro etapas. A primeira etapa inicia-se a 25°C, com perda de massa em torno de 4 e 5% e está relacionada à perda de água.

A segunda etapa ocorre no intervalo de 205 a 340°C e registra perdas de massa entre 29 e 44%, com maiores perdas para amostras com maior conteúdo de resina FF. A terceira etapa é uma sequência da anterior e se estende até 425°C, com perdas de massa entre 32 a 45% somente para as amostras de medula pura, 10, 15 e 18% e com valores decrescentes à medida que aumenta o conteúdo de resina FF.

A quarta e última etapa se manifesta a partir de 410 - 425°C, registrando maiores perdas à medida que aumenta o teor de resina FF e refere-se ao material carbonizado. Os resíduos registrados a 800°C foram de 7 a 41%, com tendência crescente à medida que aumentou o conteúdo de resina FF.

É possível notar que a presença de resina FF alterou o perfil de perda de massa das amostras, estando esta alteração mais evidente na quantidade de resíduo registrada em cada caso. Ainda, é possível observar na análise TG e DTG que as amostras de medula com menor teor de resina tiveram comportamento semelhante nas curvas, bem como as amostras de medula com maior teor de resina fenólica, de maneira análoga ao ensaio de tração.

4.5.4 Análise DMA das Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenol-Formaldeído

A análise mecânica dinâmica é uma técnica termomecânica desenvolvida para estudar materiais viscoelásticos, como os polímeros. Essa técnica permite verificar propriedades mecânicas desses materiais sob o efeito de temperaturas e da frequência. É possível determinar a elasticidade dos materiais. Entretanto, o módulo de elasticidade determinado por esse método não é o módulo de Young, uma vez que o módulo de Young não depende da temperatura (PERKINELMER, 2014).

O DMA apresenta uma grande sensibilidade quando comparado com o DSC. Fornece informações sobre o módulo elástico de armazenamento de energia, sobre o módulo elástico de dissipação de energia e o amortecimento mecânico de um dado material. Nas figura 34, 35 e 36 são apresentadas as curvas de DMA das amostras de medula com resina fenol-formaldeído, respectivamente, módulo elástico de armazenamento, módulo elástico de perda e Tan Delta.

Figura 34: Curvas do Módulo Elástico de Armazenamento para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenólica.

Figura 35: Curvas do Módulo Elástico de Perda para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenólica.

Figura 36: Curvas Tan Delta para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Resina Fenólica.

Pela análise das curvas, não é possível observar uma tendência nos valores dos parâmetros em função da quantidade de resina fenólica. Ao observar o comportamento das curvas Tan Delta nota-se a ocorrência de temperaturas de máximo em duas regiões distintas, sendo a primeira registrada entre 58 e 78°C e a segunda entre 132 – 151°C.

A Tabela 13 traz os valores dos módulos elásticos de armazenamento e de perda registrados a 25°C e as temperaturas de pico do módulo de perda e de Tan Delta.

Tabela 13. Valores dos Parâmetros obtidos no DMA para amostras de Medula com Resina

Teor de Resina (%)	E' (MPa) (25°C)	E'' (MPa) (25°C)	T _{pico} (°C) E''		T _{pico} (°C) Tan Delta	
33	2824	147	71		76	146
30	3546	175	58	140	69	151
25	2504	124	59	136	70	137
18	2821	121	71	132	78	132
15	1804	86	69		68	139
10	2314	105	69		72	

Ao observar os valores da tabela é possível confirmar a citação anterior de que não há uma relação entre os parâmetros e o teor de resina. Há uma variabilidade nos valores dos módulos elásticos de armazenamento (E') e de perda (E'') à 25°C, variando de 1804 à 3546 MPa e de 86 à 175 MPa, respectivamente. Abaixo os gráficos 3 e 4 mostram o comportamento dos valores de módulo elástico de armazenamento e de perda em função do teor de resina, respectivamente.

Gráfico 3: E' versus Teor de Resina

Gráfico 4: E'' versus Teor de Resina.

Pode-se observar nos gráficos 3 e 4 uma aleatoriedade dos valores de E' e E'' em função do teor de resina fenol-formaldeído. É possível ver também uma aleatoriedade nas temperaturas de pico para algumas amostras na curva para o módulo elástico de perda, não sendo possível traçar uma relação entre o valor do módulo e a temperatura de pico ou entre o teor de resina e a temperatura de pico. Bem como na curva Tan Delta que, com exceção da amostra de medula com 10% de resina fenólica, apresentaram duas temperaturas de pico.

4.6 Resultados das Amostras de Medula com Diferentes teores de Humina

4.6.1 Ensaio de Tração das Amostras de Medula com Diferentes teores de Humina

A hidrólise ácida de biomassa lignocelulósica é uma das possibilidades para a produção de compostos de interesse industrial, com destaque para a produção de furfural, hidroximetilfurfural, ácido levulínico, dentre outros produtos. Entretanto, o resíduo destes processo, genericamente denominado de humina, ainda não foi objeto de estudos visando possíveis aplicações industriais.

Ainda que não tenha sua estrutura completamente elucidada, as huminas são constituídas por uma mistura de ligninas e resíduos de polissacarídeos condensados por ação do meio ácido empregado nos processos de tratamento da biomassa. A conversão preferencial

da fração de polissacarídeos que compõem a biomassa lignocelulósica leva a que as huminas obtidas nestes processos apresentem elevados teores de ligninas.

Assim, considerando o elevado teor de lignina nas huminas e a ausência de aplicações conhecidas para este resíduo, decidiu-se pelo estudo de incorporação de humina em mistura com medula de bagaço de cana-de-açúcar para a produção de *hardboards*.

Abaixo seguem os valores dos principais parâmetros obtidos nos ensaios de tração para os CPs de humina pura.

Pela análise da tabela 14, observam-se valores muito baixos de tensão, de MOR e de MOE. Para esse ensaio foram preparados 10 CPs e ensaiados apenas 6, entretanto a grande maioria quebrava somente com o toque do instrumentador no momento de colocação na garra da máquina de ensaio. Este evento reforça os resultados obtidos, que indicam que os corpos de prova preparados com humina apresenta comportamento de um material extremamente frágil.

Tabela 14. Ensaio de Tração: Humina pura prensada a 200°C por 7 minutos

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	184,9	183,5	1,87x10 ⁻⁵	9,8	9,8	0,015	0,6
2	132,9	130,2	1,87x10 ⁻⁵	7,1	6,9	9,58x10 ⁻³	0,7
3	105,4	102,9	2,4x10 ⁻⁵	4,4	4,2	4,2x10 ⁻³	1
4	193,7	189,2	1,87x10 ⁻⁵	10,4	10,1	0,01	1
Valor médio				7,9	7,7		0,8

A humina foi prensada na temperatura de 200°C, pois com a presença de um maior teor de lignina em comparação com a medula, tentou-se alcançar condições experimentais que permitissem maior fluidez da lignina, entretanto estas condições não foram atingidas.

Abaixo seguem os resultados dos ensaios de tração dos corpos de prova preparados com diferentes quantidades de humina à mistura medula de cana-de-açúcar e 25% de resina FF. Os teores de humina foram ensaiados no intervalo de 12,5 a 75%.

Tabela 15. Ensaio de Tração: Medula com 12,5% de Humina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	608,1	367,0	2,5x10 ⁻⁵	14,6	24,3	0,035	0,7
2	501,8	501,2	2,5x10 ⁻⁵	21,8	21,8	0,017	1,2
3	595,7	594,9	2,5x10 ⁻⁵	25,8	25,9	0,020	1,2
4	470,7	457,4	2,5x10 ⁻⁵	16,9	17,4	0,035	0,5
5	711,9	708,0	2,2x10 ⁻⁵	32,2	32,3	0,030	1,0
6	693,0	687,3	2,1x10 ⁻⁵	31,8	33,0	0,030	1,0
Valor médio				23,8	25,7		0,9

Tabela 16. Ensaio de Tração: Medula com 25% de Humina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	330,9	302,1	2,2x10 ⁻⁵	13,7	15,0	0,018	0,7
2	380,8	371,6	2,2x10 ⁻⁵	16,9	17,3	0,011	1,4
3	379,5	197,4	2,2x10 ⁻⁵	8,9	17,2	0,018	0,9
4	53,7	30,7	2,2x10 ⁻⁵	1,4	2,4	0,022	0,1
5	162,4	257,7	2,2x10 ⁻⁵	7,4	11,7	0,012	0,9
6	396,8	382,4	2,1x10 ⁻⁵	18,2	18,9	0,021	0,8
Valor médio				11	13,7		0,8

Tabela 17. Ensaio de Tração: Medula com 37% de Humina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	168,8	108,8	2,2x10 ⁻⁵	4,9	7,6	0,010	0,8
2	347,6	206,9	2,2x10 ⁻⁵	9,4	15,8	0,015	0,9
3	260,4	236,7	2,2x10 ⁻⁵	10,7	11,8	0,014	0,8
4	149,8	147,3	2,3x10 ⁻⁵	6,4	6,5	0,004	1,4
5	306,5	303,4	2,2x10 ⁻⁵	13,8	13,9	0,015	0,9
6	400,9	272,8	2,2x10 ⁻⁵	12,4	18,2	0,013	1,3
Valor médio				9,6	12,3		1,0

Tabela 18. Ensaio de Tração: Medula com 50% de Humina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	37,5	22,6	2,4x10 ⁻⁵	0,9	1,6	0,002	0,7
2	354,6	233,1	2,4x10 ⁻⁵	9,7	14,7	0,013	1,0
3	244,3	150,6	2,4x10 ⁻⁵	6,3	10,1	0,01	1,0
4	227,5	226,9	2,2x10 ⁻⁵	10,3	10,3	0,005	1,8
5	211,7	120,6	2,4x10 ⁻⁵	5,0	8,8	0,006	1,4
6	152,1	151,3	2,2x10 ⁻⁵	6,8	6,9	0,007	0,9
Valor médio				7,6	10,2		1,1

Tabela 19. Ensaio de Tração: Medula com 63% de Humina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	393,9	315,5	2,4x10 ⁻⁵	13,1	16,4	0,021	0,7
2	118,4	43,9	2,4x10 ⁻⁵	1,8	4,9	0,004	1,0
3	198,1	135,7	2,6x10 ⁻⁵	5,2	7,6	0,01	0,7
4	279,7	185,1	2,4x10 ⁻⁵	7,7	11,6	0,008	1,4
5	229,7	148,5	2,4x10 ⁻⁵	6,1	9,5	0,008	1,0
6	101,4	31,0	2,2x10 ⁻⁵	1,4	4,6	0,003	1,4
Valor médio				5,8	9,1		1,0

Tabela 20. Ensaio de tração: Humina (75%) com 25% de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	120,9	113,8	2,4x10 ⁻⁵	4,7	5,0	0,006	0,8
2	112,3	112,2	2,2x10 ⁻⁵	5,1	5,1	0,006	0,8
Valor médio				4,9	5,0		0,8

A área, o ε e o MOE foram calculados da mesma maneira que foram calculadas para os CPs de medula com resina. Pode-se observar que para a composição de 75% humina e 25% de resina compondo 100% de CP de material homogêneo foram ensaiados apenas 2 CPs, isso se deveu ao fato de que os outros CPs se quebraram apenas com o toque do instrumentador ao colocar os CPs na máquina de ensaio. Abaixo na figura 37 mostra a curva gerada no ensaio de tração para o CP de 75% de humina e 25% de resina.

Figura 37: Curva do Ensaio de Tração para CP com 75% de Humina.

Isso caracteriza um material extremamente frágil, o que nos permite concluir que a humina não se mostrou uma boa matéria prima para produção de hardboard, principalmente quando em empregada em elevados percentuais nas misturas.

Segue abaixo na tabela 21 os valores médios dos principais parâmetros obtidos nos ensaios de tração, bem como os gráficos 5 e 6 que demonstram os comportamentos correspondentes para MOR e tensão máxima em função do teor de humina, respectivamente:

Tabela 21. Valores Médios dos Parâmetros Obtidos no Ensaio de Tração

Teor de Humina (%)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	MOE (GPa)
75	4,9	5,0	0,8
63	5,8	9,1	1,0
50	7,6	10,2	1,1
37	9,6	12,3	1,0
25	11,0	13,7	0,8
<u>12,5</u>	<u>23,8</u>	<u>25,7</u>	<u>0,9</u>

Pela tabela observa-se que os maiores valores de MOR e de tensão máxima foram obtidos para os corpos de prova contendo a menor quantidade de humina (12,5%). Os valores de MOE mostraram uma pequena variação em função do teor de humina, sendo os maiores valores registrados para as misturas contendo de 37 a 63% de humina.

Gráfico 5: Ensaio de Tração: Tensão *versus* Teor de Humina

Gráfico 6: Ensaio de Tração: MOR *versus* Teor de Humina

O comportamento exibido nos gráficos de MOR e de tensão máxima versus conteúdo de humina mostraram linearidade até valores de aproximadamente 20% de humina. A amostra obtida com 12,5% de humina apresentou valores superiores aos esperados pelo comportamento da variação obtida com maiores percentuais de humina e próximos aos obtidos para a mistura bagaço de cana-de-açúcar e 25% de resina FF. Este comportamento sugere que nas amostras com baixos teores, a humina se comporta apenas como carga.

4.6.2 Análise da Fratura por MEV das Amostras de Medula com Diferentes teores de Humina

De maneira análoga ao realizado para as amostras de medula com diferentes teores de resina fenólica, as micrografias geradas para as amostras de medula com diferentes teores de Humina foram realizadas somente para as amostras que continham humina nas quantidades de 12,5; 63 e 75%.

As micrografias foram analisada visando a observação da dispersão dos componentes presentes na mistura, bem como a visualização de possíveis concentradores de tensão (CT).

Figura 38: Micrografias do CP de Medula com 12,5% de Humina.

Na imagem à esquerda é possível identificar os CT, aparecem com falhas de prensagem. Nas imagens, central e à direita, é possível identificar diferentes rugosidades, o que sugere uma baixa dispersão de resina FF.

Figura 39: Micrografias do CP de Medula com 63% de Humina.

Na imagem à direita é possível identificar o CT bem como alguns vazios que podem ter surgido durante o ensaio de tração. A presença da resina FF não foi observada nas imagens.

Figura 40: Micrografias do CP com 75% de Humina e 25% de Resina.

As misturas obtidas com maiores quantidades de humina apresentaram uma melhor dispersão da resina FF. Esta observação pode ser visualizada tanto em escala macroscópica (visualmente) quanto nas imagens das micrografias, sugerindo que a humina favorece uma melhor dispersão da resina FF nas misturas contendo medula de bagaço de cana-de-açúcar.

4.6.3 Análise TG e DTG das Amostras de Medula com Diferentes teores de Humina

Novamente, de maneira análoga ao que foi realizado para as amostras de medula com diferentes teores de resina fenol-formaldeído, realizou-se as análises TG e DTG para as amostras de medula com 25% de resina e com diferentes teores de humina, com objetivo de observar o comportamento térmico dessas misturas. Na Figura 41 e 42 são apresentadas as curvas TG e DTG das amostras de medula com diferentes porcentagens de humina obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio em suporte de amostra de platina.

Figura 41. Curvas TG das amostras de medula com diferentes porcentagens de humina obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (vazão: 50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 42. Curvas DTG das amostras de medula com diferentes porcentagens de humina obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (vazão: 50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A Tabela 22 apresenta os intervalos de temperatura, as correspondentes perdas de massa das curvas TG e as temperaturas de pico para as amostras com diferentes teores de humina.

Tabela 22. Intervalo de temperatura, perda de massa das curvas TG amostras em atmosfera dinâmica de nitrogênio.

Amostra		1º evento	2º evento	3º evento	Resíduo
Medula 25% resina	ΔT ($^\circ\text{C}$)	25 - 105	205-340	410-800	800
	Perda de Massa (%)	4	44	15	38
12,5%	ΔT ($^\circ\text{C}$)	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	4	34	36	25
25%	ΔT ($^\circ\text{C}$)	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	3	33	36	28
37%	ΔT ($^\circ\text{C}$)	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	3	20	43	36
50%	ΔT ($^\circ\text{C}$)	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	3	43	12	43
63%	ΔT ($^\circ\text{C}$)	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	3	25	34	38
75%	ΔT ($^\circ\text{C}$)	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	3	22	25	51

Ao analisar a curva TG e os dados da tabela 22, é possível afirmar que as perdas de massa ocorrem em três etapas. A primeira etapa acontece no intervalo de 25°C a 105°C e correspondem à eliminação de água. Para todas as amostras este valor se situou no intervalo de 3 e 4%.

A segunda etapa acontece no intervalo de 205°C a 340°C relacionada à decomposição do material com perda de massa entre 20 à 44%. A terceira etapa acontece no intervalo de 425°C a 800°C com perda de massa entre 12 à 43%. E, acima de 800°C têm-se a queima de material carbonizado gerando 25 à 51% de resíduo.

As amostras contendo os menores teores de humina mostraram perdas de massa superiores ao observado para a amostra sem humina (medula em mistura com resina FF). Teores mais elevados de humina resultaram em menor perda de massa, e, conseqüentemente, maior quantidade de resíduo a 800°C.

4.6.4 Análise DMA das Amostras de Medula com Diferentes teores de Humina

A análise de DMA foi realizada para as amostras de medula com diferentes teores de humina com o intuito de observar o comportamento viscoelástico do material. Nas figuras 43, 44 e 45 são apresentadas as curvas de DMA para o módulo de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tan Delta.

Figura 43: Curvas do Módulo Elástico de Armazenamento para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina.

Figura 44: Curvas do Módulo Elástico de Perda para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina.

Figura 45: Curvas Tan Delta para as Amostras de Medula com Diferentes Teores de Humina

A tabela 23 traz os valores dos parâmetros módulos elásticos de armazenamento e de perda, respectivamente a 25° C do DMA e as temperaturas de pico do módulo elástico de perda e de Tan Delta das amostras de medula com diferentes teores de humina.

Tabela 23. Valores dos Parâmetros obtidos no DMA para amostras de Medula com Humina

Teor de Humina (%)	E' (MPa) (25°C)	E'' (MPa) (25°C)	T _{pico} (°C) E''		T _{pico} (°C) Tan Delta	
75	633	58,8	16		13,82	101,43
63	2634	101,9	13	57	63,32	
50	2189	84,2	60		66,23	
37	902	58,4	10	135	13,30	61,47
25	1479	65,5	62	137		63,59
12	2066	92,6	62		72	

Novamente, nota-se uma grande aleatoriedade, em que não se encontra uma relação entre o comportamento das curvas e os valores dos parâmetros de DMA com o teor de humina das amostras, essa aleatoriedade está representada nos gráficos 7 e 8.

Cada amostra teve uma curva com um comportamento específico sem apresentar uma tendência na medida em que varia o teor de humina. Podem-se observar temperaturas de pico que indica a ocorrência da transição de comportamento mecânico.

Gráfico 7: E' *versus* Teor de Humina.

Gráfico 8: E'' *versus* Teor de Humina.

4.7 Resultados das Frações do RAC com 25% de Resina Fenol-Formaldeído

4.7.1 Ensaio de Tração das Amostras das Frações do RAC com 25% de Resina Fenol-Formaldeído

Como parte final desta dissertação, realizou-se o estudo de aplicação das condições ensaiadas para medula às frações RAC (resíduos da colheita da cana-de-açúcar), que incluem a fração ponteira e a fração miolo do colmo localizada na parte superior da planta. Esta última fração foi ensaiada a partir das amostras obtidas pela separação da casca (frações colmo miolo e fração colmo casca).

Todos os ensaios foram realizados pela adição de 25% de resina FF. Apenas para comparação, foi realizado também, nas mesmas condições, CPs de *Pinus* sp, uma madeira comumente usada para produção de chapas de madeira (FENGEL e WEGENER, 1989). Seguem as tabelas com os resultados obtidos nos ensaios de tração.

Tabela 24. Ensaio de tração: Ponteira com 25% de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	972,9	970,7	2,3x10 ⁻⁵	42,2	42,3	0,025	1,6
2	491,3	474,9	2,2x10 ⁻⁵	21,1	22,3	0,015	1,3
3	496,0	492,1	2,2x10 ⁻⁵	22,4	22,5	0,015	1,4
4	759,1	739,7	2,2x10 ⁻⁵	33,6	34,5	0,026	1,2
5	518,9	515,3	2,2x10 ⁻⁵	23,4	23,5	0,013	1,6
6	470,2	464,4	2,2x10 ⁻⁵	21,1	21,3	0,019	1,1
Valor médio				27,3	27,7		1,4

Tabela 25. Ensaio de Tração: Miolo com 25% de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	795,0	779,1	2,5x10 ⁻⁵	31,2	31,7	0,025	1,2
2	792,3	790,6	2,5x10 ⁻⁵	31,6	31,7	0,026	1,2
3	1007,3	991,9	2,5x10 ⁻⁵	39,7	40,3	0,032	1,2
4	763,6	748,0	2,5x10 ⁻⁵	30,0	30,5	0,030	1,0
5	820,9	809,6	2,5x10 ⁻⁵	32,3	32,8	0,033	1,0
6	711,9	690,0	2,7x10 ⁻⁵	25,5	26,4	0,024	1,0
Valor médio				31,7	32,2		1,1

Tabela 26. Ensaio de Tração: Casca com 25% de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	1044,7	1041,6	2,6x10 ⁻⁵	39,7	40,2	0,024	1,6
2	947,6	931,1	2,6x10 ⁻⁵	35,8	36,3	0,028	1,2
3	857,0	845,1	2,6x10 ⁻⁵	32,5	32,9	0,033	1,0
4	781,9	778,1	2,6x10 ⁻⁵	29,9	30,0	0,023	1,2
5	1085,7	1060,8	2,6x10 ⁻⁵	40,8	42,0	0,045	0,9
6	963,8	949,2	2,7x10 ⁻⁵	35,1	35,6	0,036	1,0
Valor médio				35,6	36,1		1,2

Tabela 27. Ensaio de Tração: Pinus sp com 25% de Resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	250,3	214,0	2,7x10 ⁻⁵	7,9	9,2	0,008	1,2
2	558,5	534,3	2,2x10 ⁻⁵	24,3	25,4	0,015	1,6
3	562,6	559,3	2,2x10 ⁻⁵	25,4	25,6	0,022	1,1
4	597,1	272,1	2,2x10 ⁻⁵	12,4	27,1	0,020	1,3
5	614,4	602,0	2,2x10 ⁻⁵	27,4	27,9	0,016	1,8
6	744,3	734,5	2,3x10 ⁻⁵	31,9	32,4	0,022	1,5
Valor médio				24,3	27,7		1,4

Os corpos de prova preparados com as diferentes frações do RAC registraram valores de carga na ruptura mais próximos aos observados para os *hardboards* Eucatex/Duratex que foi 1080N. Apesar da elevada dispersão, os valores de MOE também foram superiores aos já relatados nesta dissertação. Abaixo, a figura 46 mostra a curva do ensaio de tração do CP com a fração casca de colmo e 25% de resina.

Figura 46: Curva do Ensaio de Tração da Fração Casca.

A melhor resposta obtida para estes substratos pode ser associada ao fato desses materiais serem mais fibrosos em comparação à medula e à humina e também à melhor dispersão obtida após a adição da resina FF. Os valores médios registrados nos ensaios de tração destes corpos de prova são apresentados abaixo, juntamente com os valores obtidos para os corpos de prova produzidos com serragem de *Pinus sp.*

Tabela 28. Valores Médios dos Parâmetros Obtidos no Ensaio de Tração das Amostras das Frações do RAC e do *Pinus sp*

Material	MOR (MPa)	TENSÃO (MPa)	MOE (GPa)
PONTEIRA	27,3	27,7	1,4
MIOLO	31,7	32,2	1,1
<u>CASCA</u>	<u>35,6</u>	<u>36,1</u>	<u>1,2</u>
<i>Pinus sp</i>	24,3	27,7	1,4

A menor dispersão observadas de resultados reforça a observação visual da maior homogeneidade da mistura e nos permite concluir que a dispersão da resina FF nesses materiais foi melhor do que a observada para os materiais anteriormente ensaiados.

Os valores registrados para os corpos de prova preparados com as amostras do RAC foram iguais ou superiores quando comparado aos valores registrados para os corpos de prova preparados com serragem de *Pinus sp.* Em particular, os valores obtidos a partir das amostras da fração casca indicam que estes materiais podem também serem aplicados com sucesso para a produção de painéis do tipo *Particleboard*.

Do RAC selecionou-se a fração colmo casca, pois apresenta um bom valor de MOE em comparação com o MOE de painéis de madeira e valores altos de MOR e Tensão. Por isso achou-se interessante fazer uma mistura com a casca com a menor quantidade de humina e 25% de resina fenol-formaldeído e verificar suas propriedades mecânicas no ensaio de tração. A seguir a tabela 29 traz os valores dos parâmetros do ensaio de tração com esse material:

Tabela 29. Ensaio de Tração: Casca com 12,5% de Humina e 25% de resina

Corpo de Prova	Carga (N)	Carga de ruptura(N)	A (m ²)	MOR (MPa)	Tensão Máxima (MPa)	ε	MOE (GPa)
1	287,4	123,6	2,5x10 ⁻⁵	4,9	11,5	0,010	1,0
2	360,4	331,3	2,5x10 ⁻⁵	13,3	14,4	0,016	0,9
3	268,0	116,7	2,5x10 ⁻⁵	4,6	10,7	0,009	1,1
4	161,2	77,3	2,5x10 ⁻⁵	3,0	6,4	0,009	0,7
5	376,6	174,2	2,5x10 ⁻⁵	6,9	15,0	0,012	1,2
6	322,2	181,6	2,5x10 ⁻⁵	6,6	11,7	0,015	0,8
Valor médio				6,5	11,6		0,9

Pode-se observar uma redução nos valores dos principais parâmetros obtidos do ensaio de tração com a adição da humina à mistura casca/resina FF, apesar da distribuição aleatória da resina FF pelos CPs. Novamente é possível concluir e reiterar que, nas condições empregadas nestes estudos, a humina não é um bom material para a produção de painéis de madeira.

4.7.2 Análise da Fratura por MEV das Frações do RAC com 25% de Resina Fenol-Formaldeído

Da mesma maneira como realizado para os outros materiais, analisou-se também as imagens da região onde ocorreu a fratura dos corpos de prova. As imagens obtidas por MEV das frações do RAC, iniciando pela fração ponteira, em seguida a fração miolo e depois a fração casca, bem como da amostra obtida para o Pinus sp são apresentadas nas figuras 47, 48, 49 e 50.

Figura 47: Micrografias do CP da Fração Ponteira com 25% Resina.

Figura 48: Micrografias do CP da Fração Miolo com 25% de Resina.

Figura 49: Micrografias do CP da Fração Casca com 25% de Resina.

Figura 50: Micrografias do CP de Pinus sp com 25% de Resina.

De maneira geral, as frações do RAC e do Pinus sp formaram misturas homogêneas após a adição da resina FF. Esta maior homogeneidade foi também revelada pela análise das fotomicrografias, onde é difícil indentificar uma região que sugira a presença da resina FF. A melhor adesão promovida por um boa dispersão da resina FF promoveu uma maior resistência destes materiais, que apresentarm Tensão máxima da ordem de 30 MPa.

4.7.3 Análise de TG e DTG das Frações do RAC com 25% de Resina Fenol-Formaldeído

A estabilidade térmica das amostras das frações do RAC e do Pinus sp, com 25% de resina fenol-formaldeído, foi estudada pela análise de TG e DTG. As figuras 51 e 52 apresentam as curvas TG e DTG das amostras ponteira, miolo, casca e pinus com 25% de resina fenólica obtidas em atmosfera dinâmica de nitrogênio em suporte de amostra de platina.

Figura 51. Curvas TGA das amostras ponteira, miolo, casca e pinus com 25% (m/m) de resina fenólica obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (vazão: 50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Figura 52. Curvas DTGA das amostras ponteira, miolo, casca e pinus com 25% (m/m) de resina fenólica obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (vazão: 50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A Tabela 30 apresenta os intervalos de temperatura e os valores de perda de massa obtidos das curvas TGA das amostras ensaiadas.

Tabela 30. Intervalo de temperatura, perda de massa das curvas TG das amostras em atmosfera dinâmica de nitrogênio

Amostra		1º evento	2º evento	3º evento	Resíduo
Medula 25% resina	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	410-800	800
	Perda de Massa (%)	4	44	15	38
Ponteira 25% de resina	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	5	47	29	19
Miolo 25% de resina	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	5	55	21	20
Casca 25% de resina	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	5	38	44	13
Pinus sp 25% de resina	ΔT (°C)	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	5	44	28	23

Observando as curvas TG e os valores correspondentes exibidos na tabela 30 verifica-se que o comportamento de perda de massa apresenta três etapas. A primeira etapa acontece no intervalo de 25°C a 105°C provavelmente, relacionada à perda de água, em torno de 5% para todas as amostras. A segunda etapa acontece no intervalo de 205°C a 340°C, com perda de massa entre 38 e 55%. A terceira etapa acontece no intervalo de 425°C a 800°C com perda de massa entre 15 e 44%. O último evento refere-se ao material carbonizado. O resíduo a 800°C variou de 13 a 38% da massa inicial das respectivas amostras.

As amostras preparadas a partir das frações do RAC mostraram comportamento muito similares entre si e também com a amostra preparada a partir de Pinus. Diferente do observado para a amostra preparada com medula, as frações do RAC e do Pinus apresentaram maiores perdas de massa no intervalo de 400 a 800°C e, por consequência, menor quantidade de resíduos a 800°C.

Nas curvas DTG observam-se dois picos principais, sendo que o primeiro atribuído à perda de água. O sinal devido à degradação apresenta temperatura de pico no intervalo de 326 a 336°C, sendo que para a fração casca ocorreu um evento adicional (na forma de desdobramento do sinal) à temperatura de 361°C.

Apesar de provenientes de duas diferentes fontes de biomassa (Pinus e Cana-de-açúcar) e de diferentes regiões da planta (no caso da cana-de-açúcar) o padrão de perda de massa mostrou-se muito semelhante para todas as amostras.

Com a fração casca com 12,5% de humina e 25% de resina fenólica se fez a análise TG e DTG com o intuito de observar a degradação desse material. A figura 53 apresenta as duas curvas TG e DTG.

Figura 53. Curvas TGA (preto) e DTGA (azul) da amostra Casca com 12,5% de Humina e 25% de resina obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 (vazão: 50 mL min^{-1}) e razão de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Na Tabela 31 são apresentados os intervalos de temperatura os resultados de perda de massa das curvas TG correspondentes à decomposição térmica da amostra.

Tabela 31. Intervalo de temperatura, perda de massa das curvas TGA e temperatura de pico das curvas DTGA, correspondente à decomposição térmica das amostras em atmosfera dinâmica de nitrogênio

Amostra		1º evento	2º evento	3º evento	Resíduo
Casca e 25% de resina	$\Delta T (^\circ\text{C})$	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	5	38	44	13
Casca e Humina e resina	$\Delta T (^\circ\text{C})$	25 - 105	205-340	425-800	800
	Perda de Massa (%)	5	28	48	20

Analisando a curva TG e os dados da tabela 31 observam-se o mesmo número de etapas de perda de massa. A presença de humina levou a uma perda menor no intervalo de 205°C a 340°C e a uma perda ligeiramente maior no intervalo subsequente (425°C a 800°C). A presença de humina levou a uma quantidade de resíduo a 800°C ligeiramente maior.

4.7.4 Análise de DMA das Frações do RAC com 25% de Resina Fenol-Formaldeído

A análise de DMA foi realizada com o objetivo de observar o comportamento viscoelástico das amostras das frações do RAC e do Pinus sp. As figuras 54, 55 e 56 apresentam as curvas de DMA com os parâmetros módulos elásticos de armazenamento, de perda e Tan Delta, respectivamente.

Figura 54: Curvas do Módulo Elástico de Armazenamento para as Amostras Ponteira, Miolo, Casca e Pinus.

Figura 55: Curvas do Módulo Elástico de Perda das Amostras Ponteira, Miolo, Casca e Pinus.

Figura 56: Curvas Tan Delta das Amostras Ponteira, Miolo, Casca e Pinus.

Ao observar as curvas de DMA é possível observar que cada material teve um comportamento e uma tendência específica. A Tabela 32 apresenta os valores dos parâmetros módulo de armazenamento (E') e de perda (E'') a 25°C e as temperaturas de pico para o módulo elástico de perda e para Tan Delta.

Tabela 32. Valores dos Parâmetros Obtidos no DMA para as Frações do RAC e do Pinus sp

Material	E' (Mpa) (25°C)	E'' (Mpa) (25°C)	T_{pico} (°C) E''	T_{pico} (°C) Tan Delta	
Ponteira	1638	76,7	55	74	
Miolo	3500	161,6	63	66	125
Casca	3179	145,9	57	71	
Pinus sp	1332	56,95	24	15	62

Ao analisar a tabela 32, é possível notar que cada material apresentou um valor específico para cada parâmetro de DMA, com destaque para as diferenças observadas para a amostra obtida a partir de Pinus, em particular os menores valores de E' e E'' e menores temperaturas de pico. Na figura 57 apresenta as curvas DMA com os parâmetros módulo de armazenamento (E'), de perda (E'') e Tan Delta para a amostra casca com 12,5% de humina e 25% de resina.

Figura 57: Curvas Tan Delta (Vermelho) e dos Módulos de Elásticos de Armazenamento (Verde) e Perda (Azul) para a Amostra Casca com 25% de Resina e 12,5% de Humina.

Os parâmetros de DMA módulos elásticos de armazenamento e de perda obtidos para a amostra casca com 12,5% de humina e 25% de resina fenol-formaldeído foram 2689 MPa e 131,4 MPa, respectivamente. A temperatura de pico para o módulo elástico de perda e para Tan Delta foram 62°C e 73°C (primeiro pico) 122°C (segundo pico), respectivamente.

Ao observar os valores dos parâmetros de DMA dessa amostra, é possível concluir que a humina levou a uma redução nesses valores. Novamente, a presença de humina não contribuiu para um melhor desempenho mecânico da amostra obtida pela mistura casca / resina FF.

5 Considerações Finais e estudos futuros

Dado o atual panorama da sustentabilidade que se apoia sobre três pilares: ecologia, economia e política, foram citadas anteriormente, na seção 1.7, uma possível tendência sobre o futuro das biorrefinarias e dos combustíveis.

Dentro dessa tendência, tem-se a proposta deste trabalho de mestrado de apresentar, em um estudo preliminar, um possível produto da indústria canavieira – o *hardboard*.

Foi apresentada em seções anteriores a obtenção de alguns materiais provenientes da fração medula do bagaço da cana de açúcar que foram compactados e produzidos pela aplicação pressão e calor.

Em um primeiro momento foi possível obter corpos de prova semelhantes ao *hardboard* industrial (eucatex-duratex). A maneira como esses materiais foram produzidos seguiu procedimentos empregados nos meios de produção de painéis do tipo *hardboard*. Mas as condições particulares ensaiadas (prensagem em duas etapas), não garantiram sucesso na reprodução dos corpos de prova produzidos.

Por causa disso construiu-se uma prensa térmica com molde e melhor controle de pressão na tentativa de garantir reprodução de processo para obtenção de *hardboards* de bagaço de cana de açúcar (fração medula). Esse processo foi estudado com diferentes condições de tempo, temperatura e pressão.

Entretanto, não foi possível atingir o objetivo de produzir *hardboard*, mesmo com a adição de aditivos como glicerina, lignina organossolve e água para tentar fazer a lignina fluir e ficar distribuída por todo corpo de prova.

Por essa razão decidiu-se adicionar a resina fenol-formaldeído nas melhores condições do estudo anterior (sem adição de resina): temperatura de 150°C e carga de 0,5 tonelada e tempo de prensagem igual a 5 minutos. Os produtos obtidos foram caracterizados por ensaio mecânico de tração, análise térmica, MEV e análise dinâmico mecânica. Os corpos de prova assim produzidos enquadram-se melhor na classificação de *particleboard*.

Definidas estas condições iniciais, o trabalho realizado contemplou as seguintes etapas:

- Estudo do efeito da quantidade de resina FF na preparação e propriedades de materiais aglomerados empregando-se a fração medula de bagaço de cana-de-açúcar;

- Estudo do efeito da quantidade de humina na preparação e propriedades de materiais aglomerados empregando-se a melhor proporção entre a fração medula do bagaço de cana-de-açúcar e de resina fenol-formaldeído;

- Estudo do efeito das diferentes frações do resíduo agrícola da colheita da cana-de-açúcar – RAC (ponteiro, miolo e casca) na preparação e propriedades de materiais aglomerados empregando-se a melhor proporção entre a fração medula do bagaço de cana-de-açúcar e de resina fenol-formaldeído.

O estudo do efeito da quantidade de resina FF foi realizado para seguintes quantidades de resina: 33%, 30%, 25%, 18%, 15% e 10%. As propriedades dos materiais obtidos foram avaliadas por ensaios de tração que, apesar da heterogeneidade das amostras, resultou na escolha da mistura contendo 25% de resina FF como a mais adequada para a continuidade dos estudos.

Esta quantidade de resina FF foi empregada para o estudo do efeito da quantidade de humina, que foi aplicada no intervalo de 12 a 75%, calculada com base na mistura medula de bagaço de cana-de-açúcar mais humina. Os corpos de prova obtidos foram submetidos ao ensaio de tração, que indicaram um perda de desempenho em comparação aos materiais obtidos exclusivamente com medula e resina FF.

A presença da humina produziu materiais com elevada fragilidade, sendo esta proporcional ao conteúdo de humina empregado. Este efeito foi mais pronunciado para materiais contendo os maiores conteúdos de humina. Menores quantidades de humina produziram misturas nas quais a humina atua apenas como carga.

A quantidade ótima de resina FF também foi extrapolada para o resíduo agrícola da cana - RAC que foi dividido em 3 partes: ponteira, colmo fração casca e fração miolo. Os corpos de prova desses 3 materiais também foram submetidos ao ensaio de tração e apresentaram desempenho superior ao de medula, em particular a fração casca do colmo.

A título de comparação, utilizou-se serragem de *Pinus sp* para confecção de corpos de prova, os quais também foram submetidos aos mesmos ensaios e apresentaram um desempenho semelhante ao RAC e, ambos, superiores aos registrados para a medula. O MOE obtido tanto para corpos de prova preparados a partir da medula quanto os obtidos do RAC foi de 1,1 GPa. A adição de humina reduziu este valor para 0,9 GPa.

As análises realizadas por microscopia eletrônica (MEV) realizadas a partir da região da fratura dos corpos de prova revelou, em geral, que a resina FF não se dispersou homogeneamente nos corpos de prova. Entretanto, os corpos de prova preparados com as

frações do RAC apresentaram boa dispersão da resina FF. Foi possível ainda observar que, de maneira geral, os corpos de prova apresentaram regiões com concentradores de tensão – CT.

Os resultados obtidos pela aplicação das técnicas de análise térmica revelaram padrão de perda de massa diferentes para os materiais que continham resina FF e para aqueles preparados com a adição de humina. Em geral, as amostras preparadas com resina FF apresentaram menor perda de massa e, conseqüente, maior quantidade de resíduos a 800°C. Comportamento similar foi também observado para as amostras preparadas com a adição de humina.

As análises dinâmico mecânica realizadas produziram resultados de difícil interpretação devido em parte à complexidade das misturas e, principalmente, pela elevada heterogeneidade das amostras produzidas.

A produção de *hardboards* a partir da fração medula do bagaço de cana-de-açúcar e nas condições empregadas neste estudo preliminar resultou em materiais com baixo desempenho mecânico. A mesma matéria prima quando misturada com resina fenol-formaldeído resultou na produção de *particleboard* que, apesar da dispersão pouca efetiva da resina, apresentaram um melhor desempenho mecânico.

Amostras preparadas com a utilização de humina, em associação à medula e à resina FF, produziu materiais com desempenho mecânico inferior aos correspondentes materiais preparados exclusivamente com medula e resina FF, sendo este pior desempenho acentuado com o aumento na quantidade de humina.

Finalmente, os materiais obtidos com as frações RAC da cana-de-açúcar e resina FF mostraram-se mais homogêneos e com desempenho mecânico igual ou superior aos observados para os materiais obtidos com *Pinus sp.*

Para os estudos futuros há dois segmentos:

- *Hardboards*: é preciso redefinir o procedimento de prensagem, isto é, de produção para obtenção de *hardboards* proveniente de materiais derivados da cana-de-açúcar, de maneira que se obtenha um corpo de prova lignificado.
- *Particleboards*: é preciso buscar uma homogeneidade nos corpos de prova oriundos de materiais derivados da cana-de-açúcar com resina fenol-formaldeído, de maneira que uma mistura da resina com os materiais seja mais íntegra.

6 Bibliografia Básica

ALLINGER, N. L. **Química Orgânica**. Rio De Janeiro Guanabara Dois, 1978.

ALBERS, M. Tratamento da Vinhaça: Concentração e outros. In: IX WORKSHOP TECNOLÓGICO SOBRE VINHAÇA, 2007, FCAV/Unesp – Campus Jaboticabal. **Anais IX WORKSHOP TECNOLÓGICO SOBRE VINHAÇA**, 2007.

APOSTILA DE BIOLOGIA. **Introdução à biologia vegetal**. Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, Licenciatura em Ciências

Exatas. São Carlos, 2001. Disponível em: < <http://biologia.ifsc.usp.br/> > Acesso em: 16 de Novembro de 2013.

BAIRD, P. K.; SCHWARTZ, S. L. **HARDBOARD: PROCESS, PROPERTIES, POTENTIALS**. United States Department of Agriculture: Forest Service, Forest Products Laboratory. Madison 5, Wisconsin. 1952.

BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. **Monomers, polymers and composites from renewable resources**. London: Elsevier, 2008. 565p.

BERTOLINI, Marília da Silva. **Emprego de resíduos de *Pinus sp* tratado com preservante de CCB na produção de chapas de partículas homogêneas utilizando resina poliuretana à base de mamona**. 2011. 129f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos e Instituto de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

BETTELHEIM, F. A.; MARCH, J. **Introduction to General, Organic & Biochemistry**. Saunders College Publishing, 1998. 920p.

BrasilEscola. Disponível em: < <http://www.brasilecola.com.br/> > . Acesso em: 11 de abril de 2012.

BRAUNS, F. E.; BRAUNS, D. A. . **The chemistry of lignin. Supplement volume**. New York : Academic Press, 1960.

CANA. **DIRETRIZES DE POLÍTICAS PÚBLICAS PARA PESQUISA CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA EM BIOENERGIA NO ESTADO DE SÃO PAULO**. Disponível em:

< <http://www.apta.sp.gov.br/cana/>> Acesso em: 15 de outubro de 2013.

CALLISTER Jr, W. D. C. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Rio de Janeiro: LTC. 2008.

CANEVAROLLO Jr, S. V. C. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora. 2003.

Centro de Tecnologia em Bioetanol – CTBE: Disponível em: < <http://www.bioetanol.org.br/noticias/detalhe.php?ID=MTIz>> Acessado em: 20 de Novembro de 2013.

CORTEZ, L. A. B. et al. **BIOETANOL DE CANA DE AÇÚCAR: P & D PRODUTIVIDADE E SUSTENTABILIDADE**. São Paulo – Blucher ed.1, 2010.

DEY, P. M.; HARBONO, J. B. **Plant Biochemistry**. San Diego Academic Press, 1997.

DUARTE, Barbara Branquinho. **Processo de Polpação aplicado às frações interna e externa do bagaço de cana-de-açúcar**. 2013. 106p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Materiais e Manufatura. 2013

DU, Y-C. NOSE, A. WASANO, K. Effects of chilling temperature on photosynthetic rates, photosynthetic enzymes activities and metabolite levels in leaves of three sugarcane species. **Plant, Cell and Environment**. V.22: 317-324, 2012.

ENSLOW, K. R. BELL, A. T. The kinetics of Bronsted acid-catalysed hydrolysis of hemicellulose in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride. **The Royal Society of Chemistry**, n. 2, p10028-10036, 2012.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Walter de Gruyter, 1989. 613p.

FERRO, Fabiane Salles. **Painéis OSB com madeira *Schizolobium amazonicum* e resina poliuretana a base de óleo de mamona: viabilidade técnica de produção**. 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos – Departamento de Materiais e Manufatura. 2013.

Fiorelli, J., Lahr, F.A.R., Nascimento, M.F., Savastano Júnior, H., Rossignolo, J.A., “Painéis de partículas à base de bagaço de cana e resina de mamona – produção e propriedades”. **Acta Scientiarum Technology**. Volume 33 (4), 401-406, 2011.

GAMA, Renata de Oliveira. **Utilização do rejeito UKP/BKP (unbleach Kraft pulp/ bleach Kraft pulp) da indústria de Celulose em painéis de partículas**. 2010. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial) – Centro Universitário do Leste de Minas Gerais – Unileste MG, Coronel Fabriciano, 2010.

GLASSER, W. G.; SARKANEN, S. **Lignin: Properties and Materials**. American Chemical Society: Copyright, 1989.

GOUVEIA, E. R.; NASCIMENTO, R. T.; SOUTO-MAIOR, A. M.; ROCHA, G. J. M. Validação de metodologia para caracterização química de bagaço de cana de açúcar. **Química Nova**, v. 32, p. 1-4, 2009.

GURGEL, F. de LIMA. **A Cultura da Cana de açúcar**. Grandes Culturas.Desenvolvimento de material didático ou instrucional – Apostilas, p.31, 2007.

HASSUANI, S. J. LEAL, M. R. L. V. MACEDO, I. C. **BIOMASS POWER GENERATION: SUGARCANE BAGASSE AND TRASH**. Piracicaba – Centro de Tecnologia Canavieira, ed.1. PNUD. 2005.

HOLLSER, J. F.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman. 6ª edição. 2009.

Info Escola Navegando e Aprendendo (infoescola). Disponível em:<<http://www.infoescola.com.br/>>. Acesso em: 11 de abril de 2012.

INMAN-BAMBER, N. G. SMITH, D. M. Water relations in sugarcane and response to water deficits. **Fields crops research**. V 92: 185-202.

IPCC. Disponível em: <<http://www.ipcc.ch/>>. Acesso em: 15 de Fevereiro de 2014.

KRINGSTAD, K.P.; MORCK, R. 13C-NMR Spectra of Kraft Lignins. **Holzforschung**, v. 37, p. 237-244, 1983.

LAHR, F. A. R.; SILVA, A. J. P. **Disposição Construtivas Aplicada em Painéis Prensados**. MU 8603031-0, 05 ago. 2008.

LOPES, F. J. F.; SILVÉRIO, F. O.; BAFFA, D. C. F.; LOUREIRO, M. E.; BARBOSA, M. H. P. Determination of sugarcane Bagasse Lignin S/G/H Ratio by Pyrolysis GC/MS. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v.31, n.4, 2011.

MARABEZI, Karen. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de- Açúcar**. 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

MASCOMA. Disponível em:< <http://www.mascoma.com/index.php>>. Acesso em 17 de Fevereiro de 2014.

MASSART, L. D. **Chemometrics: a Textbook**. Amsterdam New York: Elsevier New York, USA, 1988.

MASSART, L. D. **Chemometrics Tutorials: collected from chemometrics and intelligent laboratory systems, an internat**. Amsterdam New York: Elsevier New York, USA, 1990.

MATOS, C. R. A. de. **CADERNOS DE EDUCAÇÃO AMBIENTAL: ETANOL E BIODIESEL**. São Paulo – Secretaria do Meio Ambiente/ Coordenadoria de Bio diversidade e Recursos Naturais, Etanol e Biodiesel. 2011. 104p.

MENARD, H. P. **Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction**. Taylor & Francis Group. 2008.

MITTAL, V. **RENEWABLE POLYMERS: SYNTHESIS, PROCESSING AND TECHNOLOGY**. Scrivener Publishing LLC, John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2012.

MOSIER, N.; WYMAN, C.; DALE, B.; ELANDER, R.; LEE, Y. Y.; HOLTZOPPLE, M.; LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresour Technology**, v.96, p. 673-686, 2005.

NORTHEY, R. A.; GLASSER, W. G.; SHULTZ, T. P. **LIGNIN: HISTORICAL, BIOLOGICAL, AND MATERIALS PERSPECTIVES**. American Chemical Society, University of Michigan, 2000.

NovaCana. Disponível em: < <http://www.novacana.com/dados-plataforma/teste-plataforma> > Acessado em: 15 de Novembro de 2013; 27 de Janeiro de 2014.

OHWEILER, O. A. **Fundamentos de análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 1981.

RAMOS, L. P. The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials. **Química Nova**, v. 26, p.863-871, 2003.

RAMOS, H. A.; CECHINEL, C. A. Vinhoto: Nova Perspectiva. **DIÁLOGOS & CIÊNCIA - REVISTA DA REDE DE ENSINO FTC**, Ano III, n.11, dez, 2009.

RIPOLI, Marco Lorenzo Cunali. **Mapeamento do palhiço enfartado de cana de açúcar (Saccharum spp) e do seu potencial energético**. 2002. 91 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

SANTOS, F. A, QUEIROZ, J. H de, COLODETE, J. L, FERNANDES, S. A, GUIMAREAS, V. M, REZENDE, S. T. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**. v.35, n.5. São Paulo, 2012.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Rio de Janeiro : Guanabara Koogan, 1979. 299 p.

SPRINGER, A.; GOISSIS, G. Design of pond systems for treatment of ethanol plant effluents. **Biological Wastes**, n. 23, p. 143-152, 1988.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para Cálculos de Planejamentos Experimentais, um Tutorial. **Química Nova**, V 29, n. 2, p. 338-350, 2006.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (UNICA). Disponível em: <<http://www.unica.com.br/consecana/>>. Acesso em: 11 de abril de 2012; 27 de Janeiro de 2014.

WENDLANDT, W.W. Thermal analysis techniques - Survey. **Thermochimica Acta**, v.36, n.3, p.393-394, 1980.

WENDLANDT, W.W. **Thermal analysis**. 3rd ed. New York: John Wiley Interscience. 1986. 814p.

Varanda, Luciano Donizeti. **Produção e avaliação do desempenho de painéis de partículas de *Eucalyptus grandis* confeccionados com adição de casca de aveia**. 2012. 157f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos e Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

YANG, S. T. Bio processing for value –added Products from Renewable Resources – New Technologies and Applications. **Elsevier**. New York/ USA, 2006, 684p.

YOUNG, R. A.; ROWELL, R. M. **Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis**. Copyright by John Wiley & Sons, Inc. 1986.