

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

VIVIANE DA COSTA CORREIA

**Produção e caracterização de polpa organossolve de
bambu para reforço de matrizes cimentícias**

Pirassununga

2011

VIVIANE DA COSTA CORREIA

Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforço de matrizes cimentícias

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Zootecnia.

Área de Concentração: Qualidade e Produtividade Animal.

Orientador: Prof. Dr. Holmer Savastano Junior.

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Serviço de Biblioteca e Informação da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da
Universidade de São Paulo

C824p	Correia, Viviane da Costa Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforço de matrizes cimentícias / Viviane da Costa Correia. -- Pirassununga, 2011. 119 f. Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Alimentos. Área de Concentração: Qualidade e Produtividade Animal. Orientador: Prof. Dr. Holmer Savastano Junior. 1. Polpa celulósica 2. Bambu 3. Polpação organossolve 4. Reforço 5. Compósitos cimentícios. I. Título.
-------	--

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade da autora.

Pirassununga, 30 de março de 2011.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a final horizontal stroke, set against a light yellow rectangular background.

Viviane da Costa Correia

Nome: Correia, Viviane da Costa

Título: Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforço de matrizes cimentícias

Dissertação apresentada a Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Zootecnia.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. Holmer Savastano Junior

Instituição: Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos

Assinatura: _____

Prof. Dr. Antonio Aprigio da Silva Curvelo

Instituição: Instituto de Química de São Carlos

Assinatura: _____

Prof. Dr. João Adriano Rossignolo

Instituição: Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos

Assinatura: _____

Dedico este trabalho à minha família, meu maior motivo de orgulho, força e motivação para seguir em meio às dificuldades e percalços: Ao meu pai Antonio, exemplo de humildade, simplicidade, e alegria sempre estampada no rosto. À minha mãe Maria, meu maior exemplo de fé, honestidade, força e luta feminina, que sempre me tranquiliza com suas palavras sábias. À minha irmã Fabiane, meu exemplo de determinação e amizade. Com o amor de vocês sou mais forte e bem mais feliz!

MUITO OBRIGADA POR SEREM PARTE DE MIM!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Holmer Savastano Junior, em primeiro lugar pela oportunidade e confiança depositada desde o nosso primeiro contato, no CONBEA, em 2008. A partir desse contato tive a oportunidade de buscar crescimento e amadurecimento tanto profissional quanto pessoal. Agradeço também pela orientação, incentivo, paciência e palavras que a princípio pareciam duras, mas que foram necessárias e fundamentais no início e na finalização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Aprigio e aos membros do Grupo de Físico-Química Orgânica do Instituto de Química de São Carlos, Karen Marabezi, Leandro e Luiz, pelo auxílio na primeira etapa deste trabalho.

À Fibria pelo aporte técnico e financeiro, em especial ao Dr. Fernando Henrique Pescatori Silva pela pronta disponibilidade e contribuições na interpretação de resultados experimentais de caracterização das polpas celulósicas produzidas.

Ao Prof. Dr. Normando Perazzo Barbosa, pelo acolhimento e supervisão em missão de estudos na UFPB. Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB, Dr. Romualdo Rodrigues Menezes, Dr. Heber Sivini Ferreira e Dr. Sandro Marden Torres pelo auxílio prestado.

Ao Dr. Gustavo Henrique Denzin Tonoli pelas valiosas dicas e por ter compartilhado, quando necessário, todo conhecimento e experiência.

À Capes pela concessão da bolsa de mestrado através do Projeto Pró-Engenharias, processo nº 103/08.

Aos membros do Grupo de Construções e Ambiente da FZEA. Em especial aos colegas, Prof. Dr. Juliano Fiorelli, Dr. Sérgio Francisco, Ronaldo, Diogo, Érika, Matheus. Ao amigo, Zaqueu Dias pelo imenso e valioso auxílio na parte experimental e pelos momentos de descontração. Às eternas amigas e companheiras de trabalho e lazer, Débora, Priscilla, Bruna e Camila. À sempre amiga Dr. Alessandra Almeida pela contribuição direta e aconselhamentos em todas as fases deste trabalho.

À Infibra, Permatex, Imbralit e Metacaulim do Brasil pela concessão e caracterização dos materiais.

Às queridas amigas Lenita, Lili, Amanda, Reíssa, Qui, Nancy, Fer, Rafa e ao amigo Prof. Luiz Margutti.

Aos meus amados de Goiás que sempre me incentivam e dão aquela “injeção de ânimo” quando a saudade aperta: mãe, pai, Fabiane, Glediston, Tiaguinho, Camila, Diogo e Kátia.

*“Estou longe de praticar o que entendo,
mas o desejo que tenho de praticar é
suficiente para me dar a paz. Sou de tal
natureza que o temor me faz recuar, com
o amor não somente avanço, mas voo!”*

(Santa Terezinha do Menino Jesus)

Até aqui o Senhor me ajudou!

RESUMO

CORREIA, V. C. **Produção e caracterização de polpa organossolve de bambu para reforço de matrizes cimentícias**. 2011. 119 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

A utilização de fibras vegetais como reforço de matrizes frágeis de cimento é justificada pelo baixo custo, alta disponibilidade, principalmente em países como o Brasil, que possui agricultura desenvolvida, boas condições edafo-climáticas e grandes áreas para cultivo. No entanto, em razão da alta alcalinidade do cimento a matriz reforçada tem a durabilidade comprometida pela degradação das fibras. Uma medida para minimizar esse ataque alcalino é a dissolução da lignina e da hemicelulose das fibras, menos resistentes em condições de pH elevado, através da polpação química, processo que individualiza as fibras celulósicas, que podem ser utilizadas como reforço de compósitos cimentícios em substituição parcial às fibras sintéticas. As polpas aplicadas para este fim são comumente produzidas pelo processo Kraft. Uma alternativa mais limpa a este processo é a polpação organossolve que usa reagentes orgânicos durante o cozimento e proporciona facilidade para recuperação do solvente no final do processo. O bambu possui fibras de elevada resistência mecânica, portanto sua utilização como matéria-prima para produção de polpas celulósicas é justificada por ser um material viável, de fácil aplicação, rápido crescimento e pronta disponibilidade. A proposta deste trabalho foi a produção de polpa de bambu pelo processo organossolve utilizando as variáveis tempo x temperatura com a finalidade de encontrar a condição ótima para o processo, de forma que houvesse melhor rendimento e que as características químicas, físicas e morfológicas da polpa fossem compatíveis às exigidas para utilização como reforço de matrizes cimentícias. A melhor condição foi o cozimento a temperatura de 190°C durante 2 h. O tempo de 1 h de cozimento foi insuficiente para a solubilização da lignina e o período de 3 h é inviável devido a degradação da cadeia de celulose. Foram produzidos pelo método de sucção a pressão negativa, compósitos com matriz de cimento com substituição parcial de metacaulim e

testados os teores de 6, 8, 10 e 12% de polpa de bambu como reforço. O teor de polpa definido como ideal foi 8%, o mesmo encontrado na literatura para polpa Kraft de bambu. Produziram-se placas com duas composições. Uma com substituição parcial de 25% do cimento por metacaulim e a segunda com substituição de 25% do cimento por calcário moído. Os compósitos contendo metacaulim foram submetidos a envelhecimento acelerado por meio de 50, 100 e 200 ciclos de imersão e secagem para avaliação da durabilidade. As propriedades físicas foram melhoradas com os ciclos de envelhecimento, ocasionando diminuição na porosidade aparente pela migração dos produtos da hidratação do cimento para a zona em torno das fibras, e, em consequência, melhorias nas propriedades mecânicas de módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP) e módulo de elasticidade (MOE), tanto para a substituição parcial do cimento por metacaulim como para calcário. Houve diminuição na energia específica (EE) com os ciclos de imersão e secagem, justificada pela maior aderência entre fibra-matriz. Observados os parâmetros de polpação organossolve adotados para o bambu, essa polpa apresenta-se viável para reforço de matrizes inorgânicas a base de cimento Portland.

PALAVRAS-CHAVE: polpa celulósica, bambu, polpação organossolve, reforço, compósitos cimentícios.

ABSTRACT

CORREIA, V. C. **Production and characterization of bamboo organosolv pulp for reinforcement cementitious matrices.** 2011. 119 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2011.

The use of natural fibers as reinforcement for brittle cement matrices is justified by its low cost, high availability, especially in countries like Brazil, which has developed agriculture, good soil and climatic conditions and large areas for cultivation. However, due to the high alkalinity of cement the reinforced matrix has its durability compromised by the fiber degradation. One measure to minimize this alkaline attack is the dissolution of lignin and hemicellulose fibers, that are less resistant under conditions of high pH, by chemical pulping, that is a process that individualizes the cellulosic fibers, which can be used as reinforcement of cementitious composites in partial replacement synthetic fibers. The pulps applied for this purpose are commonly produced by the kraft pulping process. A cleaner alternative to this process is the organosolv pulping that use organic reagents during cooking and provides facility for solvent recovery at the end of the process. The bamboo fibers have high mechanical strength, therefore their use as raw materials for production of cellulose pulps is justified because it is a viable material, easily applied, rapid growth and ready availability. The purpose of this study was the production of bamboo pulp by the organosolv process using the variables time vs temperature in order to find the optimum condition for the process, so that there was a better yield and that the chemical, physical and morphological characteristics of the pulp were compatible to those required for use as reinforcement in cementitious matrices. The best condition was the cooking temperature of 190°C for 2 h. The time of 1 h of cooking was insufficient to solubilize the lignin and the time of 3 h is infeasible due to degradation of the cellulose chain. The composites with matrix of cement and with partial replacement of metakaolin were produced by the method of negative pressure suction and tested the levels of 6, 8, 10 and 12% bamboo pulp as reinforcement. The pulp content was defined as an ideal 8%, as found in the

literature for bamboo Kraft pulp. The plates were produced with two compositions. One with partial substitution of cement by 25% of metakaolin and the second with 25% replacement of cement by limestone. The composites containing metakaolin were subjected to accelerated ageing through 50, 100 and 200 wet and dry cycles for durability evaluation. The physical properties were improved with the ageing cycles, decreasing the porosity by migration of the cement hydration products to the zone around the fibers and, consequently, improvements in mechanical properties of modulus of rupture (MOR), limit proportionality (LOP) and modulus of elasticity (MOE) for both the partial replacement of cement by metakaolin as for limestone. The decreased of the specific energy (EE) with the wet and dry cycles was due to the higher adhesion between fiber-matrix. With the observation of the parameters adopted for bamboo organosolv pulping, this pulp has to be feasible for reinforcement of inorganic matrices based in Portland cement.

KEYWORDS: cellulose pulp, bamboo, organosolv pulping, reinforcement, cementitious composites.

LISTA DE FIGURAS




Figura 1 - Floresta de <i>Bambusa vulgaris</i> pertencente ao Grupo João Santos, para produção de polpa celulósica.	22
Figura 2 - Estrutura das células das fibras.	26
Figura 3 - Interações por ligações de hidrogênio intermoleculares (---) e intramoleculares (---).	27
Figura 4 - Esquema representativo da estrutura da celulose na parede celular das plantas.	28
Figura 5 – Esquema da estruturação das fibras da celulose.	28
Figura 6 - Reforços das fibras celulósicas por hemicelulose.	31
Figura 7 – Modelos da associação dos componentes da parede celular	35
Figura 8 - Princípio do teste <i>zero span</i>	46
Figura 9 - Ilustração de <i>curl</i> e <i>kink</i> na fibra.	62
Figura 10 – Distribuição discreta e acumulada (CPFT) de tamanho de partículas do cimento Portland CPV – ARI (A), do calcário moído (B) e do metacaulim (C)	64
Figura 11 – Difratoograma de raios X das adições minerais do metacaulim.	65
Figura 12 – Variação da condutividade elétrica com o tempo de reação para metacaulim (A) e cinza da folha de bambu (B)	65
Figura 13 – Rendimento do processo de polpação organossolve de bambu às temperaturas de 150, 170 e 190°C, durante os tempos de 60, 120 e 180 min..	72
Figura 14 – Difratoograma de raios X de polpa organossolve de bambu em três tempos de polpação à 190°C.	76
Figura 15 – Distribuição de comprimento (A) e largura (B) das fibras celulósicas de bambu para 1, 2 e 3 h de polpação.	77
Figura 16 – <i>Curls</i> e <i>kinks</i>  causados nas fibras submetidas aos tempos de 1 (A), 2 (B) e 3 (C) h de cozimento.	79
Figura 17 – Remoção de lignina e hemicelulose das fibras submetidas aos tempos de 1 (A), 2 (B) e 3 (C) h de cozimento.	80
Figura 18 – Resultados de absorção de água (A), porosidade aparente (B) e massa específica aparente (C) de compósitos aos oito dias de idade, reforçados com 6, 8, 10 e 12% de polpa organossolve de bambu.	81

Figura 19 - Resultados de módulo de ruptura (A), limite de proporcionalidade (B), módulo de elasticidade (C) e energia específica (D) de compósitos aos oito dias de idade, reforçados com 6, 8, 10 e 12% de polpa organossolve de bambu	83
Figura 20 – Curvas tensão x deformação representativas dos compósitos reforçados com os teores de 6, 8, 10 e 12% de polpa organossolve de bambu	84
Figura 21 - Resultados de absorção de água (A), porosidade aparente (B) e massa específica aparente (C) de compósitos reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu e metacaulim aos oito dias de idade e após 50, 100 e 200 ciclos de envelhecimento.	86
Figura 22 - Resultados de absorção de água (A), porosidade aparente (B) e massa específica aparente (C) de compósitos com substituição parcial do cimento por metacaulim e calcário e reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu aos oito dias de idade e após 100 ciclos de envelhecimento.....	87
Figura 23 - Resultados de módulo de ruptura (A), limite de proporcionalidade (B), módulo de elasticidade (C) e energia específica (D) de compósitos reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu e metacaulim aos oito dias de idade e após 50, 100 e 200 ciclos de envelhecimento.	88
Figura 24 – Curvas tensão x deformação representativas dos compósitos reforçados com 8% de polpa de bambu aos oito dias de idade e envelhecidos aos 50, 100 e 200 ciclos de imersão e secagem.	89
Figura 25 - Resultados de módulo de ruptura (A), limite de proporcionalidade (B), módulo de elasticidade (C) e energia específica (D) de compósitos com substituição parcial do cimento por metacaulim e calcário e reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu aos oito dias de idade e após 100 ciclos de envelhecimento.	90
Figura 26 – Curvas tensão x deformação representativas dos compósitos reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu e calcário comparativas ao metacaulim aos oito dias de idade e após 100 ciclos de imersão e secagem.....	92
Figura 27 – Difractogramas de raios X para compósitos com calcário e metacaulim aos oito dias de idade e após envelhecimento acelerado.	93
Figura 28 – Curvas DTA/TG para compósitos com metacaulim aos oito dias de idade (A), 100 ciclos (B) e 200 ciclos (C) e com calcário aos oito dias (D) e após 100 ciclos (E) de imersão e secagem.	95
Figura 29 – Superfícies fraturadas com indicações de arrancamento  e fratura  de fibras em compósitos com polpa organossolve de bambu e metacaulim aos oito dias de idade (A), e após 100 (B) e 200 ciclos de envelhecimento acelerado (C).....	97
Figura 30 - Superfícies fraturadas de compósitos cimentícios com polpa organossolve de bambu e calcário aos oito dias de idade (A), e após 100 ciclos de envelhecimento acelerado (C).....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação da produção anual de bambu e de madeira (t/ha)	20
Tabela 2 - Dimensões das fibras para diferentes espécies de bambu.	24
Tabela 3 - Teor de celulose de diversas fontes	30
Tabela 4 – Parâmetros e condições empregadas no cozimento.....	58
Tabela 5 – Composição química (% em massa de óxidos) do cimento CPV – ARI, calcário e metacaulim.....	64
Tabela 6 – Área superficial específica determinada por BET e densidade real do cimento Portland CPV – ARI, do calcário e do metacaulim.....	65
Tabela 7 – Densidade básica dos colmos de <i>Bambusa tuldooides</i>	69
Tabela 8 – Disposição dos cavacos de bambu nas peneiras.....	70
Tabela 9 – Caracterização química dos cavacos de bambu	71
Tabela 10 – Caracterização química das polpas de bambu obtidas nos tempos de 1, 2 e 3 h de cozimento à 190°C.	74
Tabela 11 – Parâmetros físicos, mecânicos e morfológicos das polpas de bambu obtidas nos tempos de 1, 2 e 3 h de cozimento à 190°C.	76
Tabela 12 – Médias e desvios-padrão para absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e massa específica aparente (MA), de compósitos aos oito dias de idade, reforçados com polpa organossolve de bambu.	81
Tabela 13 – Médias e desvios-padrão para módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE) de compósitos aos oito dias de idade, reforçados com polpa organossolve de bambu.	83
Tabela 14 – Intensidade dos picos referentes aos principais ângulos 2 θ para compósitos com metacaulim e calcário aos oito dias de idade e após 100 e 200 ciclos de envelhecimento.	93
Tabela 15 – Perda de massa referente ao hidróxido de cálcio para compósitos com metacaulim e calcário aos oito dias de idade e após ciclos de imersão e secagem.	96

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 BAMBU.....	19
3.1.1 Anatomia, constituição e composição do bambu	23
3.1.2 <i>Bambusa tuldoides</i>	25
3.2 FIBRAS VEGETAIS	25
3.2.1 Composição das fibras vegetais.....	26
3.2.1.1 Celulose	26
3.2.1.2 Lignina	30
3.2.1.3 Polioses	31
3.2.1.4 Holocelulose	32
3.2.1.5 Extrativos	33
3.2.2 Fibras vegetais para extração de celulose	33
3.3 PROCESSOS DE POLPAÇÃO	35
3.3.1 Polpação química	36
3.3.1.1 Polpação Organossolve	37
3.3.2 Subprodutos da polpação química	40
3.4 PARÂMETROS DE CLASSIFICAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA	41
3.4.1 Rendimento	41
3.4.2 Deslignificação	42
3.4.3 Densidade básica.....	42
3.4.4 Viscosidade	43
3.4.5 Cristalinidade.....	44
3.4.6 Resistência das fibras	45
3.4.6.1 Zero span	45
3.5 APLICAÇÃO DE POLPAS CELULÓSICAS EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS.....	46
3.5.1 Durabilidade do compósito	48
3.5.1.1 Envelhecimento acelerado	50
3.5.2 Caracterização dos compósitos	51
3.5.2.1 Propriedades físicas	51
3.5.2.2 Propriedades mecânicas	52
3.5.2.3 Termogravimetria	53
3.5.2.4 Difração de raios X	54
3.5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura	54
4 MATERIAL E MÉTODOS	56
4.1 DENSIDADE BÁSICA DOS COLMOS DE BAMBU	56
4.2 OBTENÇÃO DOS CAVACOS DE BAMBU	56
4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS CAVACOS DE BAMBU	57
4.4 POLPAÇÃO.....	57
4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS POLPAS DE BAMBU	59
4.5.1 Rendimento	59
4.5.2 Caracterização química.....	59
4.5.2.1 Número Kappa	60

4.5.2.2 Viscosidade	60
4.5.3 Caracterização físico-mecânica	60
4.5.3.1 Cristalinidade	60
4.5.3.2 Resistência mecânica da polpa celulósica – Zero span	61
4.5.4 Caracterização morfológica.....	61
4.5.5 Caracterização microestrutural.....	63
4.6 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	63
4.6.1 Materiais constituintes da matriz	63
4.6.2 Produção dos compósitos cimentícios	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.1 DENSIDADE BÁSICA DOS COLMOS DE BAMBU	69
5.2 OBTENÇÃO DOS CAVACOS DE BAMBU	69
5.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS CAVACOS DE BAMBU	70
5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS POLPAS ORGANOSSOLVE DE BAMBU	72
5.4.1 Rendimento	72
5.4.2 Caracterização química das polpas de bambu.....	73
5.4.3 Caracterização física, mecânica, morfológica e microestrutural das polpas de bambu	75
5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	80
5.5.1 Definição do teor ótimo de polpa de bambu	80
5.5.1.1 Caracterização física	80
5.5.1.2 Caracterização mecânica	82
5.5.2 Desempenho dos compósitos submetidos a envelhecimento acelerado	85
5.5.2.1 Análise física	85
5.5.2.2 Análise mecânica	88
5.5.2.3 Análise por difração de raios X	92
5.5.2.4 Análise termogravimétrica	94
5.5.2.5 Análise da microestrutura dos compósitos	96
6 CONCLUSÕES	99
6.1 POLPAÇÃO ORGANOSSOLVE DE BAMBU.....	99
6.2 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM POLPA ORGANOSSOLVE DA BAMBU.....	99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

1 INTRODUÇÃO

A celulose é o principal componente em plantas herbáceas e madeiras. Comercialmente a celulose é usada principalmente na produção de papel ou processada diretamente para utilização com reforço em materiais de construção. O aumento da demanda por matérias-primas para essa produção deu início às pesquisas para utilização potencial da biomassa lignocelulósica. Para extração dessa celulose utiliza-se de processo de polpação através de procedimentos mecânicos e/ou químicos. A polpação química consiste na individualização das fibras por meio da solubilização e da remoção da lignina, hemicelulose e extrativos presentes na matéria-prima.

No Brasil, as indústrias de celulose e papel utilizam predominantemente o processo Kraft de polpação, que tem como agente de cozimento o hidróxido de sódio e o sulfeto de sódio e as matérias-primas utilizadas são madeiras. Entretanto, o processo Kraft tem como inconveniente o alto custo de investimento inicial da planta industrial e presença de gases e odores fortes próximo à indústria. Para implantação de uma pequena planta industrial para produção de celulose em baixa escala, uma alternativa é o processo organossolve de polpação, que proporciona diminuição do impacto ambiental e baixo capital de investimento inicial.

Segundo Pimenta (2005), a polpação organossolve é considerada um processo não convencional, que pode ser conduzida com grande variedade de solventes orgânicos, tais como acetona, ácido acético, etanol e metanol, associados com água em várias proporções, podendo variar de 10 a 50%. O uso de solventes de menor custo é uma alternativa bastante viável para a utilização desses processos.

Alguns tipos de materiais não madeiras podem ser utilizados na produção de polpa, tais como bagaço de cana, bambu, algodão, linho, sisal, juta, rami, abacá, crotalária, palha de cereais (trigo, milho, arroz, centeio e outras) e resíduos agrícolas em geral (CURVELO et al., 1990).

O bambu, um material renovável de rápido crescimento com simples processo produtivo, é uma boa opção para extração de fibras ou na utilização como material estrutural em construções. Outras características que fazem do bambu uma

alternativa na utilização como material de construção incluem as favoráveis propriedades mecânicas, alta flexibilidade, rápida taxa de crescimento, baixo peso, alta eficiência no resgate de CO₂ da atmosfera e baixo custo.

O uso de fibras vegetais está em grande evidência considerando as questões de sustentabilidade e busca por um destino final dos resíduos da produção agroindustrial e a preocupação na substituição de fibras sintéticas, mais caras e com grande dispêndio de energia durante a produção, como reforço de materiais destinados a engenharia, sejam eles compósitos cimentícios ou poliméricos. Segundo Torgal e Jalali (2010), o uso de recursos renováveis na indústria da construção contribui para um padrão de consumo mais sustentável de materiais de construção.

As fibras naturais têm potencial para serem usadas como reforço para superar as deficiências inerentes em materiais cimentícios. A função das fibras naturais em uma matriz de cimento relativamente frágil é conseguir e manter a resistência e a ductilidade do compósito, enquanto a durabilidade das fibras em uma matriz cimentícia altamente alcalina deve ser levada em consideração e garantida pela modificação feita na superfície da fibra ou na composição da matriz (RAMAKRISHNA; SUNDARARAJAN, 2005). Um meio de contornar esse problema é a utilização das fibras na forma de polpas celulósicas.

O uso das fibras sob a forma de polpas em comparação às macrofibras tem a vantagem de conferir menor susceptibilidade ao ataque químico por compostos alcalinos da matriz, pois o próprio processo de produção das polpas promove a retirada, em maior ou menor extensão, da lignina, que é facilmente degradada. A redução do material ao nível de fibras individuais por polpação química remove extrativos que podem interferir no processo de hidratação do cimento. A polpa pode ser facilmente misturada à matriz, permitindo a inserção de um maior teor de fibras, não prejudicando tanto a trabalhabilidade da mistura como quando há inserção de macro-fibras (COUTTS; WARDEN, 1992).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi a produção de polpa celulósica de bambu pelo processo organossolve de polpação, seguida da avaliação e da aplicação dessa polpa como reforço de matrizes cimentícias.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Definição das melhores condições de polpação de bambu através da caracterização da polpa;
- ✓ Definição do teor ótimo de polpa organossolve de bambu como reforço de matrizes cimentícias;
- ✓ Avaliação dos efeitos de degradação das fibras e da matriz após submissão às condições de envelhecimento acelerado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BAMBU

A história do bambu remonta ao começo da civilização na Ásia, sendo aceito que o bambu teve sua origem no Período Cretáceo, um pouco antes da Era Terciária, quando surgiu o homem. A origem da palavra bambu permanece um mistério para os etimologistas, assim como o são suas diferentes espécies, cuja identificação ainda se constitui em um enigma para os botânicos. A utilização do bambu foi descrita desde os anos 1600 a 1100 a.C., conforme consta em antigos caracteres chineses (LÓPEZ, 2003).

O bambu, como é vulgarmente conhecido, pertence à família *Gramineae* e subfamília *Bambusoideae*, algumas vezes tratado separadamente como pertencente à família *Bambusaceae*, com aproximadamente 50 gêneros e 1.300 espécies, que se distribuem naturalmente dos trópicos às regiões temperadas. Sua maior ocorrência, no entanto, acontece nas zonas quentes e com chuvas abundantes das regiões tropicais e subtropicais da Ásia, da África e da América do Sul. Os bambus nativos crescem naturalmente em todos os continentes, exceto na Europa, sendo que 62% das espécies são nativas da Ásia, 34% das Américas e 4% da África e da Oceania (LÓPEZ, 2003).

As espécies de bambu mais difundidas no Brasil são *Bambusa tuldoides* Munro (bambu comum), *Bambusa vulgaris* Schrad (bambu verde), *Bambusa vulgaris* Schrad var. *vittata* (bambu imperial, amarelo), *Dendrocalamus giganteus* Munro (bambu gigante, balde) e algumas espécies do gênero *Phyllostachys* sp (cana da Índia) (AZZINI; SALGADO, 1981).

O Brasil conta com a maior diversidade e o mais alto índice de florestas endêmicas de bambu em toda a América Latina: são mais de 130 espécies, representando 32% das espécies da América Latina e 17 gêneros ou 85%, sendo que os Estados de São Paulo, Minas Gerais, Santa Catarina, Bahia e Paraná possuem a maior diversidade de florestas de bambu (MURAKAMI, 2007).

Historicamente o bambu tem acompanhado o ser humano, fornecendo alimento, abrigo, ferramentas, utensílios e uma infinidade de outros itens. Estima-se que contribua para a subsistência de mais de um bilhão de pessoas. Igualmente importante, ao lado dos usos tradicionais, tem sido o desenvolvimento de usos industriais do bambu (SASTRY, 1999).

O bambu é o recurso natural que se renova em menor intervalo de tempo, não havendo nenhuma outra espécie florestal que possa competir com o bambu em velocidade de crescimento e de aproveitamento por área (JARAMILLO, 1992). A Tabela 1 faz um comparativo da produção anual de bambu e madeira de *Pinus*.

Tabela 1- Comparação da produção anual de bambu e de madeira (t/ha)

Produção anual (t/ha)	Verde			Seco		
	Colmo	Tronco	Total	Colmo	Tronco	Total
Bambu	55,7	-	78,3	36,0	-	47,4
<i>Pinus</i>	-	14,0	17,5	-	10,8	13,5
Relação Bambu / <i>Pinus</i>	4,0		4,5	3,3		3,5

Fonte: Van der Lugt et al.(2006).

O bambu protege o solo, sequestra carbono rapidamente e pode ser utilizado junto com outras madeiras, em reflorestamentos, sendo capaz de fornecer alimento e matéria-prima de boa qualidade, podendo contribuir para evitar o corte cada vez mais acentuado das árvores e das florestas tropicais (PEREIRA; BERALDO, 2008).

Por se tratar de uma planta tropical, perene, renovável e que produz colmos anualmente e sem a necessidade de replantio, o bambu apresenta um grande potencial agrícola. Além de ser um eficiente sequestrador de carbono, apresenta excelentes características físicas, químicas e mecânicas. Pode ser utilizado em reflorestamentos, na recomposição de matas ciliares, e também como um protetor e regenerador ambiental, bem como pode ser empregado em diversas aplicações ao natural ou após sofrer um adequado processamento. Porém o bambu ainda é pouco utilizado, quer seja pelo desconhecimento de suas espécies, de suas características e de suas aplicações, quer seja pela falta de pesquisas específicas e pela divulgação ineficiente das informações disponíveis. No Brasil, o uso que se faz do bambu, excetuando-se a produção de papel, está restrito a algumas aplicações

tradicionais, como artesanato, vara de pescar, fabricação de móveis e na produção de brotos comestíveis (PEREIRA, 2001).

Segundo Pereira e Beraldo (2008), traçando-se um paralelo com a cultura do eucalipto, pode-se afirmar que atualmente a cultura do bambu se comporta como a cultura de eucalipto nos anos 1960. No início, a implantação de bosques de eucalipto foi vista com muita desconfiança, e principalmente a proposta, então inédita, para o seu uso na produção de celulose e papel. Por sua grande importância para o suprimento de matéria-prima para variadas aplicações, a liberação de recursos financeiros para o desenvolvimento de investigações científicas sobre o eucalipto tem alcançado cifras inimagináveis. Poder-se-ia, então, conjecturar sobre a hipótese do grau de desenvolvimento que poderia ser alcançado se apenas uma ínfima parte desses recursos fosse alocada na investigação científica sobre o bambu e no aprimoramento tecnológico de suas múltiplas aplicações.

Lee et al. (1994) observaram que o decréscimo da quantidade e na qualidade dos recursos florestais tem aumentado o interesse pela busca de materiais renováveis e de baixo custo, como é o caso do bambu. Para maximizar a utilização do bambu, torna-se necessário que suas propriedades físicas e mecânicas sejam mais difundidas. As características físico-mecânicas do bambu dependem da espécie, das condições climáticas, da silvicultura, da época da colheita, da idade do colmo na época do corte, do teor de umidade, da posição em relação à altura do colmo, da presença ou ausência de nós e da condição fitossanitária dos colmos.

O centro de pesquisas China Bamboo Research Center – CNBRC (2001) destacou que, em 1980, teve início uma intensificação do uso do bambu em diversas áreas industriais, sobressaindo-se a produção de alimentos, a fabricação de papel, além de aplicações em engenharia e química. Produtos à base de bambu processado podem substituir, ou até mesmo evitar o corte e o uso predatório de florestas tropicais, destacando-se, dentre outros, produtos como carvão, carvão ativado, palitos, chapas de aglomerados, chapas de fibra orientada (OSB), chapas entrelaçadas para uso em fôrmas para concreto (compensado de bambu), painéis, produtos à base de bambu laminado colado (tais como pisos, forros e lambris), esteiras, compósitos, componentes para construção-habitação e indústria moveleira, dentre outros.

De acordo com Beraldo e Azzini (2004), do ponto de vista agrônomo, o interesse pelo bambu está intimamente relacionado com a perenidade das touceiras e seu rápido desenvolvimento vegetativo, que viabiliza a colheita com ciclos inferiores ao da madeira e apresenta elevados níveis de produção. Por ser uma espécie perene, o cultivo de bambu é perfeitamente viável em terrenos marginais com elevada declividade, o que possibilita o aproveitamento econômico dessa área. Além disso, apresenta um sistema radicular do tipo fasciculado, superficial, rizomatoso e bastante volumoso (extensão dos rizomas no solo pode variar de 25 a 187 km/ha, para as espécies alastrantes), o que contribui para proteção do solo contra erosão.

A maior utilização de bambu para uso industrial no Brasil foi feita no estado do Maranhão, pela indústria ITAPAGÉ do Grupo João Santos. O Grupo possuía uma área plantada de 100000 ha da espécie *Bambusa vulgaris*, como mostrado na Figura 1. A produção anual era de 72 t de papel e polpa de celulose pelo processo Kraft de polpação, o papel produzido era destinado a embalagens diversas e como sacaria para cimento (FAO, 2007).



Figura 1- Floresta de *Bambusa vulgaris* pertencente ao Grupo João Santos, para produção de polpa celulósica (PEREIRA; BERALDO, 2008).

Segundo Azzini et al. (1987), no início da indústria de fabricação de papel, o bambu foi uma das primeiras matérias-primas fibrosas utilizadas. Porém, devido a questões econômicas e de disponibilidade, foi substituído por espécies arbóreas nos países de clima temperado, onde se desenvolveu toda a tecnologia de produção de celulose e papel.

3.1.1 Anatomia, constituição e composição do bambu

Segundo Cruz (2002), o bambu, como material orgânico, é produzido por processos fotossintéticos localizado nas folhas. O bambu é um compósito polimérico, anisotrópico, com diferentes propriedades mecânicas em diferentes direções e não homogêneo, não tendo a mesma composição, estrutura ou características em todo seu volume. A principal fonte de propriedades mecânicas do bambu é a celulose. Na molécula de celulose são definidos três planos mutuamente ortogonais. Essas moléculas são unidas no primeiro plano por fortes ligações de hidrogênio, no segundo plano por fracas ligações de Van der Waals e no terceiro por fortes ligações covalentes. Por último, a hemicelulose é formada por polissacarídeos de baixa resistência, constituídos por unidades de açúcares (sacarídeos). Esses componentes orgânicos formam as paredes das células, que compõem os tecidos do bambu. Nas regiões externas das paredes dos colmos encontram-se, em maior concentração, a celulose, hemiceluloses e lignina. (GHAVAMI; MARINHO, 2001).

Basicamente, os colmos de bambu são constituídos por feixes fibrovasculares circundados por um tecido parenquimatoso rico em substâncias de reserva, na forma de amido. As células do tecido parenquimatoso, as fibras e os vasos, são os principais elementos anatômicos existentes nos colmos (BERALDO; AZZINI, 2004).

Segundo Pauli (1998), o bambu é um eficiente fixador de carbono, convertendo-o através da fotossíntese em celulose, hemicelulose e lignina, com crescimento e colheitas rápidas, fibras longas e fortes e elevada resistência mecânica com um mínimo de gasto energético. Além disso, existe ainda, a possibilidade de se poder desenvolver todo um conglomerado industrial ao redor do bambu.

Segundo Tomalang et al. (1980), os principais constituintes químicos dos colmos de bambu são, celulose (60-70%), pentosana (20-25%), hemicelulose e lignina (20-30%) e, em minoria, constituintes como resinas, tanino e sais inorgânicos. No entanto, essa constituição também varia com a região particular do colmo: nos nós, observam-se teores menores de extrativos solúveis em água, de pentosanas, de cinzas e de lignina, porém, com teores mais elevados de celulose. Por outro lado, o teor de cinzas (de 1% a 5%) é mais significativo nas camadas internas do colmo,

contrariamente à sílica (teores de 0,5% a 4%) presente em maior quantidade nas camadas mais externas (LIESE, 1985).

As propriedades dos colmos de bambu estão fortemente relacionadas com sua estrutura anatômica. Macroscopicamente, as propriedades mecânicas do colmo são determinadas pela massa específica, o qual varia aproximadamente de 0,5 a 0,9 g/cm³. A massa específica depende principalmente do conteúdo de fibras, diâmetro das fibras e espessura da parede das células. É por isso que varia consideravelmente dentro do colmo e entre diferentes espécies. A resistência mecânica aumenta durante a maturidade do colmo (LIESE, 1998).

As fibras são caracterizadas pela sua forma delgada. Segundo Grosser e Liese (1971), o comprimento das fibras influencia na resistência mecânica dos colmos. Entre 78 espécies de bambu analisadas por diferentes autores, um amplo número de comprimento de fibras têm sido encontrado: desde 1,04 mm em *Phyllostachys nigra* até 2,64 mm em *Bambusa vulgaris* como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 - Dimensões das fibras para diferentes espécies de bambu.

Espécies	Comprimento (mm)	Largura (µm)
<i>Bambusa multiplex</i>	2,20	14
<i>Bambusa tulda</i>	1,45	24
<i>Bambusa vulgaris</i>	2,64	10
<i>Guadua angustifolia</i>	1,60	11
<i>Phyllostachys edulis</i>	1,56	13
<i>Phyllostachys nigra</i>	1,04	10
<i>Phyllostachys reticulata</i>	1,56	13

Fonte: Grosser e Liese (1971).

Em decorrência do grande número de espécies de bambu, as suas propriedades mecânicas apresentam variabilidades entre as espécies, dependendo também das dimensões da amostra, local que foi retirada do colmo e como foi confeccionada (retirada da parte interna da parede do colmo). Outros fatores como a idade e a umidade, podem afetar a resistência (FERREIRA, 2007).

O bambu apresenta variações nas propriedades físicas. A densidade relativa deve ser levada em consideração como a característica física mais importante, pois é a característica que tem maior influência sobre as propriedades mecânicas. A influência do teor de umidade e seu efeito na estabilidade dimensional são

estudados como um item básico para análise das propriedades de qualquer produto florestal (HAYGREEN; BOWYER, 1998).

3.1.2 *Bambusa tuldoides*

Segundo Azzini et al. (1988), a espécie *Bambusa tuldoides* Munro é uma das mais difundidas no Brasil, tendo sido introduzida pelos portugueses na época da colonização, proveniente do continente asiático. Sua principal característica fisiológica é o florescimento esporádico que ocorre em alguns colmos das touceiras, porém com reduzida produção de sementes.

Segundo Ciaramello (1970), a espécie *Bambusa tuldoides* é largamente empregada nas propriedades agrícolas, principalmente no estaqueamento de plantas hortícolas.

As fibras de *Bambusa tuldoides* têm comprimento médio de 1,97mm, no entanto podem ser consideradas como semilongas, pois ocupam uma posição intermediária entre as fibras de eucalipto e as de *pinus* (AZZINI et al., 1988). A densidade básica varia de 0,407 a 0,712 g/cm³, evidenciando alterações nas características químicas e anatômicas dos colmos, com reflexos na sua utilização como matéria-prima celulósica para produção de papel. A menor densidade básica está associada ao maior custo de exploração do material fibroso, bem como ao maior consumo volumétrico desse material por tonelada de celulose produzida (MACHADO et al., 1987). Os valores da densidade básica situaram-se entre os das madeiras dos *pinus* (0,400 g/cm³) e os dos eucaliptos (0,550 g/cm³), as principais matérias-primas celulósicas. Os colmos de *Bambusa tuldoides* apresentam maior quantidade de massa fibrosa (61,19%) do que os colmos de *Bambusa vulgaris* (53,32%) e *Dendrocalamus giganteus* (46,09%) (AZZINI et al., 1988).

3.2 FIBRAS VEGETAIS

As fibras lignocelulósicas são compostas predominantemente por celulose, hemiceluloses (polioses) e lignina, sendo que a proporção de cada componente

depende da fonte a partir da qual o material foi extraído, além de poder sofrer influências de condições climáticas, tipo de solo, dentre outros fatores. Pequenas proporções de proteínas, lipídeos (gorduras, ceras e óleos) e cinzas normalmente também estão presentes (ZHANG; LYND, 2004).

A estrutura das fibras vegetais é constituída de várias fibras elementares fortemente ligadas entre si por um material de cimentação constituído na sua maioria de lignina, unindo as microfibrilas e a hemicelulose. As letras de A, B e C da Figura 2 indicam o seguinte: (A) parede celular composta por celulose, hemicelulose e lignina. Moléculas de celulose arranjadas em paralelo e agrupadas, chamadas de *microfibrilas*, que podem conter de 50 a 80 moléculas de celulose alinhadas com o eixo da *microfibrila*; (B) Cavidade, chamada de lume, ao redor do qual há várias camadas de *microfibrilas* espiraladas em vários ângulos; (C) Lamelas intermediárias, constituídas – entre outros – principalmente de lignina, unindo a células ou fibras da madeira (JASTRZEBSKI, 1987).

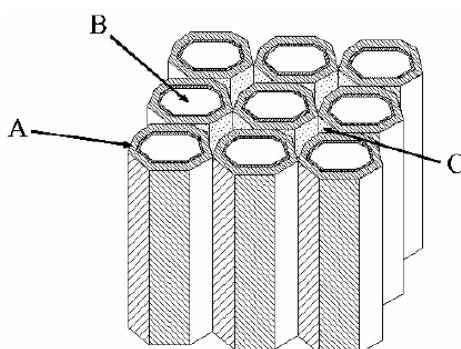


Figura 2 - Estrutura das células das fibras (JASTRZEBSKI, 1987).

3.2.1 Composição das fibras vegetais

3.2.1.1 Celulose

A celulose é o polissacarídeo mais abundante da natureza, e a molécula orgânica mais abundante da Terra (ROWELL et al., 2005).

A celulose é um polímero de cadeia longa e linear, constituída exclusivamente por átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio, que formam as unidades de monossacarídeos β -D-glicose unidas por ligações glicosídicas, formando a celobiose, que são as unidades repetitivas da celulose. Em função dos grupos hidroxila presentes na cadeia de celulose, são formadas ligações de hidrogênio, gerando elevada regularidade estrutural. Várias moléculas de celulose unidas em disposição paralela umas às outras originam as microfibrilas; grupos de microfibrilas originam as fibrilas as quais formam as fibras de celulose. As cadeias lineares formadas aglomeram-se na forma de fibrilas resultando em regiões cristalinas, gerando rigidez e arranjo organizado das cadeias, intercaladas por regiões amorfas (PIMENTA, 2005).

As ligações de hidrogênio intramoleculares, mostradas na Figura 3, que ocorrem entre hidroxilas de grupos vizinhos de uma mesma cadeia, conferem rigidez a essas cadeias. As interações intermoleculares, entre hidroxilas de cadeias vizinhas, são responsáveis pela formação da fibra vegetal. Dessa maneira, cadeias de celulose se associam com hemiceluloses para formar estruturas lineares de alta resistência conhecidas como microfibrilas (Figura 4) (GENOMICS, 2005).

Cada microfibrila pode ser constituída de até 40 cadeias de celulose e possui de 10 a 20 nm de diâmetro. Os grupos de microfibrilas originam as fibrilas e estas por sua vez formam as fibras de celulose, como mostra a Figura 5 (ZYKWINSKA, et al., 2005).

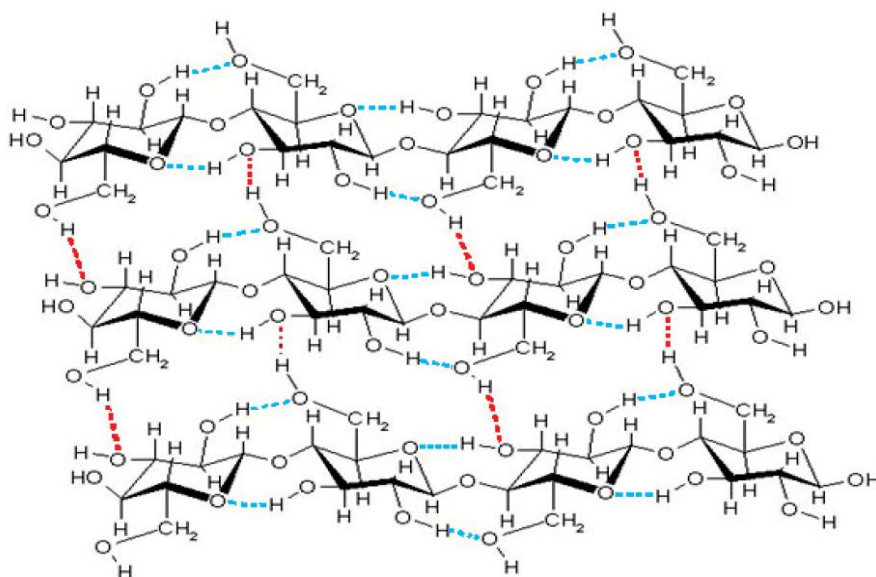


Figura 3 - Interações por ligações de hidrogênio intermoleculares (—) e intramoleculares (---).

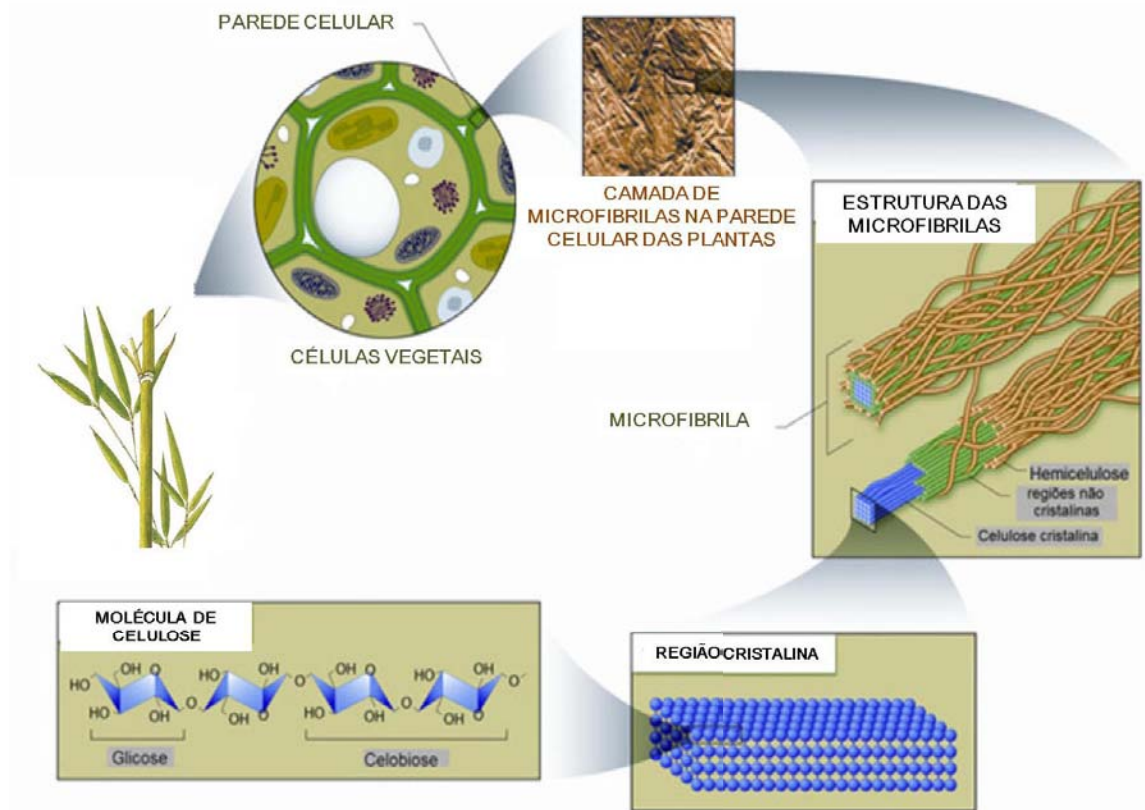


Figura 4 – Esquema representativo da estrutura da celulose na parede celular das plantas (GENOMICS, 2005).

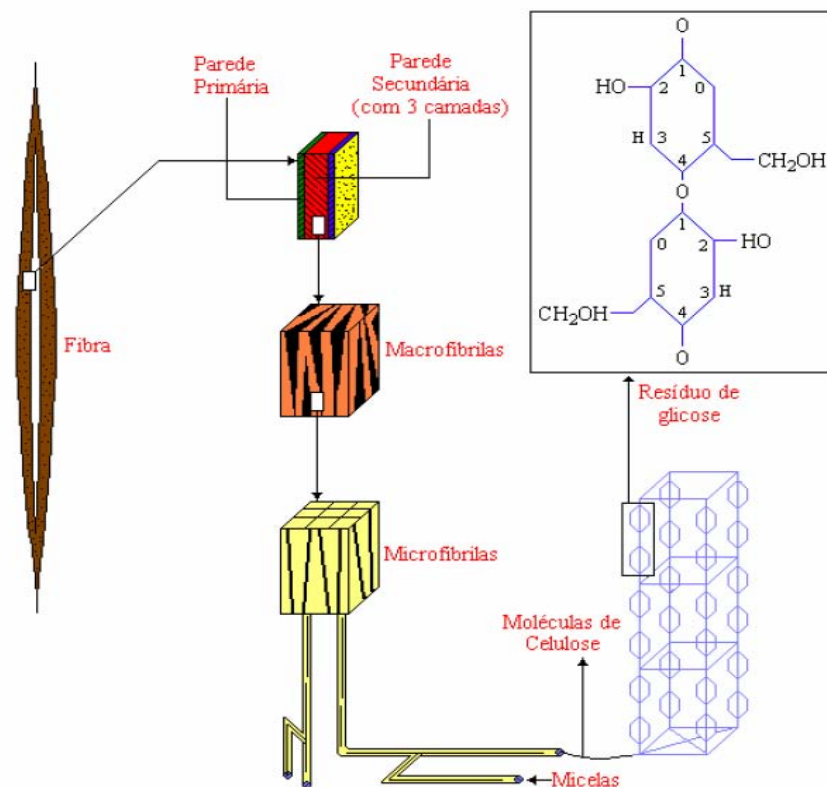


Figura 5 – Esquema da estruturação das fibras da celulose (D'ALMEIDA; PHILIPP, 1988).

As cadeias celulósicas que fazem parte de regiões cristalinas e não cristalinas, são rodeadas por hemiceluloses que se associam e se entrecruzam com a lignina nas fibras celulósicas (SJÖSTRÖM, 1981).

O tamanho da cadeia celulósica é normalmente dado pelo grau médio de polimerização (DP) que pode ser determinado por métodos como viscosimetria ou osmometria. O DP da celulose diminui drasticamente com tratamentos químicos intensos, como os processos de polpação e de branqueamento (BENAR, 1992).

A celulose insolúvel em solução 17,5% NaOH à temperatura ambiente, é chamada de α -celulose e considerada como uma forma pura de celulose, enquanto a porção solúvel (em 17,5% NaOH) corresponde à hemicelulose ou poliose. A holocelulose é o termo utilizado para indicar a fração total de carboidrato da planta (hemicelulose e celulose), a qual é deixada após a remoção da lignina (PATURAU, 1989).

Várias são as fontes de onde a celulose pode ser isolada. Além de vegetais e algas, ela também pode ser produzida por bactérias como *Acetobacter xylinum* e por animais marinhos, como os tunicatos. Entretanto, é ainda predominantemente isolada da madeira, o que a torna um material de lenta regeneração, considerando o tempo que é necessário para que uma árvore possa ser utilizada para produzi-la. Dessa forma, esforços devem ser dirigidos para a utilização de celuloses de fontes lignocelulósicas de rápido crescimento (MATSUMOTO et al., 2001).

A celulose responde isoladamente por aproximadamente 40% de toda reserva de carbono disponível na biosfera é a fonte mais abundante deste elemento base dos compostos orgânicos. Está presente em todas as plantas, desde árvores altamente desenvolvidas até o mais primitivo dos organismos, mas podem também provir de folhas, como é o caso do sisal, e de frutos, como no caso do algodão; seu conteúdo nestas espécies pode variar muito de acordo com suas características morfológicas, de 20 a 99% (FENGEL; WEGENER, 1989). A Tabela 3 apresenta o teor de celulose encontrado em diferentes fontes.

Tabela 3 - Teor de celulose de diversas fontes.

Matéria – prima	Celulose (%)
Algodão	95-99
Rami	80-90
Bambu	40-50
Madeira	40-50
Casca de árvores	20-30
Musgos	25-30
Bactérias	20-30

Fonte: Fengel e Wegener (1989)

3.2.1.2 Lignina

A palavra lignina vem do latim *lignum* e quer dizer madeira. Ela é uma substância amorfa, de natureza aromática e muito complexa, que constitui parte das paredes celulares e da lamela média de vegetais (BROWNING, 1967).

As ligninas são polímeros formados principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano, que é considerada uma substância incrustante e apresentam uma estrutura macromolecular, cujas unidades monoméricas não se repetem de modo regular. Além do mais, estas últimas encontram-se entrelaçadas por diferentes tipos de ligações químicas (ROWELL et al., 2005).

O segundo polímero orgânico mais abundante é a lignina, uma substância que vai sendo gradativamente incorporada durante o crescimento do vegetal. Enquanto as várias camadas da parede celular são compostas predominantemente de celulose, a lamela média é constituída principalmente por lignina. A lignina é um componente característico de vegetais superiores aos quais confere maior resistência mecânica e um sistema adequado de transporte de líquidos. A quantidade de lignina presente em diferentes plantas varia muito, assim como também é variável a sua distribuição nas diversas partes de uma mesmo vegetal. Em muitos usos da madeira e de outros materiais lignocelulósicos, a lignina permanece no material, mas para a produção de polpa ela precisa ser degradada e removida (FENGEL; WEGENER, 1989).

O termo lignina refere-se a uma mistura de substâncias que têm composições químicas semelhantes, mas de estruturas diferentes. As ligninas presentes nas paredes celulares das plantas estão sempre associadas com as hemiceluloses, não só através da interação física como também de ligações covalentes (D'ALMEIDA; PHILIPP, 1988).

Segundo Piló-Veloso et al. (1993), o conteúdo de lignina presente nas diferentes espécies vegetais pode apresentar valores entre 20 e 40%, e estes teores são sempre inferiores ao da celulose. O isolamento da lignina só é possível por meio da fragmentação da macromolécula em partes menores, ou seja, envolve necessariamente etapas de ruptura de ligações químicas com a consequente diminuição da massa molecular. Esses processos de isolamento utilizam reagentes que atacam tanto a lignina quanto os polissacarídeos e são empregados na polpação de diferentes matérias-primas lignocelulósicas.

3.2.1.3 Polioses

Segundo Fengel e Wegener (1989), polioses ou hemiceluloses são polissacarídeos. Apesar de apresentarem estrutura semelhante à da celulose, as polioses possuem massas moleculares menores e apresentam diferenças importantes entre suas reatividades, provocadas basicamente pela constituição amorfa. Diferem da celulose por serem constituídas por vários tipos de unidades de açúcares, além de serem ramificadas e envolverem as fibras da celulose. As polioses também são diferenciadas da celulose pela facilidade de hidrólise por ácidos diluídos e solubilidade em soluções alcalinas. A Figura 6 mostra o esquema de ligações entre a hemicelulose e as fibras de celulose.

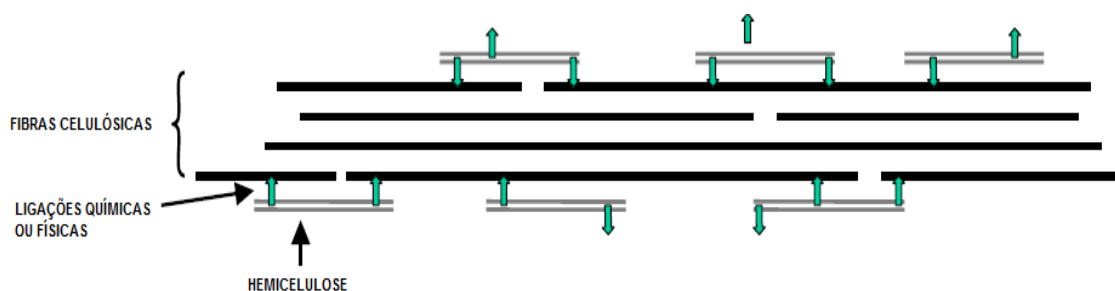


Figura 6 - Reforços das fibras celulósicas por hemicelulose (WATHÉN, 2006).

Dentre outras funções, as polioses atuam como interface ou agente de ligação entre as moléculas de celulose e lignina. A disposição das fibrilas e das polioses se dá por camadas com diferentes espessuras e as polioses aparecem tanto isoladamente em uma camada (região compreendida entre as fibrilas e a lignina), quanto dispersa em outra camada rica em lignina (FENGEL; WEGENER, 1989).

As polioses são totalmente amorfas e, portanto, menos resistentes ao ataque de agentes químicos. Embora não haja evidências de que a celulose e as polioses estejam ligadas quimicamente, as pontes de hidrogênio e a interpenetração física existente entre elas tornam impossível a sua separação quantitativa. A presença das polioses junto à celulose resulta em importantes propriedades para as fibras, contribuindo para o intumescimento, a mobilidade interna, o aumento da flexibilidade e da área de ligação das fibras (D'ALMEIDA; PHILIPP, 1988).

Assim, o termo hemicelulose não designa um composto químico definido, mas sim uma classe de componentes poliméricos presentes em vegetais fibrosos, possuindo, cada componente, propriedades peculiares. Como no caso da celulose e da lignina, o teor e a proporção dos diferentes componentes encontrados nas hemiceluloses variam grandemente com a espécie (D'ALMEIDA; PHILIPP, 1988).

3.2.1.4 Holocelulose

A maior porção de carboidratos da madeira é composta por polímeros de celulose e hemicelulose, com menor quantidade de outros açúcares. A combinação de celulose e hemicelulose é chamada holocelulose (SANTOS, 2008).

O termo holocelulose é usado para designar o produto obtido após a remoção da lignina da madeira. Uma deslignificação ideal deveria resultar na remoção total da lignina sem ataque químico dos polissacarídeos. Porém, não há procedimento de deslignificação que satisfaça esse requisito. Três critérios importantes podem ser definidos para a holocelulose, como baixo conteúdo de lignina residual, mínima perda de polissacarídeos, e mínima degradação oxidativa e hidrolítica da celulose (KLOCK et al., 2005).

3.2.1.5 Extrativos

Conceitualmente, os extrativos são compostos químicos e individuais não pertencentes à parede celular, de baixo e médio pesos moleculares, extraíveis em água ou solventes orgânicos neutros. Algumas exceções desse conceito são os extrativos não-solúveis em água ou solventes orgânicos neutros, como algumas frações de pectina, proteínas, amido e de certos minerais (HILLIS, 1962).

De acordo com Barrichelo e Brito (1985), os extrativos são componentes acidentais que não fazem parte da estrutura química da parede celular. Incluem um elevado número de compostos, sendo que a maioria são os solúveis em água quente, álcool, benzeno e outros solventes orgânicos neutros.

Os extrativos presentes na matéria-prima para polpação são normalmente removidos durante o processamento químico. Assim, altos teores de extrativos conduzem a baixos rendimentos em polpa. As quantidades de extrativos que permanecem na polpa são muito pequenas e seus efeitos na qualidade da polpa são insignificantes (PIMENTA, 2005).

3.2.2 Fibras vegetais para extração de celulose

De origem vegetal, animal, mineral ou artificial, as matérias-primas fibrosas são amplamente utilizadas para diversos fins industriais. Para a fabricação de pasta celulósica, são utilizadas quase que exclusivamente fibras que provêm de origem vegetal. Diferentes espécies são utilizadas para esse fim. Entretanto, para o elevado consumo de um mesmo tipo de matéria-prima fibrosa de origem vegetal, diversos fatores devem ser considerados, tais como: ser disponível em grande quantidade o ano todo; possibilitar uma exploração econômica; ser facilmente renovável e fornecer ao produto final as características desejadas (D' ALMEIDA; PHILIPP, 1988).

Ainda segundo D'almeida e Philipp (1988), as fibras naturais utilizadas industrialmente provêm, em sua maioria, dos materiais lignocelulósicos. Economicamente, as fibras da madeira (tronco) são as mais importantes e

originaram-se de árvores do grupo das dicotiledôneas arbóreas (*Angiospermae*, madeiras duras ou porosas, como o eucalipto) e do grupo das coníferas (*Gymnospermae*, madeiras moles ou não-porosas, como o pinho). São também utilizadas fibras de vegetais não-madeira como o algodão (fruto), o sisal (folha), o linho, o rami, o bambu (caule) e os resíduos agrícolas, como o bagaço de cana-de-açúcar e as palhas de cereais (arroz, milho e trigo).

As fibras celulósicas, também chamadas de lignocelulósicas têm recebido considerável atenção no desenvolvimento de diferentes produtos (papéis, papelões, tecidos, filtros e reforço em compósitos, dentre outros), por apresentarem inúmeras vantagens, como, por exemplo, disponibilidade, baixo custo e aspectos favoráveis quanto às questões ambientais (biodegradabilidade), e de geração de empregos em áreas de baixo índice de desenvolvimento humano. Recentemente, as discussões e as críticas sobre a preservação dos recursos naturais e reciclagem têm levado à renovação do interesse por materiais naturais com ênfase em matérias-primas renováveis. As fibras celulósicas são recicláveis, enquanto não sofram alguma contaminação séria com outros produtos (HORTAL, 2007).

As fibras lignocelulósicas oferecem as seguintes vantagens em relação às fibras sintéticas: fonte natural abundante e renovável, baixo custo e baixa densidade, ótimas propriedades específicas, tais como resistência, módulo de elasticidade e menor abrasividade. Se comparada às fibras de vidro, são atóxicas e biodegradáveis. Dentre as desvantagens, pode-se citar a falta de uniformidade das propriedades, que dependem da origem das fibras, como condições regionais onde a planta de extração for cultivada, habilidade manual ou processo mecânico da extração e a absorção de umidade, entre outros (SILVA, 2003).

A qualidade, as características e as utilizações da pasta produzida decorrerão da matéria-prima e do processo de individualização de fibras empregado. Desse modo, pode-se definir o processo de polpação como sendo o processo de separação das fibras mediante a utilização de procedimentos químicos e/ou mecânicos.

3.3 PROCESSOS DE POLPAÇÃO

Para utilização de materiais lignocelulósicos ou para transformação de seus componentes (lignina, celulose, polioses e extrativos), faz-se necessário o tratamento da matéria-prima por meio de processos mecânicos e/ou químicos na obtenção de produtos de alto valor agregado. Um modelo que esquematiza a complexidade da ultra-estrutura do tecido vegetal foi proposto por Fengel e Wegener (1989), que mostra a disposição da celulose e das polioses em camadas, com diferentes espessuras, sendo que as polioses aparecem tanto isoladamente em uma camada, quanto dispersas em meio a uma camada rica em lignina. A Figura 7 mostra os modelos para a interação dos componentes da parede celular.

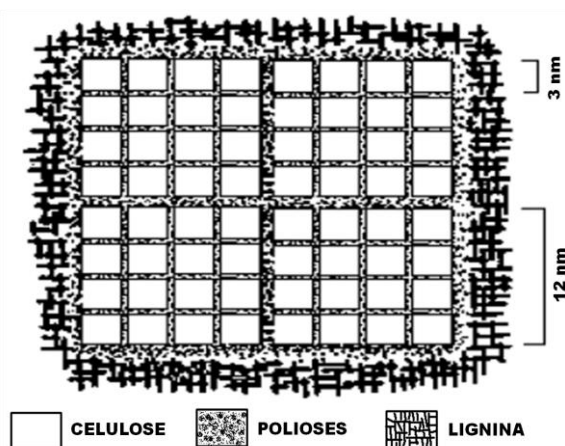


Figura 7 – Modelos da associação dos componentes da parede celular (FENGEL; WEGENER, 1989).

Polpação é o processo que separa as fibras celulósicas dos demais componentes da matéria-prima, entre estes componentes indesejáveis encontra-se, principalmente, a lignina (D'ALMEIDA; PHILIPP, 1988).

A polpação é a técnica mais importante para a conversão dos materiais lignocelulósicos e tem como objetivo principal a obtenção de celulose. Para a utilização eficiente dos materiais lignocelulósicos é necessária a separação de seus componentes macromoleculares. Os processos de separação dos componentes de materiais lignocelulósicos podem ser físicos, químicos, biotecnológicos ou uma combinação de todos eles, o que dependerá do grau de separação requerido e do

fim proposto (CLARK et al., 1989; CÁPEK-MÉNARD et al., 1992; KOKTA; AHMED, 1992).

Os diversos processos de polpação podem ser classificados de acordo com seus rendimentos em polpa ou quanto ao pH utilizado nas polpações químicas (PINHO; CAHEN, 1981). Segundo esses autores, quando se utilizam somente reagentes químicos e condições de processo mais energéticas, ocorre uma alta taxa de deslignificação e de solubilização de hemiceluloses, acompanhada de alguma degradação da celulose. A soma desses efeitos explica o baixo rendimento do processo (40 a 50 %).

3.3.1 Polpação química

Na polpação química, ocorre o cozimento da matéria-prima com reagentes químicos apropriados em solução aquosa a elevada temperatura e pressão. O objetivo é a degradação e a dissolução da lignina e permitindo que a maior parte da celulose e da hemicelulose das fibras permaneça intacta. Na prática, os métodos de polpação química são eficientes na remoção da maior parte da lignina e também degradam e dissolvem certa quantidade de celulose e hemiceluloses (SMOOK, 1994).

O princípio de polpação química consiste na degradação da lignina na madeira por reagentes químicos (principalmente alcalinos), resultando em fibras individuais constituídas de celulose e hemicelulose. Nesse processo a lignina do tecido vegetal é, em sua maior parte (em torno de 95%), dissolvida, destruindo a lamela média e tornando as fibras individuais, intactas e flexíveis, com grande capacidade de entrelaçamento, com maior estabilidade e resistência (HORTAL, 2007).

Segundo Pimenta (2005), uma das maneiras de se classificarem os diversos processos de polpação é por intermédio do rendimento de polpa obtido, sendo que esse rendimento diminui principalmente pela remoção de lignina e polioses. É possível a obtenção de polpa mesmo sem a remoção significativa da lignina.

Ainda segundo Pimenta (2005), na remoção da lignina pelo processo químico de polpação, há maiores teores de celulose nas polpas obtidas. Os rendimentos desejáveis são aqueles em torno de 50% da massa inicial da matéria-prima utilizada

em base seca. Esses valores de rendimento estão normalmente associados à presença dos elevados teores de celulose na polpa.

O conhecimento da composição química da matéria-prima em seus componentes principais como celulose, lignina e extrativos é importante para interpretar o processo de polpação, assim como para determinar a qualidade da polpa produzida. Segundo Valente et al. (1992), baixos teores de lignina e altos teores de carboidratos requerem condições menos severas de polpação e conduzem a alto rendimento gravimétrico.

Os processos químicos de produção de celulose, nos quais ocorre uma inter-relação entre as variáveis de deslignificação, a temperatura máxima de cozimento e a carga de reagentes, são de grande importância industrial, pois afetam diretamente a taxa de remoção de lignina e a qualidade do produto final, além de serem facilmente controláveis nas operações industriais (CARDOSO et al., 2002).

Dentre os processos químicos de polpação, os mais importantes são o Kraft e o sulfito. Nestes processos, a lignina reage com compostos químicos que levam à sua despolimerização. Os fragmentos de menor massa molar produzidos podem então ser dissolvidos e eliminados juntamente com o licor de cozimento. O processo deve evitar ao máximo o ataque aos polissacarídeos, para que não ocorra a despolimerização da celulose e elevadas perdas de polioses, o que poderia levar a variações indesejáveis nas propriedades físico-mecânicas da polpa. Nos processos de polpação química, a deslignificação ocorre em meio ácido, alcalino ou neutro, onde a matéria-prima é submetida a elevadas temperaturas e pressões (PIMENTA, 2005).

3.3.1.1 Polpação Organossolve

A busca por processos de polpação que poderiam preencher os requisitos necessários à polpação levou ao desenvolvimento de vários métodos organossolve capazes de produzir celulose com propriedades próximas às da celulose Kraft (DAHLMANN; SCHROETER, 1990; YOUNG, 1992).

Um método de polpação de madeira e outros materiais vegetais fibrosos à base de etanol aquoso foi patenteado em 1932 (KLEINERT; TAYENTHAL, 1932). A água contida no licor branco de polpação, ou seja, na composição inicial do solvente pode variar de 20 a 75%.

O processo de polpação organossolve tem sido considerado a versão ambientalmente benigna do processo Kraft. Ao contrário de outros métodos, os solventes orgânicos podem ser facilmente reciclados e reutilizados. Madeiras folhosas são deslignificadas mais rápido do que coníferas pela polpação organossolve. A lignina dissolvida é facilmente recuperada através da diluição (LORA; GLASSER, 2002; CHUM et al., 1999). Alegações de que pela polpação organossolve obtem-se alta recuperação de hemicelulose e lignina foram confirmadas de acordo com Myerly et al. (1981) e a celulose obtida é adequada para produção de celulose e papel ou conversão em açúcares. A polpação organossolve é considerada como de baixo custo de investimento, maior potencial de produção de subprodutos e redução de emissões e efluentes, se comparados à polpação convencional Kraft. Inúmeros autores relatam que polpas produzidas a partir da utilização de solvente etanol/água dão rendimento de polpa livre de lignina 4 – 4,5% maior do que quando produzidas pelo processo Kraft (GARROTE et al., 2003).

Os solventes orgânicos são usados quase sempre como uma mistura com água para outras considerações como a redução da pressão de vapor e a redução do pH, a fim de solubilizar também a hemicelulose (MACFARLANE et al., 2009).

A polpação organossolve é ambientalmente mais amigável e tem potencial para produção de subprodutos a partir da lignina. No entanto, a lavagem da polpa é difícil, como consequência da recondensação de lignina e há um maior risco de incêndio ou explosão, pela utilização de solventes orgânicos. O metanol e o etanol são os solventes mais utilizados no processo organossolve. Kleinert sugeriu esses solventes pela primeira vez no início dos anos 1930 (KLEINERT; TAYENTHAL, 1932). Madeiras de coníferas podem ser polpadas com número kappa de 85-100, mas depois de atingir esse valor a deslignificação praticamente cessa.

Para o Brasil, que tem tecnologia bastante desenvolvida na produção de etanol, a sua utilização como agente de polpação é vantajosa, principalmente porque o processo é livre de compostos de enxofre (DEMUNER et al., 1986).

Os parâmetros mais importantes do processo organossolve são a temperatura, o tempo de reação, o catalisador e a mistura solvente empregada. A combinação dessas variáveis é responsável pelas diferentes características na obtenção da celulose, das polioses e da lignina, e pelos diferentes valores no rendimento. Dentre esses parâmetros, a mistura solvente é a principal variável do processo organossolve, permitindo a obtenção de uma boa seletividade. Conseqüentemente, o parâmetro de solubilidade da mistura solvente é o melhor guia para a escolha das condições que levem a melhores rendimentos de processo (BALOGH et al., 1992 apud PIMENTA, 2005).

Segundo Zhao et al. (2009), o processo organossolve oferece as seguintes vantagens em relação aos processos convencionais de polpação:

- Pode ser economicamente operado em menor escala do que o processo Kraft. Isso é principalmente associado a menores complicações na recuperação química e pela necessidade de menos equipamentos para controle da poluição;
- A qualidade da polpa é competitiva com polpas convencionais;
- Os custos de produção são mais baixos em toda a escala do que os custos de popas Kraft ou sulfito;
- O processo isola a lignina em uma forma relativamente pura;
- Os açúcares e as hemiceluloses também são recuperados;
- Se os subprodutos puderem ser comercializados, o processo Alcell será mais rentável do que os processos convencionais de polpação;
- O processo é ambientalmente amigável comparado com os processos Kraft e sulfito.

Entretanto, alguns fatores limitam o uso dos processos organossolve em nível industrial. A lavagem da polpa é um deles. Enquanto nos processos convencionais a polpa é lavada com água, no processo organossolve, o uso direto da lavagem com água é inviável, uma vez que pode ocorrer precipitação da lignina sobre as fibras (AZIZ; SARKANEN, 1989).

Os três processos organossolve mais desenvolvidos que têm sido utilizados em nível piloto são: Organocell, ASAM e Alcell.

O processo Organocell é o que tem tido maior desenvolvimento. Iniciou-se no em 1979 com uma pequena planta piloto, onde se verificou a viabilidade do meio de

cozimento, que foi incrementado em 1982 (DAHLMANN; SCHROETER, 1990). O processo é realizado em duas etapas: na primeira, é utilizada uma solução hidroalcoólica 50:50, à temperatura de 180°C, sendo que, nesta etapa, 20% da lignina é dissolvida; na segunda etapa, é realizado um tratamento a 165°C com solução alcoólica 35% em volume, e hidróxido de sódio e antraquinona são adicionados para melhorar a deslignificação (YOUNG, 1992).

O processo ASAM é uma variante do processo sulfito alcalino com antraquinona, adicionando 30% em volume de metanol, para melhorar a deslignificação. A temperatura de operação é de 170°C a 180°C (KIRCI et al., 1994).

Por último, tem-se o processo Alcell, que é auto-catalizado ácido (sem aditivos) e utiliza como solvente etanol em dissolução aquosa de 50% em volume; a temperatura de cozimento varia entre 190°C e 200°C (HARRISON, 1991).

3.3.2 Subprodutos da polpação química

Segundo Hernández (2007), após o cozimento se obtém um licor negro de natureza alcalina, que contém a fração não celulósica e os reativos residuais. Depois, este licor negro se concentra em evaporadores de efeito múltiplo e o resíduo é queimado em um forno especial para gerar energia, a qual é usada para o processo na forma de vapor ou energia elétrica, e recuperar os agentes químicos que são reutilizados. Os licores negros contêm 15-18% de sólidos dissolvidos, sendo compostos majoritariamente de lignina, carboidratos degradados, extrativos e agentes químicos inorgânicos sem reagir. Porém, esta composição varia em razão do tipo de matéria-prima processada. Existem variações na composição dos licores.

Ainda segundo Hernández (2007), embora quase toda a lignina produzida seja queimada para geração de energia e recuperação de agentes químicos, uma pequena parte é separada por acidificação do licor e depois filtrada e vendida na forma de pó. Esse produto insolúvel em água é, em sua totalidade, lignina, porém profundamente modificada. Uma grande porcentagem da lignina Kraft comercializada é na forma de sulfometilato, que é a sua forma solúvel em água.

As ligninas produzidas industrialmente têm sido utilizadas como agentes dispersantes em tintas, pesticidas, inseticidas, aditivos para tintas e vernizes, como agente para melhorar a viscosidade dos lodos na perfuração de poços petrolíferos e artesianos, como agente aglomerante ou de flutuação no tratamento de efluentes, aditivo para melhoramento e acondicionamento de solos, como agente de liberação lenta de nitrogênio no solo, entre outras aplicações (GONÇALVES; BENAR, 2001).

Outros subprodutos da destilação são o furfural e uma solução rica em carboidratos (HERNÁNDEZ, 2007).

3.4 PARÂMETROS DE CLASSIFICAÇÃO DA POLPA CELULÓSICA

Segundo Shimoyama (1990), vários parâmetros podem ser utilizados para determinação da qualidade da matéria-prima para a produção de celulose. São classificados como físicos, sendo o principal a densidade básica; químicos, os teores de holocelulose, lignina e extrativos; e morfológicos, as dimensões das fibras.

3.4.1 Rendimento

O rendimento em polpa é uma característica de extrema importância em uma unidade industrial, pois exerce influência sobre a geração de sólidos dissolvidos no licor de cozimento, que serão queimados na caldeira de recuperação, sobre o consumo específico de madeira e conseqüentemente sobre os custos de produção. Desse modo, quanto maior o rendimento depurado, menor será a geração de sólidos, bem como o consumo específico de madeira e os custos de produção de polpa celulósica em uma unidade industrial (BASSA, 2006).

3.4.2 Deslignificação

A deslignificação ou grau de cozimento indica até que ponto consegue-se individualizar as fibras de celulose da lignina durante o cozimento. É usualmente mensurado através do número Kappa, que fornece uma indicação do teor de lignina residual na polpa e é determinado através da oxidação da lignina contida em uma amostra de polpa pelo permanganato de potássio (KMnO_4) em meio ácido e titulação iodométrica do excesso, em condições padronizadas. Nessas condições, a solução de permanganato oxida seletivamente a lignina a compostos solúveis em água, não reagindo com os polissacarídeos. A parte aromática da lignina é completamente degradada e a parte alifática pode ser recuperada na forma de ácidos carboxílicos. O grau de cozimento é a forma mais importante de acompanhar o comportamento desse processo. Deve ser mantido tão estável quanto possível, pois suas variações são sempre acompanhadas por diminuição do rendimento ou aumento do teor de rejeitos, além de outros inconvenientes (GOMIDE, 1979).

3.4.3 Densidade básica

A densidade básica é um parâmetro importante para o processo de produção da polpa celulósica, tendo em vista a influência que a densidade exerce sobre a quantidade de polpa produzida por unidade de volume de cavacos consumido e também sobre o processo de deslignificação. Madeiras de maior densidade podem produzir cavacos com dimensões não uniformes e também dificultar a impregnação deles pelo licor de cozimento, levando ao incremento do consumo dos reagentes químicos durante a polpação, aumentando o teor de rejeitos e reduzindo o rendimento do processo (ALMEIDA, 2003). Isso também é válido para matérias-primas não madeira e a uniformidade da densidade básica é uma característica importante a ser considerada na tecnologia de polpação (VALENTE et al., 1992).

Na indústria de celulose é feita uma relação entre a densidade básica e o rendimento do processo. O rendimento da polpação demonstra aumento da

capacidade de produção com o uso de matérias-primas mais densas (VASCONCELOS; SILVA, 1985).

Sabe-se que para madeira a densidade básica influencia diretamente o rendimento volumétrico (toneladas de polpa por metro cúbico de madeira roliça) e indiretamente as propriedades mecânicas da fibra. Atualmente, procura-se trabalhar com uma densidade ótima para produção de polpa celulósica, a qual se encontra entre 0,450 e 0,550 g/cm³. Madeiras acima da densidade ótima, apesar de mostrarem baixo consumo específico por tonelada de celulose, bem como boas características mecânicas, trazem problemas, tanto operacionais quanto de qualidade do produto, tais como: dificuldade de picagem, geração de cavacos de maiores dimensões, maior consumo de álcalis, rendimento prejudicado e aumento do teor de rejeitos por causa da dificuldade de impregnação. Por outro lado, as madeiras com baixa densidade também são indesejáveis, pois mostram menores rendimentos em celulose por volume de cavacos, além de características como alto teor de vasos de dimensões demasiadas, ou alto teor de parênquima, com a consequente geração de maior teor de finos (FOELKEL, 1992, SOUZA et al., 1986, SHIMOYAMA, 1990, PEREDO, 1999).

3.4.4 Viscosidade

A medida da viscosidade é utilizada para controle de qualidade da polpa, tanto nas diferentes fases do processo de produção, quanto no produto acabado. Essa medida é utilizada para estimar indiretamente o grau de polimerização e o nível de degradação dos carboidratos. A viscosidade de uma amostra de polpa isolada não permite inferir sobre as suas propriedades de resistência, pois a correlação entre viscosidade e resistência depende da matéria-prima utilizada e dos processos de polpação. Mas, de maneira geral, maior valor de viscosidade indica maior preservação dos carboidratos e, conseqüentemente, melhores propriedades de resistência, principalmente aquelas que dependem das ligações entre fibras (ALMEIDA, 2003).

A viscosidade é uma propriedade físico-química que reflete o comprimento médio das cadeias poliméricas da fibra, especialmente da celulose. Assim, uma medida de viscosidade indica despolimerização da celulose e, portanto, se correlaciona com a resistência das fibras (WATHÉN, 2006).

O grau de degradação pode ser medido através da medida do grau de polimerização, DP. No entanto, o grau de polimerização não é uma boa indicação da resistência da fibra, principalmente quando duas polpas de diferentes origens são comparadas (SETH; CHAN 1999, MCLEOD et al., 1995).

A viscosidade sofre prejuízos quando ocorre alguma das seguintes variações: cozimento menos químico e mais térmico, sulfidez muito baixa no licor branco, aquecimento muito localizado, impregnação deficiente e descarga a quente (VENTORIM, 1998).

3.4.5 Cristalinidade

As moléculas de celulose que constituem as microfibrilas formam regiões cristalinas, as quais se apresentam intercaladas com regiões amorfas. Dependendo do tratamento químico empregado, pode haver uma perda significativa da região amorfa da celulose, uma vez que esta se encontra mais acessível aos reagentes empregados, e dependendo das condições do processo, a própria região cristalina original pode também ser afetada (PIMENTA, 2005).

Um dos fatores estruturais que se relacionam com a tenacidade da fibra pode ser a cristalinidade, determinada por meio de difração de raios X (HINDELEH; JOHNSON, 1972).

A difração de raios-x é uma técnica muito utilizada para a caracterização de polímeros, fornecendo informações sobre estrutura cristalina. Nos materiais celulósicos, esta análise é utilizada como um método comparativo (TAKAI et al., 1985), podendo determinar-se a razão relativa entre as intensidades do pico correspondente à região cristalina e da curva correspondente à região amorfa (SOLENZAL; PLANES, 1987).

Espera-se que o processo de polpação cause diminuição da cristalinidade da celulose, já que a polpação separa as fibras, tirando-as de seu arranjo ordenado. Por outro lado, o processo de polpação remove a lignina e as polioses que são amorfas, causando um aumento da cristalinidade relativa dos materiais.

3.4.6 Resistência das fibras

3.4.6.1 *Zero span*

O teste *zero span* indica a resistência da polpa, e não de uma única fibra, e é influenciado por muitas características não ideais, como os perfis de tensão. No entanto, é comumente disponível e fácil de usar e dá indicações de resistência média de fibras de celulose (WATHÉN, 2006).

Os testes de *zero span* fornecem boas indicações da resistência da parede celular e da fibra individual. Existem diferentes valores medidos pela metodologia do *zero span*: *zero span* na folha úmida, *zero span* na folha seca, *span* curto na folha úmida e na folha seca. As resistências à tração *zero span* se relacionam muito bem com: integridade da parede celular (+), densidade da parede celular (+), comprimento de fibra (+), viscosidade da polpa (+) degradação da cadeia de carboidratos (-), ângulo micelar ou microfibrilar (-), histerese (+), fração parede (+), além da composição química das fibras. A resistência intrínseca da fibra individual pode ser relacionada muito bem e positivamente com os testes *zero span* da folha úmida e da folha seca (FOELKEL, 2007).

O método *zero span* foi sugerido, pela primeira vez, em 1925 por HOFFMAN JACOBSEN, que o definiu como sendo a medida realizada pelo teste de tração, no qual uma tira de papel é apertada entre duas garras que estão praticamente em contato uma com a outra, para que não haja diferença aparente entre elas, isto é, para que o comprimento do vão seja igual a zero. A resistência *zero span* pode ser tomada como uma medida de resistência da fibra caso não exista transferência de tensão entre as fibras, ou seja, os efeitos das ligações são ausentes (LEVLIN, 1999). A Figura 8 ilustra o princípio de funcionamento do teste *zero span*.

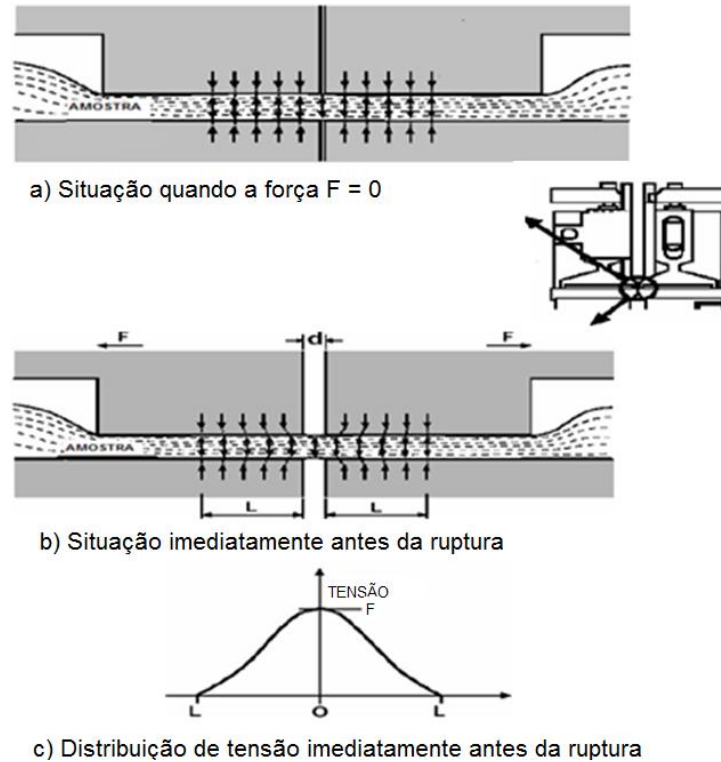


Figura 8. Princípio do teste *zero span* (LEVLIN, 1999)

3.5 APLICAÇÃO DE POLPAS CELULÓSICAS EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Os materiais de construção são geralmente selecionados através de requisitos funcionais, técnicos e financeiros. No entanto, com a sustentabilidade como uma questão chave nas últimas décadas, especialmente nos países ocidentais, a carga ambiental dos materiais também se tornou mais um critério importante (VAN DER LUGT et al., 2006).

A tecnologia atual de produção de materiais considera que os compósitos mais importantes são aqueles que possuem as fibras como matéria-prima para reforço. Pois, como uma característica inerente de todos os materiais, com atenção especial aos mais frágeis, uma fibra com diâmetro pequeno é muito mais rígida e resistente do que o mesmo material em forma bruta (MAZUMDAR, 2001).

A indústria da construção civil é uma das responsáveis por grandes diminuições na quantidade de recursos não renováveis. Essa atividade não é responsável somente pela geração de milhões de toneladas de resíduos minerais, mas também milhões

de toneladas, cerca de 30%, de emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Isso é considerado grave no atual contexto de alterações climáticas provocadas pela emissão de gases em todo o mundo.

Segundo Torgal e Jalali (2010), a fim de alcançar uma indústria de construção mais sustentável, a União Européia estabeleceu que, em médio prazo o consumo de matérias-primas deve ser reduzido em 30% e que a produção de resíduos neste setor deve ser cortada em 40%. A utilização de recursos renováveis pelo setor ajudará a alcançar um padrão de consumo mais sustentável de materiais de construção, sendo importante, porém, o desenvolvimento de materiais com base em recursos renováveis, como as fibras vegetais.

Fibras vegetais de plantas não-madeiras são abundantes e matéria-prima de baixo custo em muitos países em desenvolvimento (GUIMARÃES, 1990). Várias fibras são promissoras para utilização como reforço em materiais compósitos de construção. O sucesso no vasto campo de aplicações está na escolha do método de fabricação e na capacidade de desempenho ótimo das fibras celulósicas (COUTTS; WARDEN, 1992). Também é dependente de se superarem as principais preocupações relacionadas com a degradação das fibras em matrizes cimentícias (TOLÊDO FILHO et al., 2000).

O uso de fibras celulósicas como reforço de materiais compósitos tem tido notável crescimento durante a última década de modo a substituir as fibras sintéticas, especialmente as fibras de vidro em compósitos para diferentes setores industriais, tais como embalagens, automóveis (WAMBUA et al., 2003) e no setor da construção (KHEDARI et al., 2003). Isso é principalmente atribuído às suas características únicas, como abundância, biodegradabilidade, baixa densidade, natureza, atoxicidade, menor abrasividade, propriedades mecânicas úteis e baixo custo (17-40% em comparação ao custo de fibras de vidro) (BLEDZKI; GASSAN, 1999).

Compósitos de matrizes cimentícias com polpas celulósicas apresentam propriedades mecânicas extremamente satisfatórias, como mostram vários trabalhos (COUTTS, 1984, COUTTS, 1989, COUTTS; NI, 1995, SAVASTANO Jr et al., 2000, SAVASTANO Jr. et al., 2001).

A indústria da construção tem potencial para a utilização das fibras vegetais para a produção de componentes como painéis, blocos e telhas, por exemplo. As fibras

tendem a aumentar a resistência à tração na flexão e a tenacidade do compósito endurecido. Esse aumento depende do teor, do fator de forma e das propriedades mecânicas das fibras.

A maioria dos compósitos desenvolvidos para aplicações de engenharia são reforçados com fibras descontínuas (curtas). A partir do pressuposto de que os compósitos fibrosos têm como característica transmitir os esforços para o reforço, no caso genérico de uma fibra que não atravesse todo o comprimento do corpo do material compósito, a ligação entre a matriz e a fibra nas extremidades da fibra não executa a transferência dos esforços gerados na matriz. Os esforços podem ser transmitidos por deformação plástica ou elástica da matriz naqueles pontos, como nas extremidades da fibra. Logo, a distribuição de tensões não se dá de forma homogênea ao longo do comprimento da fibra descontínua (JASTRZEBSKI, 1987).

Bernardi (2003) acrescenta que a ação das fibras nos materiais compósitos é impor um obstáculo à propagação de fissuras. As fibras funcionam como uma ponte de transferência dos esforços através da fissura, garantindo assim uma capacidade resistente após a sua abertura.

Quando surge a primeira fissura em uma matriz frágil, sem adição de fibras, a abertura progressiva dessa fissura dá origem ao colapso da peça. Todavia, nos materiais com a presença de fibras em sua mistura, a fratura é retardada. A ruptura torna-se um processo progressivo, pois as pontes de transferência formadas pelas fibras absorvem parte das solicitações e originam uma fissuração mais distribuída. O que se observa em materiais reforçados com fibras é que o número de fissuras aumenta, contudo a abertura dessas fissuras torna-se menor, reduzindo a área total de fissuração. Observa-se também que o aparecimento das primeiras fissuras devido à retração é retardado (BERNARDI, 2003).

3.5.1 Durabilidade do compósito

Apesar do desempenho satisfatório nas primeiras idades, os compósitos com fibras vegetais têm apresentado como desvantagem principal a baixa durabilidade, decorrente da degradação do reforço vegetal. Em decorrência disso, um dos

principais enfoques dados ao desenvolvimento de compósitos à base de cimento com reforço vegetal tem sido as análises relacionadas à sua durabilidade (RODRIGUES, 2004).

As fibras vegetais são atacadas quimicamente pela água alcalina do poro (GRAM, 1983). Acontece ainda a mineralização da fibra com o tempo (BENTUR; AKERS, 1989, TOLÊDO FILHO et al., 2000, DIAS, 2005), onde produtos da pasta de cimento se depositam no interior das fibras (lúmens ou paredes das células).

Existem vários métodos propostos e testados na literatura para prolongar a vida útil da fibra em compósitos cimentícios. Podem-se citar tratamentos das fibras com produtos que as revestem, impregnam-se nas paredes ou preenchem os poros (GRAM, 1983, GUIMARÃES, 1990, DELVASTO et al., 2004), com o objetivo de proteger a fibra do ataque da solução alcalina. Também a redução da alcalinidade da pasta de cimento por modificação da matriz com substituição parcial do cimento por adições minerais tem sido investigada como meio de garantir o desempenho do compósito ao longo do tempo (GRAM, 1983, AGOPYAN, 1991, SAVASTANO Jr et al., 2001, JOHN et al., 1990, LEAL et al., 2004, TOLÊDO FILHO et al., 2003).

Compósitos produzidos por AGOPYAN (1991) com matriz de reduzida alcalinidade, desenvolvida com aglomerante à base de escória de alto forno, reforçada com fibras de coco, mostraram que é possível aumentar a durabilidade dos compósitos com fibras vegetais, apenas alterando a composição da matriz, para torná-la menos alcalina. Alterações da matriz e da interação fibra-matriz foram investigadas por TOLÊDO FILHO et al. (2003), onde menores alterações das propriedades dos compósitos após envelhecimento foram alcançadas.

A utilização de metacaulim e de fibras vegetais na produção de fibrocimento resulta em um material ecologicamente mais eficiente do que os tradicionais (LIMA; TOLÊDO FILHO, 2008).

Metacaulim é um material manufaturado resultante da desidratação do caulim. A calcinação é feita com o objetivo de alterar a estrutura cristalina do caulim, tornando-a amorfa e passível de reação com o hidróxido de cálcio produzido durante a hidratação do cimento Portland (SABIR et al., 2001).

Em presença de metacaulim, durante a hidratação do cimento Portland, formam-se silicatos de cálcio hidratados, que melhoram a resistência e a durabilidade de

pastas, argamassas e concretos no estado endurecido. O resultado é um material cimentício com menor quantidade de clínquer e, conseqüentemente, menor consumo de energia e menor emissão de dióxido de carbono (CO₂). A adição de metacaulim produz uma matriz mais resistente, menos porosa e com menor capacidade de absorção de água, o que contribui para a preservação das fibras dentro dos compósitos, no caso de matrizes reforçadas com fibras (LIMA; TOLÊDO FILHO, 2008).

A adição de metacaulim, em substituição parcial ao cimento Portland (substituição em massa de até 15%), produz mais produtos hidratados devido à reação pozolânica (CABRERA; LYNSDALE, 1996), aumenta a resistência à compressão, reduz o pH e, conseqüentemente, a concentração de íon hidroxila (OH⁻) na água de poro, além de reduzir a permeabilidade de pastas e concretos (COLEMAN; PAGE, 1997; FRIAS; CABRERA, 2000, WONG; RAZAK, 2005).

Estudos têm indicado, no entanto, que, para o consumo total do hidróxido de cálcio, a utilização de 15% de metacaulim é insuficiente, sendo necessários teores mais elevados (entre 30% e 40%) (LIMA, 2004, ORIOL; PERA, 2000, WILD; KHATIB, 1997).

3.5.1.1 Envelhecimento acelerado

O monitoramento do processo de envelhecimento a que são submetidos os materiais compósitos permite acompanhar as mudanças ocorridas em suas propriedades mecânicas, avaliadas através de ensaios de laboratório, assim como determinar sua resistência às solicitações, sempre em concordância com situações similares de uso desses materiais, em condições de laboratório e de campo (VALENCIANO, 2004).

A degradação de compósitos cimentícios reforçados com fibras vegetais pode ser avaliada após ciclos de envelhecimento acelerado, pois estes ensaios apresentam a vantagem de fornecer resultados em menor intervalo de tempo.

Um procedimento de imersão-secagem foi desenvolvido com o objetivo de estudar as propriedades mecânicas, físicas e microestruturais dos compósitos frente à ação

da água e de altas temperaturas. Esse procedimento simula as condições naturais envolvendo repetidas exposições à chuva e aos raios solares, estimulando o ataque da água alcalina dos poros nas fibras celulósicas. O procedimento é uma adaptação da norma EN 494 (1994) e tem como objetivo analisar comparativamente o desempenho dos compósitos antes e após a realização de ciclos. Para esse propósito, pode-se utilizar uma câmara automática de envelhecimento acelerado que realiza os ciclos (TONOLI, 2009).

Soroushian et al. (1994) testaram, por meio de 120 ciclos de umedecimento e secagem acelerados, a durabilidade de argamassas reforçadas com fibras de celulose e constataram a redução da tenacidade dos compósitos, provavelmente pela “mineralização” das fibras. Sabe-se, também, que a alternância entre molhamento e secagem é favorável à degradação e à posterior lixiviação da lignina, presente na estrutura das fibras vegetais, o que pode reduzir ainda mais a atuação dessas fibras como reforço no interior da matriz.

3.5.2 Caracterização dos compósitos

3.5.2.1 Propriedades físicas

As principais propriedades físicas a serem determinadas em compósitos cimentícios reforçados por fibras são: absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente. O cálculo dessas três propriedades serve para facilitar a avaliação da influência da adição das fibras sobre elas, bem como para obter indicativos de como a degradação do compósito atua nessas propriedades.

Os índices físicos, determinados por meio de relações entre a massa das amostras nas condições seca, saturada e submersa, compõem os parâmetros para uma análise inicial dos efeitos das diferentes constituições, procedimentos de cura e condições de envelhecimento dos compósitos (RODRIGUES, 2004).

3.5.2.2 Propriedades mecânicas

O conhecimento das propriedades mecânicas dos materiais de construção são pré-requisitos fundamentais para a elaboração de projetos estruturais. Assim é indispensável caracterizar-se o desempenho mecânico dos compósitos.

Segundo Santos (2002), para a previsão do comportamento mecânico de compósitos cimentícios, diferentes mecanismos podem operar durante a fratura do compósito, dependendo das variações nas propriedades mecânicas e geométricas da matriz e da fibra.

O ensaio de tração na flexão é bastante usado como medida indireta da resistência à tração e da energia específica de materiais fibrosos. Esse ensaio é aconselhável para placas delgadas, pois o carregamento predominante costuma ser o de flexão na maioria das aplicações reais desse material. Além disso, a boa reprodutibilidade e a execução fácil são consideradas as principais razões para a aplicação frequente desse ensaio, o que permite a comparação entre resultados de pesquisas análogas (SAVASTANO Jr., 1992).

Os resultados comumente obtidos em ensaio de tração na flexão são: módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE).

O limite de proporcionalidade indica a tensão máxima atingida antes de o material, submetido ao carregamento contínuo, sair do regime elástico. O módulo de ruptura à flexão é a tensão de ruptura na superfície mais externa, calculada a partir do momento de flexão e é idealmente igual à resistência à tração do material. O módulo de elasticidade sugere quanto o material poderá deformar sobre ação das cargas em uso. Quanto maior for o módulo, menor será a deformação elástica resultante da aplicação de uma determinada tensão, e mais rígido será o material (CALLISTER, 2000).

A energia específica ou tenacidade é uma propriedade que proporciona a avaliação da resistência ao impacto, o que evitaria a ruptura frágil associada aos esforços dinâmicos envolvidos na mobilização do compósito. Busca-se, assim, a

compatibilização de energias específicas elevadas com resistências aceitáveis. (AGOPYAN et al., 2005).

3.5.2.3 Termogravimetria

Termogravimetria é uma análise térmica quantitativa e qualitativa que engloba um conjunto de técnicas onde determinada propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura. Essa técnica permite a determinação de variações de massa na amostra (ganho ou perda), ao ser submetida a uma programação controlada de temperatura. Os resultados da análise são apresentados em gráficos que relacionam as variações de massa ocorridas na amostra durante o aquecimento com o tempo ou temperatura. A derivada dessas curvas em relação à temperatura é a DTG, que permite determinar as temperaturas limite das reações de decomposição para cada produto (ALMEIDA, 2005).

A técnica de termogravimetria fornece informações sobre a estabilidade térmica e as composições da amostra, a variação de massa dos materiais voláteis e associada à evaporação de água livre e combinada, o que justifica sua extensa aplicação no meio científico (OLLITRAULT-FICHET et al., 1998).

Conhecendo-se a temperatura em que ocorre um determinado evento químico é possível, por meio de cálculo estequiométrico, utilizar dados de perda de massa e estimar a quantidade de um determinado composto químico na amostra a ser analisada.

Segundo Almeida (2005), a hidratação do cimento pode ser avaliada pela perda de massa dos compostos hidratados até a temperatura de 800°C. Alguns picos de DTG e intervalos de temperatura têm sido avaliados em diversos estudos para a investigação do cimento hidratado (FORDHAM; SMALLEY, 1985):

- 100°C: evaporação da água livre;
- 100°C – 300°C: desidratação do C-S-H;
- ~ 500°C: desidratação do Ca(OH)₂;
- ~ 700°C: decarbonatação do CaCO₃.

Segundo Taylor (1997), a TG é o método mais satisfatório para a quantificação de Ca(OH)_2 em pastas de cimento. Isso porque sua decomposição em $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ é acompanhada de uma perda de massa característica, que pode ser observada a temperaturas entre 425-550°C. A perda de massa acima de 550°C é parcialmente atrelada ao CO_2 e parcialmente devida aos estágios finais de decomposição do C-S-H e dos aluminatos. Nesse estágio, uma perda acima de 3%, relativa à perda de massa total, indica elevados índices de carbonatação.

3.5.2.4 Difração de raios X

Esta é uma técnica de microanálise que consiste na identificação de substâncias cristalinas presentes nas amostras, caracterizando-se por análise qualitativa. São obtidos difratogramas que permitem identificar as fases cristalinas a partir dos picos. A partir do comparativo entre fichas cristalográficas de referência de materiais puros com o difratograma obtido pelo material a ser analisado, pode se afirmar a existência de determinados compostos no material em análise.

Através dessa técnica, é possível analisar a evolução dos produtos hidratados do cimento. Segundo Lea (1971), os principais picos para o ângulo 2θ no difratograma são os ângulos 34,089 (maior intensidade), 18,089, 47,124 e 50,795. Em uma pasta de cimento com pozolana, o hidróxido de cálcio é consumido, total ou parcialmente, por reações com a pozolana, o que normalmente provoca a redução na intensidade dos picos correspondentes. A variação da intensidade dos picos no DRX está relacionada com a quantidade do hidróxido de cálcio.

3.5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

A conservação da integridade da interface é fator fundamental para a manutenção do desempenho do compósito. Problemas como o desligamento entre a matriz e a fibra pode causar redução no comportamento físico e mecânico do compósito. A microestrutura do material pode ser avaliada através de imagens obtidas por

microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens podem ser obtidas a partir de superfícies polidas ou fraturadas, dependendo do que se deseja observar (SILVA, 2002).

Por intermédio do MEV em superfície fraturada, é possível a observação dos diferentes mecanismos de fratura do compósito, que podem ocorrer dependendo das diferenças de propriedades mecânicas e geometria entre a fibra e a matriz. A fratura pode ocorrer a partir da ruptura da matriz ou da fibra por tração, passando pelo arrancamento (*pull-out*) ou pelo escorregamento das fibras e pela ruptura associada a defeitos significativos nessas fibras. A partir das micrografias, podem-se identificar os fenômenos ocorridos de boa ou má aderência entre fibra e matriz, o que pode auxiliar na análise de degradação do compósito e/ou fibras.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho em questão foi dividido em duas partes, produção e caracterização de polpas de bambu, pelo processo de polpação organossolve. Nesta primeira etapa, foi realizado desde o corte dos colmos do bambu até o cozimento final dos cavacos e a caracterização da celulose para definição da melhor condição de polpação para aplicação da polpa como reforço de matrizes cimentícias. A segunda etapa consistiu na produção dos compósitos cimentícios reforçados com a polpa de bambu, bem como ensaios de envelhecimento acelerado e a caracterização final do fibrocimento.

4.1 DENSIDADE BÁSICA DOS COLMOS DE BAMBU

A densidade básica dos colmos foi calculada pelo método de imersão baseado no princípio de Arquimedes, proposto pela ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (1974).

4.2 OBTENÇÃO DOS CAVACOS DE BAMBU

Foram cortados colmos de bambu, espécie *Bambusa tuldoides*, obtidos na Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, campus de Pirassununga. Os colmos tinham idade estimada de um ano, a estimativa foi possível através do método visual citado por LÓPEZ (2003), que consiste em observar a quantidade de ramificações presentes no colmo, bem como a coloração verde escuro. A escolha da espécie *Bambusa tuldoides* e da idade de um ano é justificada pela presença de maior teor de massa fibrosa para essas condições (AZZINI et al., 1990, AZZINI; GONDIM-TOMAZ, 1996), em comparação com a espécie *Bambusa vulgaris*, comumente utilizada para produção de polpa celulósica e para idades mais avançadas do colmo.

Os colmos foram secos em estufa a 60°C por 48 h, de forma que as massas permaneceram constantes. Para a produção de cavacos, os colmos foram fragmentados em picador de madeira modelo MA 680 da marca Marconi. Para se obter a fração dos cavacos com dimensões mais homogêneas, característica importante para melhor rendimento na produção de celulose, utilizou-se a série de peneiras com aberturas de 3 mesh (6,3 mm), 8 mesh (2,36 mm), 14 mesh (1,17 mm), 28 mesh (0,59 mm) e 200 mesh (0,074 mm). A partir da fração retida fez-se a determinação das dimensões de comprimento e espessura dos cavacos utilizando-se o estereoscópio, da marca Zeiss, modelo Stemi 2000. O aumento da lente ocular foi de 1 x.

4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS CAVACOS DE BAMBU

Para obtenção da quantidade de matéria inorgânica do bambu, foi determinado o teor de cinzas segundo a Technical Association of the Pulp and Paper Industry - TAPPI 211 om (2002). Já para a determinação do teor de extrativos utilizou-se a International Organization for Standardization - ISO 624 (1974).

Das amostras provenientes dos cavacos livres de extrativos e transformados em forma de pó foi determinado o teor de holocelulose conforme a TAPPI T 9 m (1954). A partir das amostras de holocelulose determinou-se o teor de α -celulose segundo a TAPPI T 203 om (1993).

4.4 POLPAÇÃO

A produção de polpa foi realizada no laboratório de Físico-Química Orgânica do Instituto de Química de São Carlos – USP. As condições de cozimento, mostradas na Tabela 4, foram definidas com o intuito de se alcançarem as condições ótimas do processo de polpação. Buscou-se um tempo mínimo de reação para a remoção máxima de lignina com mínimas perdas e menor degradação possível da celulose,

de forma que as características químicas e físico-mecânicas da polpa fossem adequadas para utilização como reforço de matrizes cimentícias.

As temperaturas e os tempos de cozimento foram baseados em trabalhos feitos com polpação Kraft de bambu e polpação organossolve de outras matérias-primas. Vu et al. (2004) produziram polpa Kraft de bambu com temperaturas entre 165 – 170°C nos tempos de 90 e 180 min. Ruzene e Gonçalves (2003) produziram polpa de bagaço de cana-de-açúcar pelo processo organossolve à temperatura de 185°C em 180 min e Joaquim et al. (2009) consideraram a condição ótima para cozimento de sisal à temperatura de 190°C por 2 h, relação etanol/água 1:1 e sisal/solvente 1:10. Diante do exposto, tomou-se, como ponto de partida, condições semelhantes para o processo de polpação do bambu.

Tabela 4 – Parâmetros e condições empregadas do cozimento.

Parâmetros	Condições
Quantidade de cavacos (g)	12
Relação cavacos/solvente (massa:volume)	1:10
Relação etanol/água (volume:volume)	1:1
Temperaturas de reação (°C)	150, 170, 190
Tempos de reação (h)	1, 2 e 3

O cozimento prévio para extração da lignina foi realizado em modo estático em reatores de aço inoxidável com capacidade total de 120 mL de solvente e cavacos. O tempo de polpação foi cronometrado a partir do momento que os reatores atingiram a temperatura máxima pretendida. Completado o tempo, os reatores foram resfriados. Terminada a etapa de resfriamento, o reator foi aberto e a polpa foi transferida para um béquer de 1000 mL e foram adicionados 500 mL de solução de NaOH 1%, para que a lignina extraída pudesse ser retirada por dissolução. Esta mistura foi então dispersa com o auxílio de um desfibrador e transferida para um funil de Buchner, onde foi filtrada à pressão reduzida e lavada com outros 500 mL de NaOH 1% e, em seguida, com água destilada, até que o líquido de lavagem ficasse incolor.

Feitas as análises prévias, definiram-se as variáveis para melhor produção de polpa à temperatura de 190°C nos três tempos de cozimento, a fim de se analisarem as características químicas, físico-mecânicas e a influência do tempo de cozimento.

Definido o melhor tempo e a melhor temperatura de cozimento, produziu-se polpa em maior quantidade para aplicação como reforço em matriz cimentícia. Esta produção foi feita em reator da marca PARR, com capacidade de 7 L. Por vez, foram colocados 500 g de cavacos secos e 5 L de solução (etanol/água). Para a temperatura de 190°C, a pressão máxima chegou a 2068 kPa.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS POLPAS DE BAMBU

4.5.1 Rendimento

O rendimento bruto foi calculado pela relação entre a massa da polpa obtida e a massa dos cavacos antes da polpação, de acordo com a eq. (1).

$$\% R = \frac{m_p}{m_c} * 100 \quad (1)$$

onde:

(%) R: rendimento de polpa;

m_p : massa seca de polpa (g);

m_c : massa seca de cavacos (g).

4.5.2 Caracterização química

As polpas produzidas nos tempos de 1, 2 e 3 h à temperatura de 190°C foram caracterizadas segundo metodologias descritas no item 4.3.

4.5.2.1 Número Kappa

O número kappa, medida da lignina residual na polpa, foi determinado pela oxidação por permanganato de potássio e titulação iodométrica com tiosulfato de sódio, segundo as normas ISO 302 (2004) e TAPPI T 236 om (1999).

4.5.2.2 Viscosidade

A viscosidade da polpa foi determinada de acordo com a Scandinavian Pulp - Test Standards - SCAN CM 15:88 (1998).

4.5.3 Caracterização físico-mecânica

4.5.3.1 Cristalinidade

O método de difratometria de raios X é um processo empírico que usa técnicas de ajuste e transmissão, medindo a intensidade de interferência no plano cristalino I_2 e o espalhamento amorfo em $2\theta = \sim 18^\circ$. Logo, o índice de cristalinidade (IC) das polpas foi calculado a partir da técnica de difração de raios X (DRX), utilizando-se a eq. (2).

$$IC = 1 - \frac{(I_1)}{(I_2)} * 100 \quad (2)$$

Onde:

I_1 é a intensidade em $2\theta = \sim 18^\circ$ (intensidade de difração amorfo);

I_2 é a intensidade máxima de difração.

Os valores de I_1 e I_2 foram obtidos diretamente dos difratogramas das amostras das polpas (BROWNING, 1967; ZERONIAN; BUSCHLE-DILLER, 1992).

4.5.3.2 Resistência mecânica da polpa celulósica – *Zero span*

A caracterização mecânica das fibras foi feita de acordo com metodologia utilizada por Tonoli (2009), na qual, para avaliação da resistência mecânica das fibras individuais, foram preparadas folhas de celulose com a mesma gramatura (60 g/m^2) usando um formador automático Pulmac ASF-C1 para as polpas obtidas em diferentes tempos de cozimento e mesma temperatura.

A resistência mecânica das fibras foi determinada de acordo com os métodos TAPPI T 273 cm-95 e T 231 pm-96, usando um equipamento de teste à tração Pulmac Z2400-C1. Estes métodos são usados para determinar um índice da resistência média da estrutura longitudinal de fibras individuais (PASQUINI et al., 2008).

O índice de tração foi calculado a partir da eq. (3).

$$IT = \frac{T}{G} * 1000 \quad (3)$$

onde:

IT = índice de tração (N.m/g);
T = medida de resistência *zero span* (kN/m);
G = gramatura (g/m^2).

4.5.4 Caracterização morfológica

As características morfológicas de comprimento, diâmetro, deformação nas fibras (*curl* e *kink*) e teor de finos menores que 0,2 mm, das fibras da polpa de bambu foram analisadas em um equipamento PulpotecTM MFA-500 *Morphology Fibre and Shive Analyser* – MorFiTrac.

Segundo Wathén (2006), *curls* e *kinks* são considerados defeitos e deformações que ocorrem nas fibras durante o processo de polpação e afetam a resistência e a energia de ruptura da polpa. O termo *curl* é descrito como uma curvatura da fibra e *kink*, como uma súbita mudança na direção do eixo da fibra. A Figura 9 ilustra o *curl* e *kink* em uma fibra.

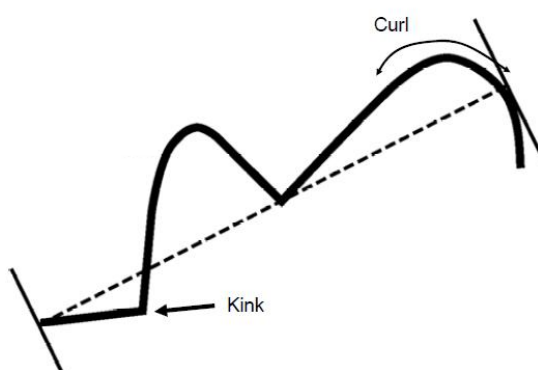


Figura 9 – Ilustração de *curl* e *kink* na fibra (WATHÉN, 2006).

Tonoli et al. (2009) descreve o princípio de funcionamento do equipamento como um feixe de luz não-polarizada e uma câmera CCD (*charge-coupled device*) que captura imagens da suspensão água/fibras e as grava para posterior análise pelo *software* que opera as medidas e efetua as correções estatísticas necessárias. Fibras diluídas em água com temperatura em torno de 25°C passam por uma célula de medida colocada entre dois vidros de safira.

A área para o fluxo da suspensão de fibras deste equipamento, de 1,5 mm x 30,0 mm, é muito diferente dos sistemas capilares usuais (0,5 mm de diâmetro) dos outros equipamentos normalmente utilizados. Esta célula mais larga permite uma análise mais precisa de elementos maiores, e evita o grande dispêndio de tempo na preparação das amostras de fibras. O feixe de luz não-polarizada atravessa os vidros e projeta as imagens das fibras na lente da câmera CCD localizada na face posterior dos vidros. As imagens são repletas de fibras e elementos finos (microfibras e pedaços de fibras). O *software* faz uma discriminação entre fibras e finos por meio de um critério de tamanho (comprimento e diâmetro).

4.5.5 Caracterização microestrutural

A microestrutura das fibras foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para observação das modificações nas fibras como deformações, quebras e danos em geral nos três tempos de polpação. A análise foi feita sob alto vácuo no microscópio Quanta 600 FEG.

4.6 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

4.6.1 Materiais constituintes da matriz

Para avaliação do comportamento do compósito cimentício reforçado com polpa organossolve de bambu, foram produzidas placas com matriz de cimento Portland de alta resistência inicial, CPV-ARI, escolhido por não apresentar outras adições minerais em sua composição e fornecido pela indústria Cauê.

A formulação foi para dois tipos de matriz: A primeira composição foi com substituição parcial de 25% em massa do cimento por metacaulim HP 40, cor rosa, fornecido pela indústria Metacaulim do Brasil e a segunda composição, com substituição de 25% do cimento por calcário dolomítico moído Itaú.

Foi necessário o conhecimento das matérias-primas, quanto à composição química (% de óxidos), distribuição do diâmetro equivalente das partículas, cálculo da área superficial pelo método BET e densidade real. O estudo da granulometria e da área superficial das partículas é feito para análise do seu empacotamento na matriz cimentícia. A composição química das matérias-primas constituintes da matriz está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Composição química (% em massa de óxidos) do cimento CPV – ARI, calcário e metacaulim.

Óxidos	Cimento Portland CPV-ARI	Calcário moído	Metacaulim
SiO ₂	19,40	9,04	52,10
Al ₂ O ₃	4,11	2,16	40,30
Fe ₂ O ₃	2,30	1,25	2,44
MnO	----	< 0,10	< 0,10
MgO	3,13	8,90	0,30
CaO	63,50	39,10	< 0,10
Na ₂ O	0,24	0,15	< 0,10
K ₂ O	1,09	0,41	0,79
TiO ₂	----	0,15	1,45
P ₂ O ₅	----	0,16	< 0,10
SO ₃	2,97	----	----
Perda ao fogo (1000 °C)	3,29	39,2	3,03

As Figuras 10 (A), (B) e (C) apresentam as distribuições do diâmetro de partículas do cimento, do calcário e do metacaulim, respectivamente.

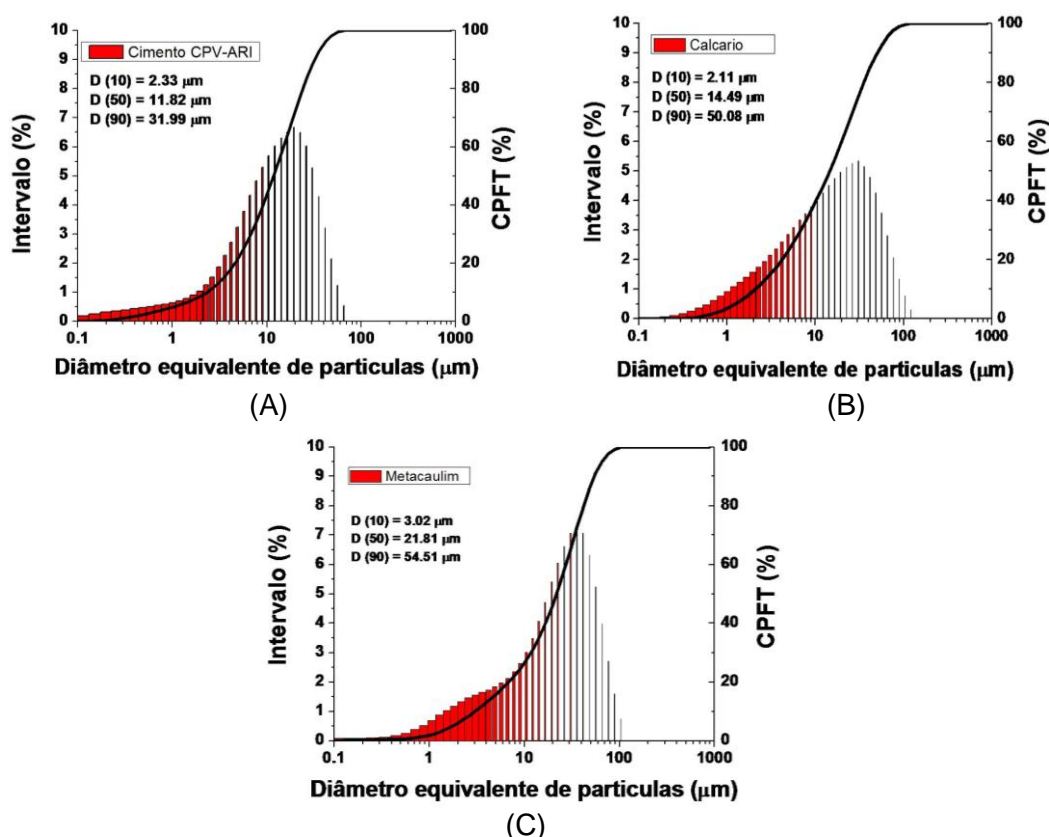


Figura 10 - Distribuição discreta e acumulada (CPFT) de tamanho de partículas do cimento Portland CPV-ARI (A), do calcário moído (B) e do metacaulim (C).

A Tabela 6 apresenta as diferenças na área superficial das partículas do cimento, do calcário e do metacaulim.

Tabela 6 - Área superficial específica determinada por BET e densidade real do cimento Portland CPV-ARI, do calcário e do metacaulim.

Matéria-prima	BET(Single-point) (m ² /g)	Densidade real (g/cm ³)
Cimento Portland CPV-ARI	0,98	3,10
Calcário	1,14	2,80
Metacaulim	26,53	2,62

Os ensaios de condutividade elétrica para o metacaulim é fundamental para análise da atividade pozolânica deste material. A Figura 11 mostra o difratograma de raios X do metacaulim.

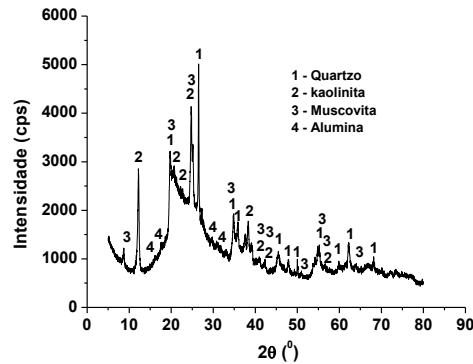


Figura 11 - Difratograma de raios X das adições minerais do metacaulim.

A Figura 12 mostra um comparativo da condutividade elétrica do metacaulim e da cinza da folha do bambu, que é um material de alta atividade pozolânica.

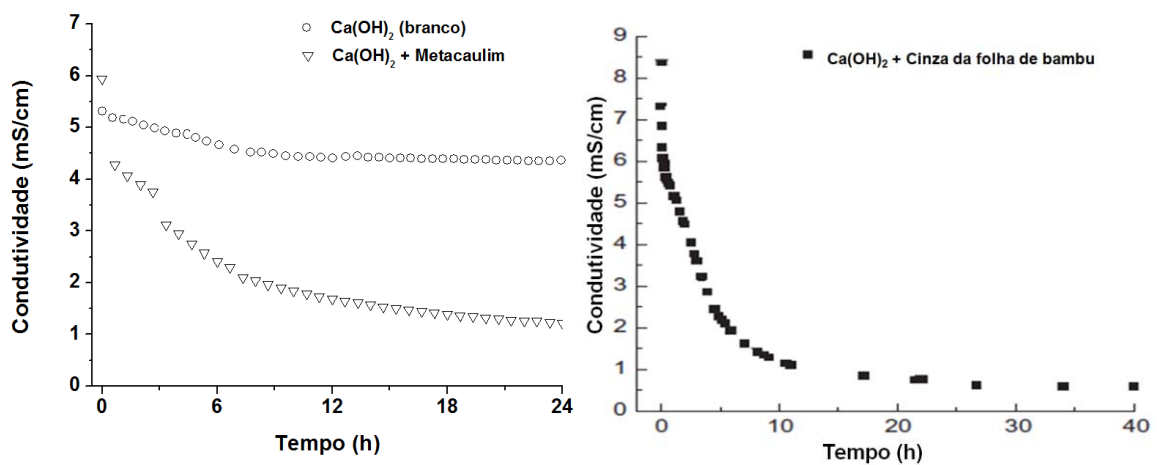


Figura 12 – Variação da condutividade elétrica com o tempo de reação para metacaulim (A) e cinza da folha de bambu (B).

4.6.2 Produção dos compósitos cimentícios

Em teste preliminar para definição do melhor teor de polpa a ser utilizado, produziram-se compósitos com 6, 8, 10 e 12% em massa de polpa, em relação às matérias-primas no estado sólido que compõem a matriz. Os teores de 6, 8, 10 e 12% em massa correspondem, respectivamente, a 10,9, 14,3, 17,5 e 20,7% em volume, em relação aos componentes da matriz. O processo de produção dos compósitos foi baseado em trabalho realizado por Savastano Jr et al. (2000), utilizando-se o método de sucção à pressão negativa (- 600 mmHg), em escala laboratorial, e posterior prensagem. A sequência de preparo dos compósitos foi a mesma adotada por Tonoli (2009):

- Dispersão da polpa celulósica em água sob agitação mecânica a 3000 rpm durante 5 min para que as fibras se desagregassem antes da adição dos cimento e material pozolânico;
- Adição da polpa dispersa na mistura cimento/metacaulim e agitação a 1000 rpm por 4 min;
- Drenagem da água da suspensão celulose, cimento, metacaulim após ser transferida para caixa de moldagem e aplicação de pressão negativa;
- Adensamento manual até obtenção de uma superfície sólida;
- Submissão das placas à pressão de 3,2 MPa durante 5 min para formação final.

A seguir, as placas foram armazenadas em embalagens plásticas durante dois dias e submetidas a cura térmica durante seis dias em banho-maria à temperatura de 70°C. Optou-se por cura térmica porque a temperatura mais alta do que a ambiente no processo de cura reduz o período de latência, de modo que a estrutura da pasta de cimento hidratada se define mais cedo (NEVILLE, 1997). A temperatura de 70°C foi escolhida com base em trabalho realizado por Mounanga et al. (2006), que definiram o intervalo ótimo de temperatura para cura térmica entre 65 e 85°C.

Após a cura, cada placa foi cortada em serra de disco diamantada e refrigerada a água, em quatro corpos-de-prova com dimensões nominais de 165 mm x 40 mm

para os ensaios físicos e mecânicos. Para cada formulação foram produzidas duas placas, totalizando oito corpos-de-prova para ensaios físicos e oito para ensaios mecânicos. Os ensaios físicos realizados foram de absorção de água, porosidade aparente e massa específica aparente segundo a American Society for Testing and Materials - ASTM C-948 (1982).

Os ensaios mecânicos foram de tração na flexão com quatro apoios, com vão inferior igual a 135 mm e superior igual a 45 mm, em máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL 30000. A célula de carga era de 1kN e velocidade de carregamento igual a 1,5 mm/min. Os resultados mecânicos obtidos foram módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica ou tenacidade (EE). O cálculo das propriedades mecânicas foram feitos a partir das eq. (4), (5), (6) e (7) para MOR, LOP, MOE e EE, respectivamente.

$$\text{MOR} = \frac{P_{\text{max}} * L_v}{b * h^2} \quad (4)$$

$$\text{LOP} = \frac{P_{\text{lop}} * L_v}{b * h^2} \quad (5)$$

$$\text{MOE} = \frac{276 * L_v^3}{1296 * b * h^3} * (m) \quad (6)$$

$$\text{EE} = \frac{EA}{b * h} \quad (7)$$

Onde:

P_{max} é a força máxima;

L_v é a medida do maior vão inferior (de ensaio);

b e h são a largura e espessura dos compósitos, respectivamente;

P_{lop} é a força no maior ponto da parte linear da curva força x deflexão;

m é a tangente do ângulo de inclinação da curva força x deflexão durante a deformação elástica;

EA é a energia absorvida durante o teste de flexão.

Após definido o melhor teor de polpa a ser utilizado como reforço, produziram-se compósitos para serem submetidos a ciclos de envelhecimento acelerado e estudo da degradação.

O envelhecimento acelerado foi realizado conforme metodologia utilizada por Tonoli (2009), em que os compósitos foram inseridos em uma estufa de imersão e secagem, modelo MA 035 da marca Marconi, com capacidade de 0,297 m³. Os compósitos foram imersos completamente em água por 170 min (até que os poros capilares fossem preenchidos pela água), após esse período foram, aquecidos até 70°C ± 5°C por igual período de 170 min para secagem dos sistemas de poros capilares. Entre cada período de secagem e imersão foi necessário um intervalo de 10 min, para evitar choque térmico na superfície dos corpos-de-prova. Este procedimento foi repetido até se completar o número de ciclos desejados (50, 100 e 200 ciclos).

Segundo Soroushian e Marikunte (1994), sob as condições de imersão e secagem, as fibras entram em contato com a água alcalina dos poros do cimento durante a imersão. Os produtos de decomposição são formados como um resultado da reação entre os componentes da fibra e a água do poro transportada para longe da fibra durante a fase de secagem.

Após terem sido completados os ciclos de envelhecimento, as placas foram transformadas em corpos-de-prova e estes, submetidos a ensaios físicos e mecânicos, conforme mencionado anteriormente.

O estudo da degradação da matriz foi realizado nos laboratórios do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba. As amostras foram submetidas a ensaios de difração de raios X (DRX) em difratômetro Shimadzu XRD-6000, análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TGA) em equipamento da marca Shimadzu DTG-60 H Simultaneous DTA-TG Apparatus em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para análise da influência das fibras na microestrutura do compósito, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em superfície fraturada, utilizando-se microscópio LEO 1430.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DENSIDADE BÁSICA DOS COLMOS DE BAMBU

A densidade básica é um dos parâmetros utilizados na avaliação da qualidade da madeira destinada à produção de celulose, uma vez que influencia as propriedades físico-mecânicas, assim como o rendimento e a qualidade da celulose (PENALBER, 1983).

Os resultados de densidade básica média referentes a três colmos inteiros de bambu encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7 – Densidade básica dos colmos de *Bambusa tuldooides*.

Parâmetros	Densidade básica (g/cm³)
Valor mínimo	0,49
Valor máximo	0,55
Valor médio	0,52
Desvio Padrão	0,03
Coeficiente de variação (%)	5,13

O valor médio foi próximo ao encontrado na literatura para bambu da mesma espécie e idade, 0,49 g/cm³ por Brito et al. (1987) e 0,57 g/cm³ por AZZINI et al. (1987). Os valores estão dentro do intervalo considerado ótimo para densidade de madeiras destinadas à produção de polpa celulósica que é de 0,45 e 0,55 g/cm³ (FOELKEL, 1992, SOUZA et al., 1986, SHIMOYAMA, 1990, PEREDO, 1999).

5.2 OBTENÇÃO DOS CAVACOS DE BAMBU

Os cavacos picados foram peneirados para uniformidade máxima das dimensões. Segundo Wehr e Barrichello (1993), em cozimento de cavacos com diferentes

dimensões ocorre desigualdade no consumo de álcalis do licor, prevalecendo o maior consumo e intensidade de cozimento nos cavacos pequenos e finos, o que torna a polpação desuniforme. Conseqüentemente ocorre o aumento no teor de rejeitos na polpa. A Tabela 8 mostra a disposição dos cavacos quanto às dimensões.

Tabela 8 – Disposição dos cavacos de bambu nas peneiras.

Série de peneiras	Fração retida (%)
3 mesh (6,3 mm)	—
8 mesh (2,4 mm)	33,3
14 mesh (1,2 mm)	30,4
28 mesh (0,59 mm)	20,4
200 mesh (0,07 mm)	14,8
Fundo	1,1
Total	100,0

Como mostrado na Tabela 8, a abertura da peneira em que ficou retida a maior fração homogênea dos cavacos foi a de 2,4 mm. Os cavacos retidos nessa peneira tinham dimensões médias de 26,02 mm de comprimento e 2,02 mm de espessura. Oliveira e Santoro (1999) consideraram as dimensões ideais dos cavacos de madeira para polpação entre 20-25 mm de comprimento e 2-8 mm de espessura.

5.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS CAVACOS DE BAMBU

A caracterização química dos cavacos foi feita de modo a obterem-se os constituintes do bambu. A Tabela 9 apresenta os teores médios de holocelulose, α -celulose, hemicelulose, extrativos e cinzas presentes nos cavacos de bambu.

Tabela 9 – Caracterização química dos cavacos de bambu.

Parâmetros	Valor mínimo (%)	Valor máximo (%)	Valor médio (%)	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
Holocelulose	61,9	71,5	67,2	± 4,9	7,3
α – Celulose	30,2	45,0	35,2	± 8,5	0,2
Hemicelulose	26,5	38,1	32,0	± 5,8	0,2
Extrativos	2,0	6,1	3,6	± 2,2	61,4
Cinzas	2,4	4,3	3,7	± 1,1	0,3
Lignina	33,7	18,1	25,5	± 7,8	30,3

* Todas as análises foram realizadas em triplicata

Colli et al. (2003) determinaram a composição química da espécie *Bambusa tuldoides* e encontraram valores médios de 41,4% de α – celulose e 18,24% de hemicelulose. Li (2004) encontrou valores médios de 1,90% de cinzas, 3,22% de extrativos, 70,57% de holocelulose e 47,11% de α - celulose para bambu da espécie *Phyllostachys pubescens* com um ano de idade.

Sridach (2010) encontrou os valores de 26-43% de α – celulose, 15-26% de hemicelulose e 1,7-5,0% de cinzas para bambus em geral. Comumente, o conteúdo de α – celulose em bambus é de 40-50%, o que é comparável com o conteúdo de α–celulose reportado para madeiras-moles (40-52%) e madeiras-duras (38-56%), ambas usadas para produção de polpa celulósica. Esse conteúdo de celulose faz do bambu uma matéria-prima adequada para a produção de polpa em escala industrial (LI et al., 2007).

A lignina foi determinada por diferença dos componentes totais do bambu. O valor médio está dentro do encontrado na literatura para massa total de lignina do bambu, que é de 25,8% (Vu et al., 2004).

Vale lembrar que existe variabilidade dos constituintes do bambu de acordo com a espécie, a idade e a metodologia adotada na determinação. No entanto, para se estimar a composição química dos bambus, fez-se uma apresentação dos resultados obtidos na literatura (item 3.1.1), mas, para comparação geral, não consideraram-se espécies, idades e metodologia, o que justifica os menores e maiores resultados reportados na literatura e neste trabalho.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS POLPAS ORGANOSSOLVE DE BAMBU

5.4.1 Rendimento

A primeira avaliação feita após a polpação é o rendimento bruto em polpa seca, a partir do qual é possível ser feita a classificação do processo. Essa classificação depende da matéria-prima utilizada e das condições de cozimento.

Os resultados de rendimento do processo de polpação de bambu pelo processo organossolve utilizando-se água e etanol como solvente às temperaturas de 150, 170 e 190°C, durante os tempos de 1, 2 e 3 h, estão apresentados na Figura 13.

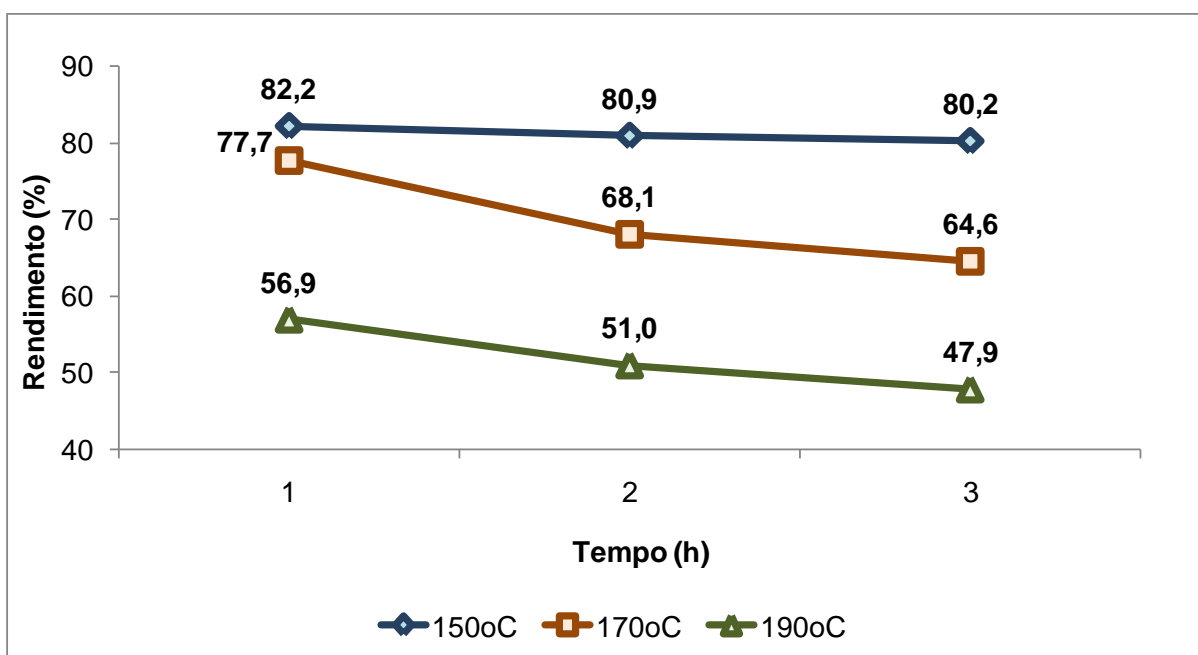


Figura 13 – Rendimento do processo de polpação organossolve de bambu às temperaturas de 150, 170 e 190°C, durante os tempos de 60, 120 e 180 min.

A Figura 13 mostra que houve diminuição no rendimento em polpa com o aumento da temperatura e do tempo de polpação. A queda no rendimento era esperada, uma vez que a remoção da lignina se torna mais eficaz em condições em que são combinadas altas temperaturas em curto tempo ou temperaturas mais brandas com maiores tempos de cozimento.

No entanto, a temperatura de 150°C foi insuficiente para o cozimento durante os três tempos de reação. Os cavacos permaneceram inteiros, com dissolução mínima da lignina, de forma que as fibras não foram individualizadas. À temperatura de 170°C houve cozimento somente aos 180 min e este não foi eficaz pela presença, nas amostras, de partículas fibrosas inteiras, ainda lignificadas e não desintegradas. Sendo assim, consideraram-se as condições de polpação somente para a temperatura de 190°C durante os três tempos inicialmente propostos.

Joaquim et al. (2009) produziram polpa de sisal pelo processo organossolve de polpação também para as mesmas condições aqui descritas. Os rendimentos foram 60,9, 56,8 e 56,4% para os tempos de 60, 120 e 180 min, respectivamente, a 190°C. Para produção de polpa de bagaço de cana-de-açúcar, também pelo processo organossolve etanol/água na mesma proporção aqui utilizada e durante 180 min de reação a 185°C, Ruzene (2005) conseguiu rendimento em polpa de 54,5%. Os resultados apresentados nesse trabalho estão dentro da média encontrada na literatura e a pequena variação existente é justificada pelas diferentes matérias-primas utilizadas.

5.4.2 Caracterização química das polpas de bambu

Como mostrado na Tabela 10, os valores de número Kappa, hemicelulose e extrativos foram decrescentes com o aumento do tempo de cozimento dos cavacos de bambu e os teores de holocelulose e α -celulose foram crescentes, o que confirma a maior solubilização da lignina com o tempo de reação. Entre 1 e 2 h, a deslignificação foi mais intensa, o que se explica pela maior variação dos valores de caracterização química no início da reação.

Tabela 10 – Caracterização química das polpas de bambu obtidas nos tempos de 1, 2 e 3 h de cozimento a 190°C.

Parâmetros	Tempos de polpação		
	1 h	2 h	3 h
Kappa	76,3 ± 0,7	38,0 ± 0,0	25,2 ± 0,7
Holocelulose	86,5 ± 0,1	93,1 ± 0,0	97,5 ± 0,8
α – Celulose	76,8 ± 0,0	86,6 ± 0,1	91,2 ± 0,0
Hemicelulose	9,7 ± 0,0	6,5 ± 0,1	6,4 ± 0,0
Extrativos	3,4 ± 0,3	2,3 ± 0,4	2,3 ± 0,1
Viscosidade (cm ³ /g)	982	625	382

* Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Segundo De Groot et al. (1995), a deslignificação ocorre em três etapas: a inicial, a dominante e a residual. Para os autores, a etapa inicial remove uma grande quantidade de hemiceluloses e pouca lignina. Na etapa dominante, ocorre a maior remoção de lignina e hemiceluloses e, finalmente, na fase residual, a celulose e o restante da hemicelulose são decompostas, enquanto a remoção da lignina ocorre lentamente.

Para a polpação organossolve de bambu, o tempo de 2 h compreendeu as etapas de deslignificação inicial e dominante e a etapa residual é considerada em 3 h de reação, uma vez que a solubilização da lignina e a remoção dos extrativos e da hemicelulose ocorreram de forma mais lenta e ocorreu maior degradação da cadeia de celulose, o que pode ser comprovado pelos resultados de viscosidade.

Segundo Sridach (2010), para cozimento de matérias-primas não madeiras pelo processo de cozimento organossolve, são necessárias temperaturas entre 165-195°C por tempo mínimo de 1 h. Nos processos convencionais de polpação a deslignificação também ocorre no intervalo entre 1 e 2 h dependendo da temperatura e da matéria-prima.

Ciaramello (1970) produziu polpa de bambu da espécie *Bambusa tuldoides* pelos processos soda, soda-enxofre e sulfito em 2 h de reação à temperatura de 160°C. Os rendimentos para os processos soda, soda-enxofre e sulfito foram respectivamente, 50,3%, 51,7% e 55,0%. Os valores de número Kappa foram, 30,0, 29,7 e 31,4. Azzini et al. (1987) produziram polpa de bambu pelo processo Kraft de

polpação à 165°C durante 1 h de reação e conseguiram rendimento bruto de 43,9% com número Kappa igual a 69. Barrichello e Foelkel (1975) obtiveram igual rendimento bruto para o mesmo tempo e temperatura de 175°C com número Kappa igual a 31,0. Isso mostra a eficácia do processo organossolve para polpação de bambu, uma vez que os valores de rendimento e número o Kappa estão dentro da média encontrada nos processos convencionais.

Outro parâmetro qualitativo que foi avaliado é a viscosidade, que caiu drasticamente com o aumento do tempo de polpação, principalmente para polpa produzida em 3 h de polpação, tempo este que degradou significativamente a cadeia de carboidratos da celulose. Segundo Almeida (2003), a viscosidade é um parâmetro utilizado para controle da qualidade da polpa celulósica nas diferentes fases do processo de produção.

O parâmetro viscosidade está associado ao grau médio de polimerização e do correspondente peso molecular dos polímeros de celulose e hemicelulose, sendo essa medida utilizada para estimar, indiretamente, o nível de degradação dos carboidratos durante as fases do processo de obtenção da polpa celulósica. Sendo assim, de maneira geral, maior valor de viscosidade indica maior preservação dos carboidratos.

5.4.3 Caracterização física, mecânica, morfológica e microestrutural das polpas de bambu

Os resultados da caracterização física, mecânica e morfológica das polpas obtidas para os três tempos de cozimento estão apresentados na Tabela 11.

Por meio dos índices de cristalinidade da celulose apresentados na Tabela 11 e calculados a partir das fases cristalinas e amorfas apresentadas no difratograma de raios X (Figura 14), pode-se afirmar que, com o aumento do tempo de cozimento, a polpa se tornou mais cristalina, o que é explicado pela dissolução de componentes amorfos como lignina e hemicelulose.

Tabela 11 – Parâmetros físicos, mecânicos e morfológicos das polpas de bambu obtidas nos tempos de 1, 2 e 3 h de cozimento à 190°C.

Parâmetros	Tempos de polpação		
	1 h	2 h	3 h
Cristalinidade (%)	79,2	79,4	80,5
Comprimento ponderado (mm)	1,2	0,8	0,8
Largura(μm)	22,8	19,8	18,2
<i>Kinked fibers</i> (%)	7,0	10,6	12,2
<i>Curl</i> (%)	5,1	6,0	6,4
Finos (%)	47,1	62,3	62,8
Comprimento dos finos (μm)	60,5	56,5	55,0
Índice de resistência à tração <i>zero span</i> (N.m/g)	162,7	204,6	184,6

Segundo Pimenta (2005), dependendo do tratamento químico empregado, pode haver uma perda significativa da região amorfa da celulose, uma vez que esta se encontra mais acessível aos reagentes empregados e, dependendo das condições do processo, a própria região cristalina original pode também ser afetada. O aumento do grau de cristalinidade é consequência da eliminação das polioses, que são substâncias amorfas. A cristalinidade das polpas obtidas é afetada diretamente pela quantidade de lignina residual e de polioses existentes nas polpas (CARASCHI et al., 1996).

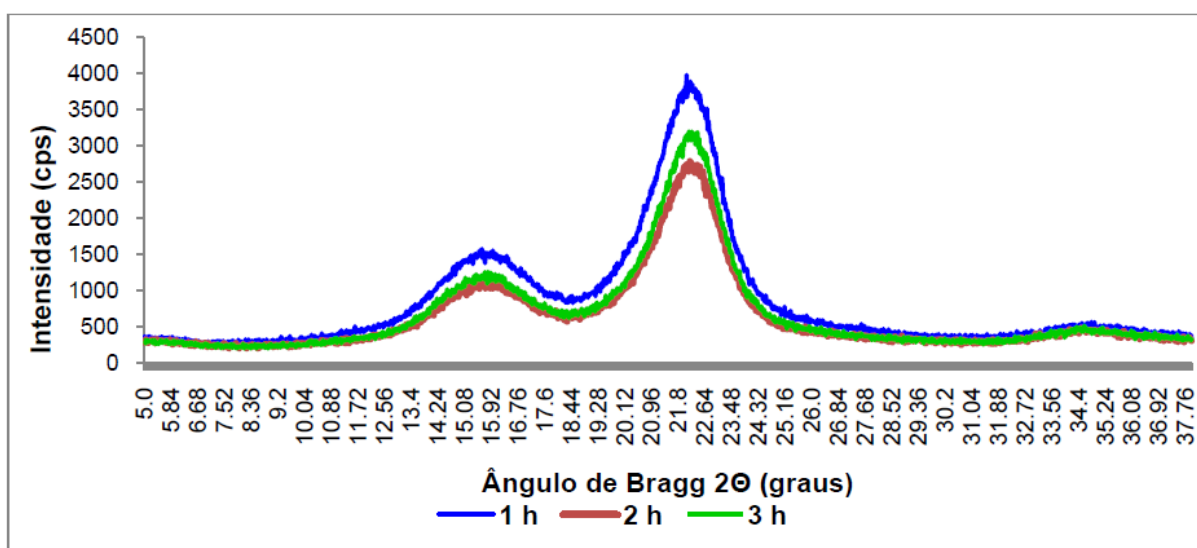


Figura 14 – Difratograma de raios X de polpa organossolve de bambu em três tempos de polpação a 190°C.

As Figuras 15 (A) e (B) apresentam a distribuição de comprimento e largura das fibras com os respectivos teores, para os três tempos de polpação. A maior fração de fibras tem o comprimento médio entre 0,8 e 1,2 mm e largura entre 18,2 e 22,8 μm . Os valores de comprimento aqui obtidos estão fora do encontrado na literatura para fibras celulósicas de bambu. Rodrigues (2004) encontrou valor médio de comprimento de 1,5 mm e a média determinada por Coutts e Ni (1995) foi de 1,7 mm para polpa Kraft de bambu. Os valores de largura estão na média de 20,0 μm determinado por Rodrigues (2004).

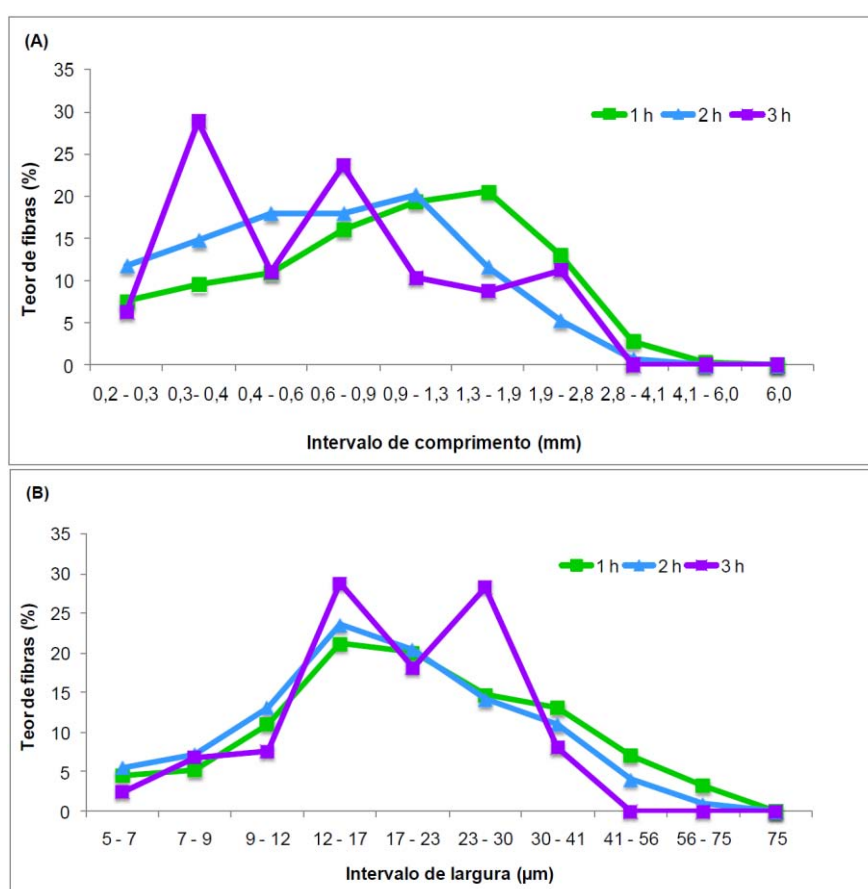


Figura 15 – Distribuição de comprimento (A) e largura (B) das fibras celulósicas de bambu para 1, 2 e 3 h de polpação.

As dimensões das fibras da polpa se alteram quando determinadas por analisador óptico automático. Isso ocorre porque o comprimento projetado é menor do que o real e o analisador óptico pode medir fibras quebradas como se fossem fibras inteiras (LEVLIN; SÖDERHJEM, 1999; TREPANIER, 1998; BRAATEN; MOLTEBERG, 2004).

Segundo Santos (2005), essa quebra ocorre como consequência de três fatores. Primeiro, a matéria-prima é reduzida a cavacos e esta operação pode cortar fibras, se não for efetuada de forma correta. Segundo, as condições de polpação alteram as dimensões das fibras. Durante esses processos, lignina e hemiceluloses são solubilizadas da parede celular e tornam as fibras mais finas e mais flexíveis. Terceiro, as fibras, durante o processamento da polpa, sofrem tratamentos mecânicos em misturadores, desintegradores, e durante bombeamentos, os quais deformam a fibra e induzem curvatura gradual e contínua (*curl*) e curvatura torcida (*kink*), que têm influência no comprimento da fibra.

Os resultados da caracterização morfológica das fibras, apresentados na Tabela 11, reforçam que, entre 1 e 2 h de polpação, os danos nas fibras foram mais intensos. Isso pode ser comprovado pela diminuição do comprimento e da largura, pelo aumento no teor de finos e fibras deformadas (*curl* e *kink*) e pela diminuição do comprimento dos finos. Para o tempo de 3 h os danos foram maiores, observados pelas menores dimensões, pela maior deformação e pelo maior teor de finos, o que pode ser correlacionado com a baixa viscosidade, indicada na caracterização química.

Houve também queda no índice de tração das fibras com o aumento do tempo de polpação de 2 para 3 h. A maior degradação da cadeia de celulose para o tempo de 3 h, indicada pelo baixo valor de viscosidade, pode ser responsável por essa queda na resistência. Segundo Berggren (2003), a resistência das fibras pode diminuir com o tratamento químico caso os componentes das fibras, especialmente a celulose, forem degradados. O efeito da degradação química depende do grau e da localização na fibra. A menor resistência para a polpa obtida em 1 h pode ser explicada pela maior quantidade de lignina, hemicelulose e extrativos.

Os danos *curl* e *kink*, causados nas fibras pelo aumento do tempo de polpação podem ser observados nas Figuras 16 (A), (B) e (C) para 1, 2 e 3 h de polpação, respectivamente. As micrografias são de frações de polpas representativas para as condições de polpação. As marcações vermelhas indicam as curvaturas causadas nas fibras.

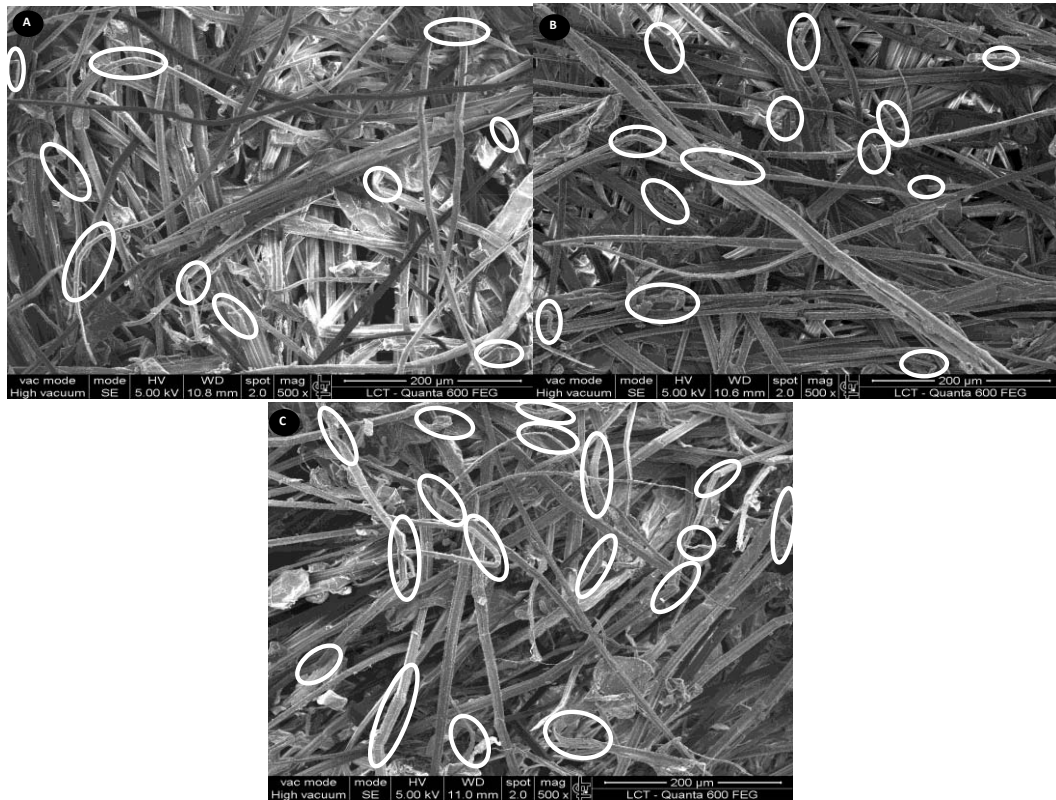
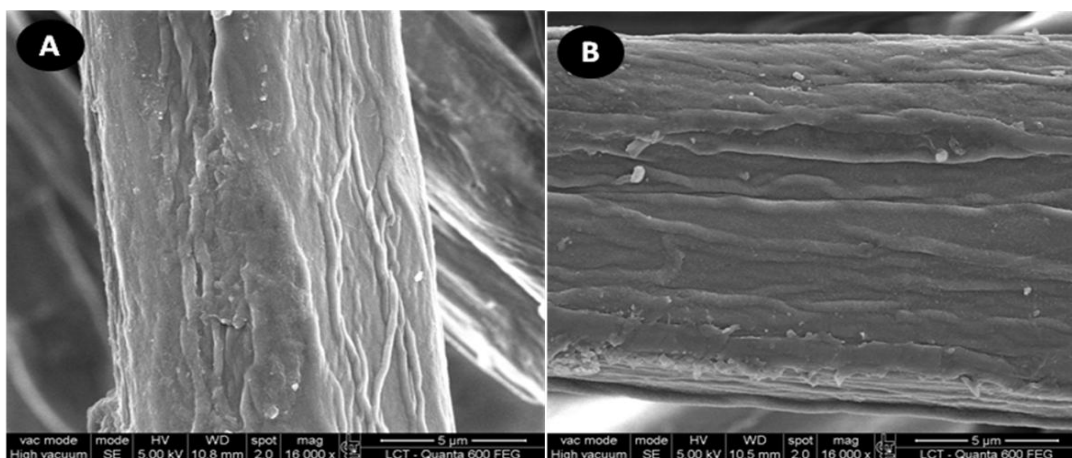


Figura 16 – *Curls* e *kinks* causados nas fibras submetidas aos tempos de 1 (A), 2 (B) e 3 (C) h de cozimento.

As Figuras 17 (A), (B) e (C) mostram a retirada de compostos, como lignina e hemiceluloses, da parede das fibras para os tempos de 1, 2 e 3 h de cozimento, respectivamente. A remoção destes componentes pode ser confirmada pela análise das superfícies das fibras, que se mostram mais enrugadas com o aumento do tempo de polpação.



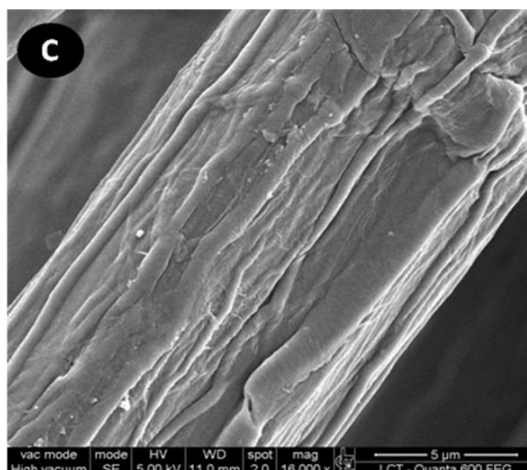


Figura 17 – Remoção de lignina e hemicelulose das fibras submetidas aos tempos de 1 (A), 2 (B) e 3 (C) h de cozimento.

Considerando a completa caracterização das fibras celulósicas de bambu produzidas pelo processo organossolve de polpação, mostra-se inviável o cozimento em tempo superior a 2 h, uma vez que há grande dispêndio de energia no processo se a polpação ocorrer em tempo superior, tornando as fibras susceptíveis à degradação na temperatura de 190°C.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Esta seção é composta pelos resultados da caracterização físico-mecânica dos compósitos cimentícios. Primeiramente será feita a apresentação e a discussão dos resultados dos testes realizados nas matrizes reforçadas por quatro diferentes teores de polpa de bambu e a definição do teor ótimo de reforço. Por fim, serão discutidos os aspectos relativos à degradação dos compósitos reforçados.

5.5.1 Definição do teor ótimo de polpa de bambu

5.5.1.1 Caracterização física

As Figuras 18 (A), (B) e (C) apresentam, respectivamente, os resultados médios de quatro repetições das características físicas de absorção de água, porosidade

aparente e massa específica aparente de compósitos reforçados com 6, 8, 10 e 12% de polpa organossolve de bambu, submetidos a cura térmica durante oito dias.

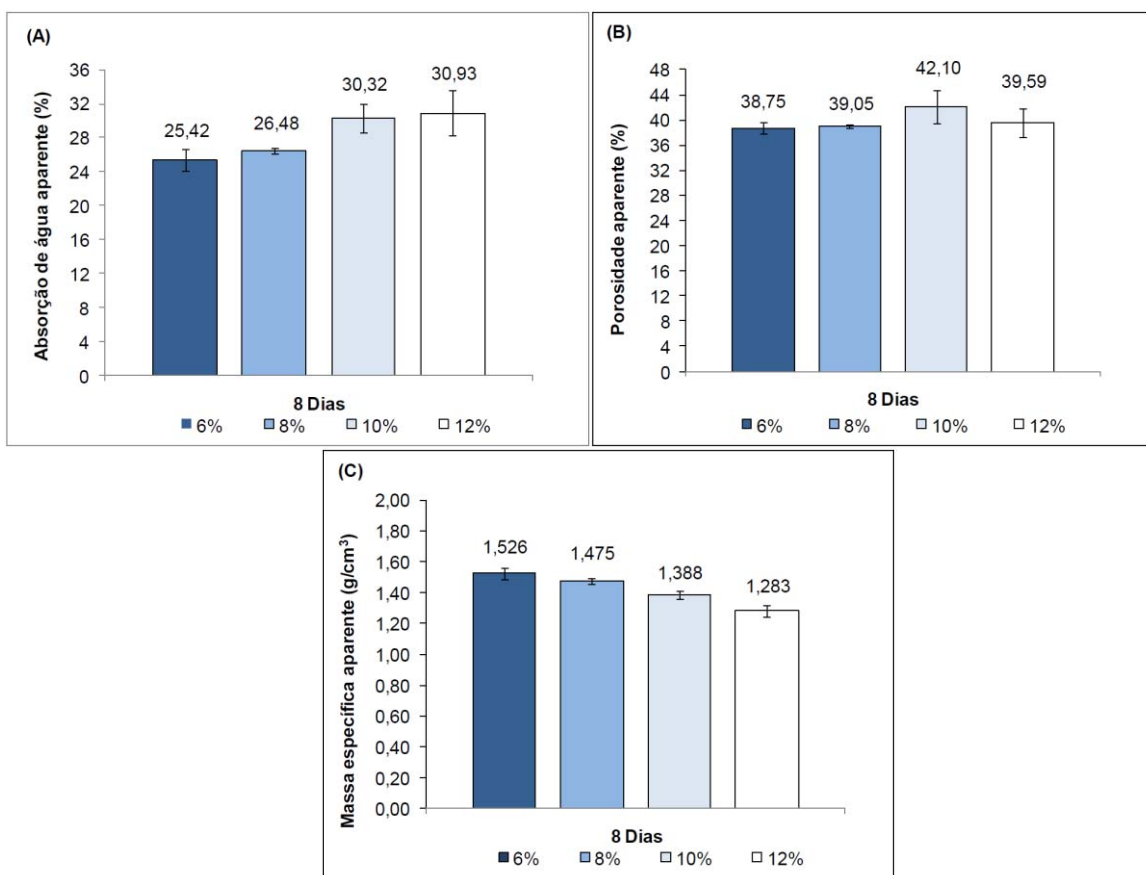


Figura 18 – Resultados de absorção de água (A), porosidade aparente (B) e massa específica aparente (C) de compósitos aos oito dias de idade, reforçados com 6, 8, 10 e 12% de polpa organossolve de bambu.

Os resultados da análise estatística para as propriedades físicas de absorção de água, massa específica e porosidade aparente estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Médias e desvios-padrão para absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e massa específica aparente (MA), de compósitos aos oito dias de idade, reforçados com polpa organossolve de bambu.

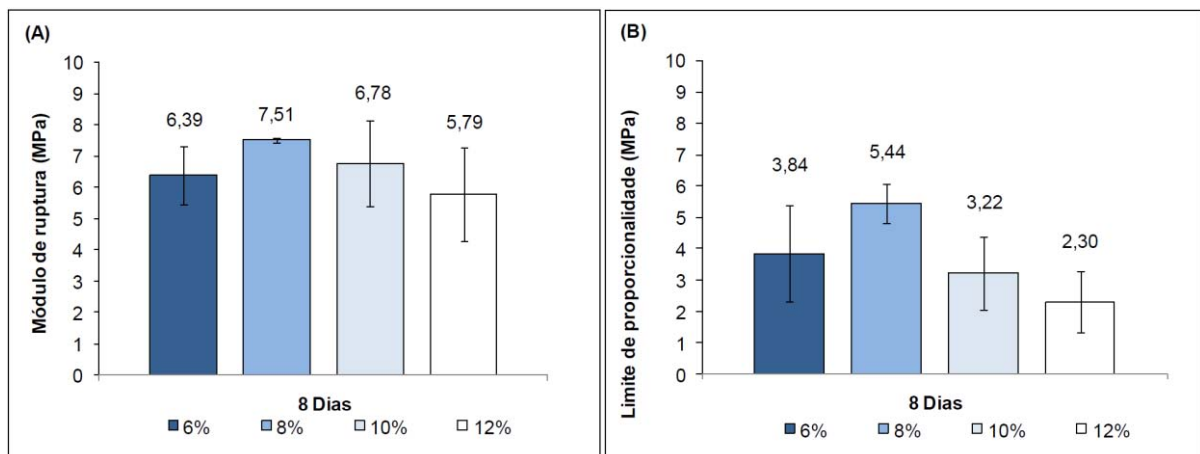
Teores de polpa (%)	AA (%)	PA (%)	MA (g.cm ⁻³)
6	25,42 ± 1,26 A	38,75 ± 0,92 A	1,526 ± 0,04 A
8	26,48 ± 0,29 A	39,05 ± 0,23 A	1,475 ± 0,02 A
10	30,32 ± 1,64 B	42,10 ± 2,57 A	1,388 ± 0,026 B
12	30,93 ± 2,72 B	39,59 ± 2,31 A	1,283 ± 0,037 C

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si a 1% de probabilidade pelo Teste de Tukey.

Os resultados da caracterização física eram esperados, uma vez que, em geral, ocorre aumento de absorção de água e porosidade e diminuição da massa específica aparente à medida que aumentam-se os teores de fibras na matriz. Os compósitos que demonstraram melhores propriedades físicas com o reforço de polpa de bambu foram com 6 e 8%, uma vez que a absorção de água e a porosidade aparente foram menores em comparação aos outros teores. Os teores de 6 e 8% foram os que mais se afastaram do valor limite de absorção de água para fibrocimento, estabelecido pela norma NBR 5640, que é de 37%.

5.5.1.2 Caracterização mecânica

As Figuras 19 (A), (B), (C) e (D) apresentam, respectivamente, os resultados médios de quatro repetições das características mecânicas de módulo de ruptura, limite de proporcionalidade, módulo de elasticidade e energia específica de compósitos reforçados com 6, 8, 10 e 12% de polpa organossolve de bambu, submetidos à cura térmica durante oito dias.



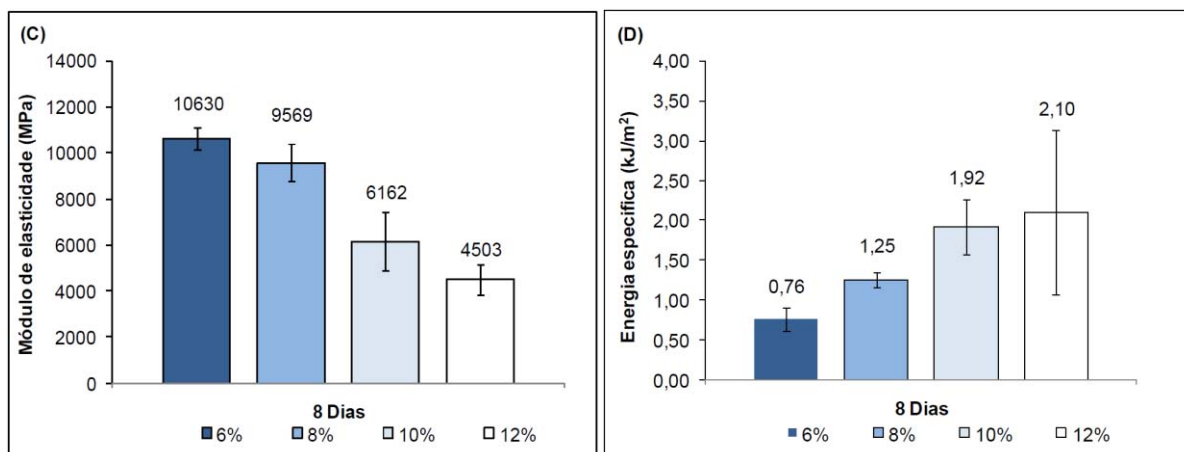


Figura 19 - Resultados de módulo de ruptura (A), limite de proporcionalidade (B), módulo de elasticidade (C) e energia específica (D) de compósitos aos oito dias de idade, reforçados com 6, 8, 10 e 12% de polpa organossolve de bambu.

Os resultados da análise estatística para as propriedades mecânicas de módulo de ruptura, limite de proporcionalidade, módulo de elasticidade e energia específica estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Médias e desvios-padrão para módulo de ruptura (MOR), limite de proporcionalidade (LOP), módulo de elasticidade (MOE) e energia específica (EE) de compósitos aos oito dias de idade, reforçados com polpa organossolve de bambu.

Teores de polpa (%)	MOR (MPa)	LOP (MPa)	MOE (MPa)	EE (kJ.m ⁻²)
6	6,39 ± 0,92 A	3,84 ± 1,54 A	10630 ± 476,5 A	0,76 ± 0,15 A
8	7,51 ± 0,07 A	5,44 ± 0,62 A	9569 ± 81 A	1,25 ± 0,10 A B
10	6,78 ± 1,38 A	3,22 ± 1,17 A	6162 ± 1265 B	1,92 ± 0,35 A B
12	5,79 ± 1,49 A	2,30 ± 0,97 B	4503 ± 654 B	2,10 ± 1,04 B

* Médias seguidas pela mesma letra não diferem significativamente entre si a 1% de probabilidade pelo Teste de Tukey.

Após terem sido ensaiados os compósitos reforçados com os teores de 6, 8, 10 e 12% em massa de polpa organossolve de bambu, observou-se que 8% de polpa proporcionou ao compósito a tendência de melhor comportamento à ruptura e o melhor comportamento da matriz antes da fissura. Isso pode ser observado pelo maior valor do limite de proporcionalidade (LOP), apesar de a comparação entre as médias não ter apresentado diferença significativa entre os quatro teores. Na condição pós-fissurada, a absorção de energia teve melhor desempenho em compósitos reforçados com os teores de 10 e 12%, no entanto, com alta dispersão

dos resultados, indicando grande variabilidade entre os corpos-de-prova da mesma placa. Tal comportamento se explica, possivelmente, pela dificuldade de dispersão das fibras na matriz durante a produção do compósito.

Segundo Callister (2000), a homogeneidade do material compósito é uma característica importante que determina a extensão na qual um volume representativo de material – quer matriz, quer reforços – pode diferenciar em propriedades físicas e mecânicas a partir das propriedades que se referem ao material compósito, ou seja, as propriedades do sistema. A não-uniformidade prejudica as propriedades que são governadas pela interação reforço/matriz.

Quanto ao módulo de elasticidade, houve tendência de queda com o aumento dos teores de polpa, e os valores foram mais expressivos para 6 e 8% de reforço. A queda no módulo de elasticidade, ou seja, queda na rigidez, pode ser atribuída à maior porosidade da matriz com o aumento do teor de reforço, como reportado por RODRIGUES (2004).

A Figura 20 apresenta as curvas tensão x deformação representativas de compósitos reforçados com quatro teores de polpa organossolve de bambu submetidos à cura térmica durante oito dias.

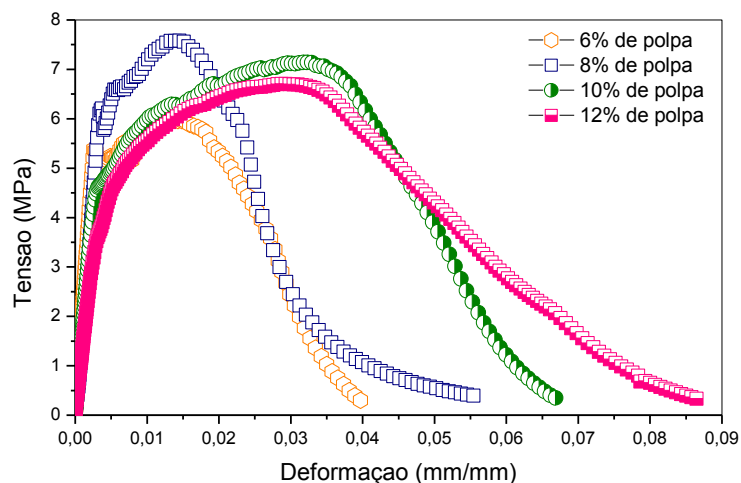


Figura 20 – Curvas tensão x deformação representativas dos compósitos aos oito dias de idade, reforçados com os teores de 6, 8, 10 e 12% de polpa organossolve de bambu.

A análise das curvas permite concluir que as fibras tiveram papel marcante no desempenho mecânico após a fissuração da matriz, uma vez que os compósitos não sofreram ruptura brusca e suportaram a carga até além do ponto de carga de pico, apresentando grande deformação, principalmente com os teores de 10 e 12%. No

entanto, o teor de 8% de reforço foi o que apresentou melhor comportamento mecânico da matriz e da matriz com atuação das fibras, observando e levando em consideração a grande variabilidade e a dispersão dos resultados referentes aos demais teores através dos desvios-padrão para os compósitos reforçados com os teores de 6, 10 e 12% no MOR e LOP.

Em trabalho desenvolvido por Dos anjos et al. (2003), com teores de 0 a 16% de polpa Kraft de bambu em matriz de cimento, o melhor comportamento mecânico foi registrado para o teor de 6%. Na caracterização física, como esperado, também houve tendência de aumento na absorção de água e na porosidade aparente e diminuição da massa específica aparente à medida que houve aumento no teor de fibras. Essa diferença de teor ótimo entre os trabalhos é atribuída aos diferentes componentes da matriz e ao processo de cura, bem como às características da polpa.

A polpa utilizada por Dos anjos et al. (2003), possuía as seguintes características: 1,47 mm de comprimento, 11 μm de largura e 12,71% de finos (partículas menores que 0,2 mm de comprimento). A polpa utilizada neste trabalho apresentou características distintas de menor comprimento e maior largura e maior teor de finos, que foram apresentadas no item 5.4.3, diferenças que ocorreram talvez pelo processo de produção da polpa ou até mesmo pelas espécies de bambu.

5.5.2 Desempenho dos compósitos submetidos a envelhecimento acelerado

5.5.2.1 Análise física

A Figura 21 apresenta os resultados físicos de absorção de água, porosidade e massa específica aparente de compósitos reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu e metacaulim aos oito dias de idade e após serem submetidos a 50, 100 e 200 ciclos de imersão e secagem.

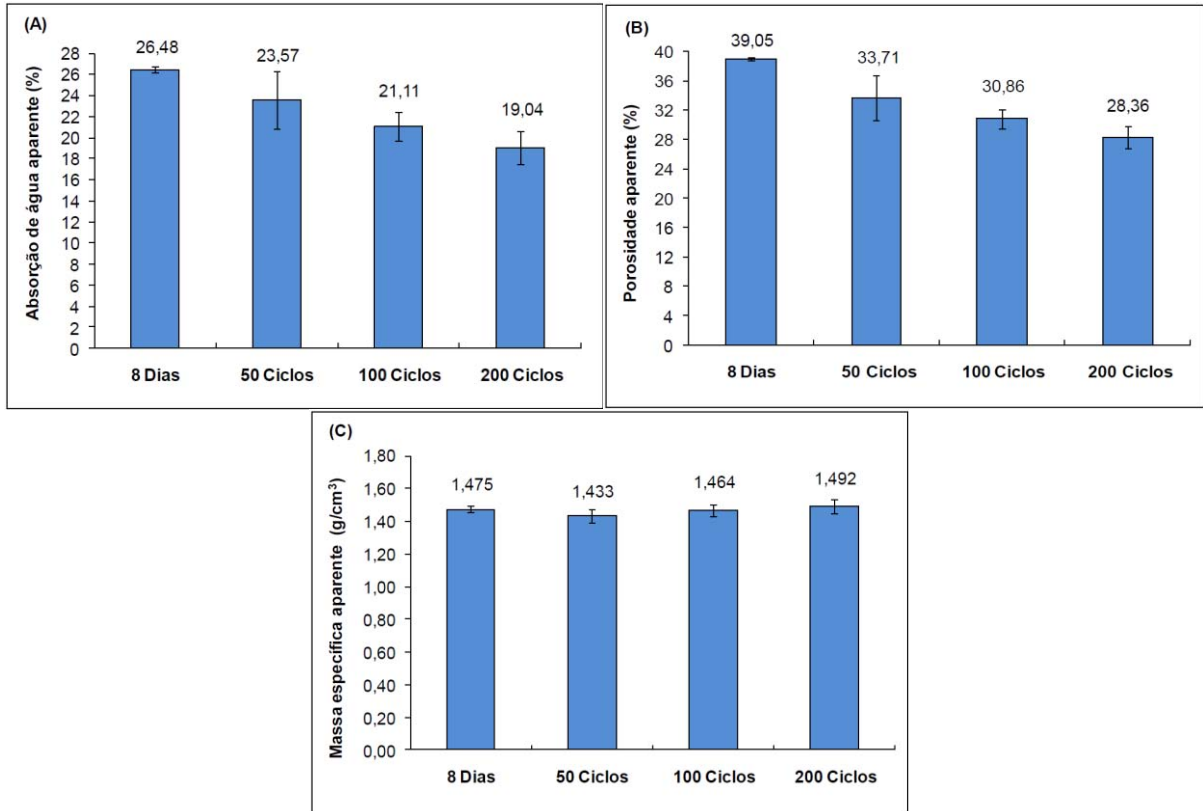


Figura 21 - Resultados de absorção de água (A), porosidade aparente (B) e massa específica aparente (C) de compósitos reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu e metacaulim aos oito dias, 50, 100 e 200 ciclos de envelhecimento.

Com o aumento dos ciclos de envelhecimento houve queda na absorção de água e na porosidade dos compósitos e aumento mínima na massa específica aparente. Esse comportamento pode ser atribuído ao preenchimento dos vazios da matriz e da interface fibra-matriz por produtos da hidratação da matriz cimentícia, que são os responsáveis pela diminuição da porosidade, e em consequência, a menor absorção de água e densificação da matriz (RODRIGUES, 2004).

Os ciclos de imersão e secagem propiciam a dissolução/re-precipitação das fases cimentícias do compósito, e consequentemente, a diminuição da porosidade e densificação da matriz (TONOLI, 2009).

A Figura 22 apresenta os resultados físicos comparativos de matrizes com substituição parcial do cimento por calcário e por metacaulim reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu aos oito dias de idade sob cura térmica e após 100 ciclos de envelhecimento.

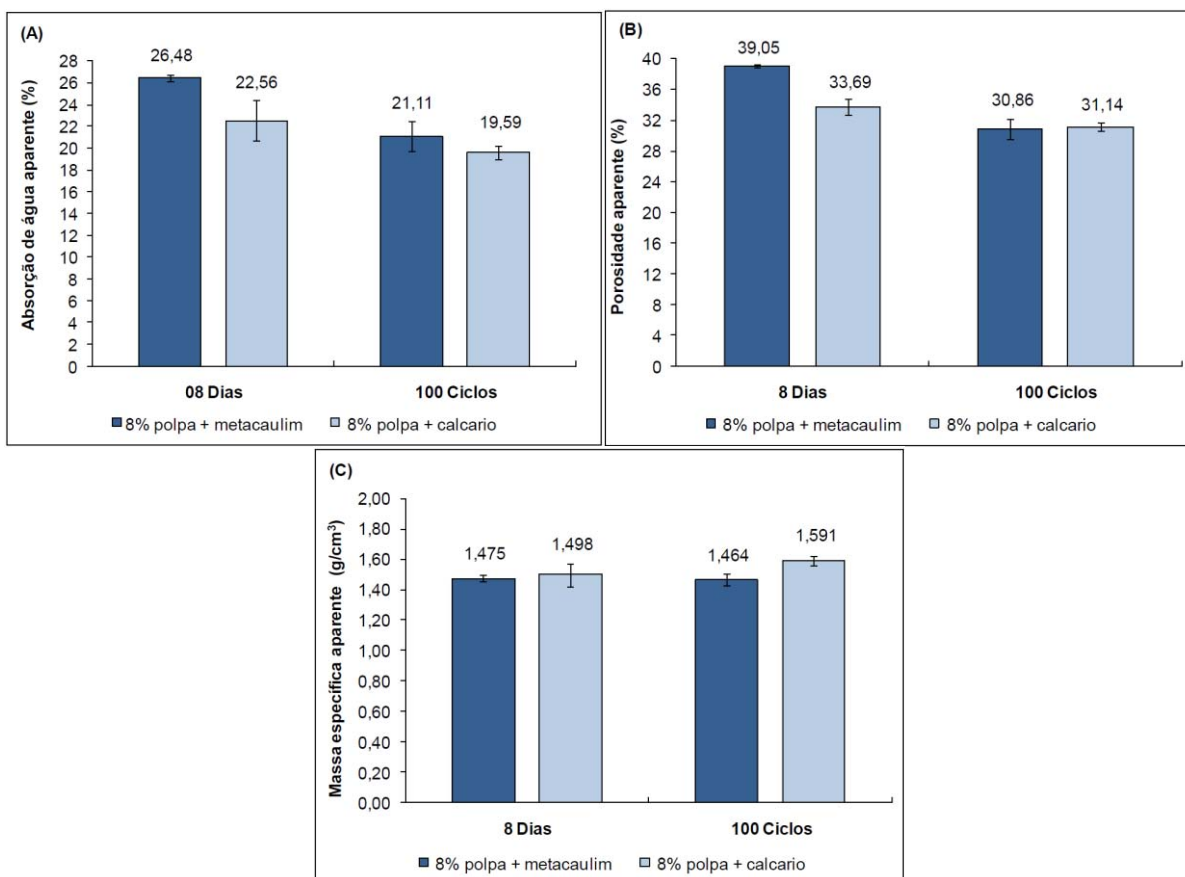


Figura 22 - Resultados de absorção de água (A), porosidade aparente (B) e massa específica aparente (C) de compósitos com substituição parcial do cimento por metacaulim e calcário e reforçados com 8% de polpa de bambu aos oito dias de idade sob cura térmica (70°C) e após 100 ciclos de envelhecimento.

Com o envelhecimento acelerado houve tendência de queda na absorção de água e porosidade e aumento na massa específica aparente, tanto para as matrizes com metacaulim como para as matrizes com calcário. Esse comportamento pode ser atribuído à migração dos produtos de hidratação do cimento para os poros da interface fibra-matriz.

Os compósitos com calcário tiveram menor porosidade aparente em comparação aos compósitos com metacaulim, tanto aos oito dias como após os 100 ciclos de imersão e secagem. Esse comportamento pode ser atribuído à má dispersão do metacaulim (Item 4.6.1) durante o processo de produção dos compósitos, uma vez que a distribuição das partículas do metacaulim foi semelhante ao das partículas de calcário, como pode ser observado na Figura 10. No entanto, o metacaulim demonstrou maior área superficial específica (Tabela 6). Mas devido aos possíveis problemas de dispersão do metacaulim, pode ter ocorrido alteração no efeito de empacotamento das partículas.

5.5.2.2 Análise mecânica

A Figura 23 apresenta os resultados mecânicos de módulo de ruptura, limite de proporcionalidade, módulo de elasticidade e energia específica de compósitos reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu e metacaulim com oito dias de idade e após serem submetidos a 50, 100 e 200 ciclos de imersão e secagem.

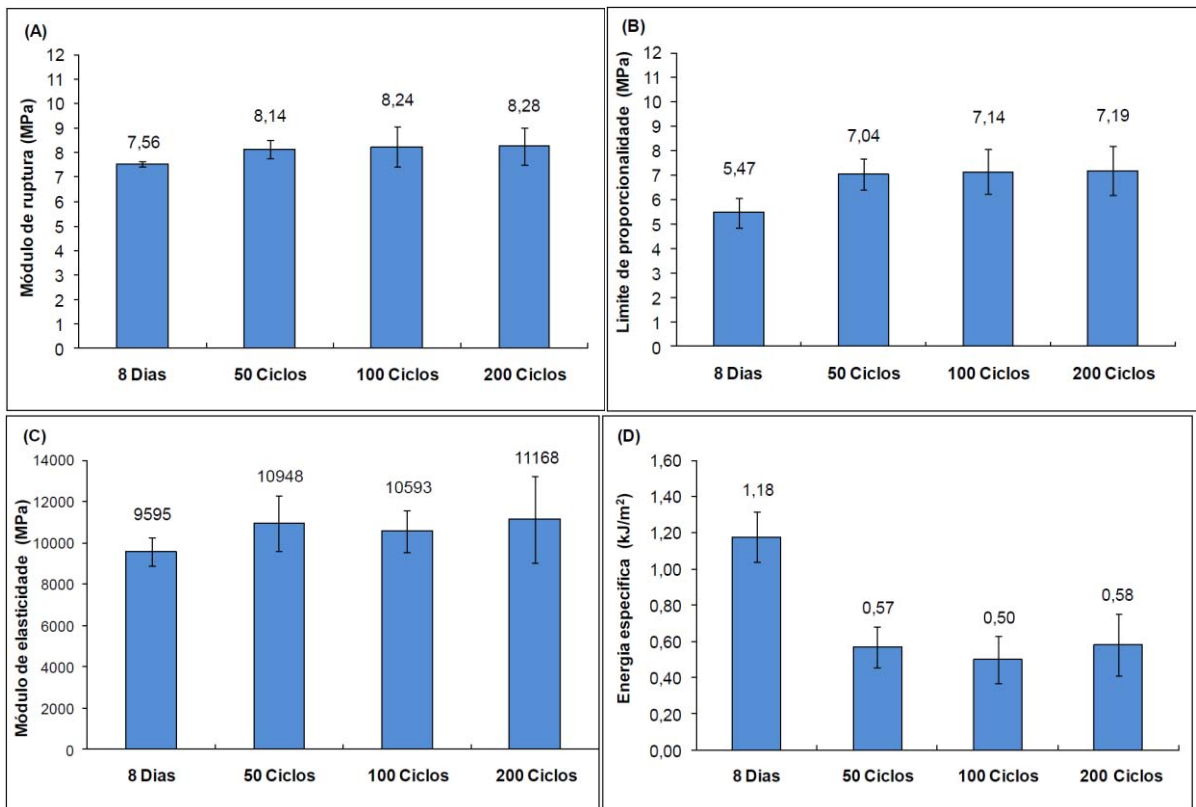


Figura 23 - Resultados de módulo de ruptura (A), limite de proporcionalidade (B), módulo de elasticidade (C) e energia específica (D) de compósitos reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu e metacaulim aos oito dias de idade e após 50, 100 e 200 ciclos de envelhecimento.

Com o aumento dos ciclos de envelhecimento houve tendência de aumento no módulo de ruptura, limite de proporcionalidade e módulo de elasticidade dos compósitos, o que indica melhoria na matriz e na interface fibra-matriz. Este comportamento indica que a aderência entre fibra e matriz foi melhorada após o envelhecimento acelerado, resultado da re-precipitação de produtos de hidratação do cimento dentro e ao redor das fibras e consequente preenchimento dos poros na interface fibra-matriz (SAVASTANO Jr, 1992; DIAS, 2005).

O fenômeno de reprecipitação dos produtos de hidratação para os poros da matriz e da interface afeta as características físicas e, em consequência disso, as propriedades mecânicas. Com a diminuição da porosidade, ocorre aumento da massa específica, acarretando melhorias nas características mecânicas de MOR, LOP e MOE.

A EE dos compósitos diminuiu drasticamente até os 50 ciclos de envelhecimento acelerado, o que se deve basicamente à degradação das fibras de celulose e melhor aderência das fibras com a matriz.

Após os 100 ciclos, houve uma tendência de aumento nas propriedades mecânicas. Mohr et al. (2005) mostraram que a degradação das propriedades mecânicas não ocorre linearmente com o aumento do número de ciclos de envelhecimento. A maioria das perdas em resistência mecânica e em energia específica dos compósitos ocorre nos primeiros ciclos de envelhecimento.

A Figura 24 mostra as curvas tensão x deformação dos compósitos aos oito dias e submetidos a envelhecimento acelerado. É nítida a queda da energia específica do compósito após os ciclos de envelhecimento acelerado, comparada com a mesma propriedade aos oito dias.

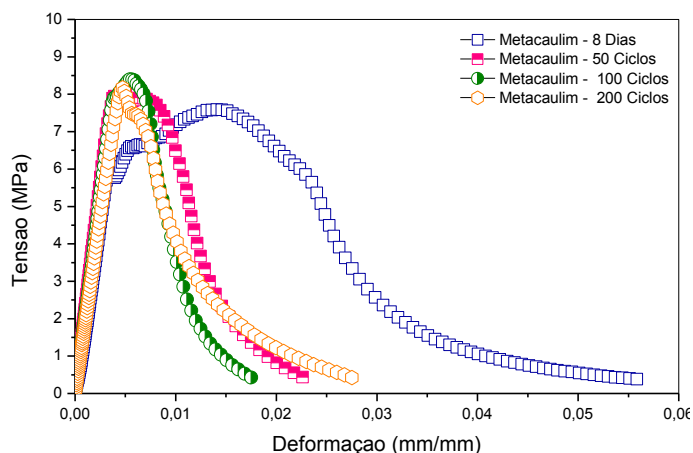


Figura 24 – Curvas tensão x deformação representativas dos compósitos reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu aos oito dias de idade e envelhecidos após 50, 100 e 200 ciclos de imersão e secagem.

A Figura 25 apresenta os resultados mecânicos comparativos de matrizes com substituição parcial do cimento por calcário e por metacaulim reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu aos oito dias de idade e após 100 ciclos de envelhecimento.

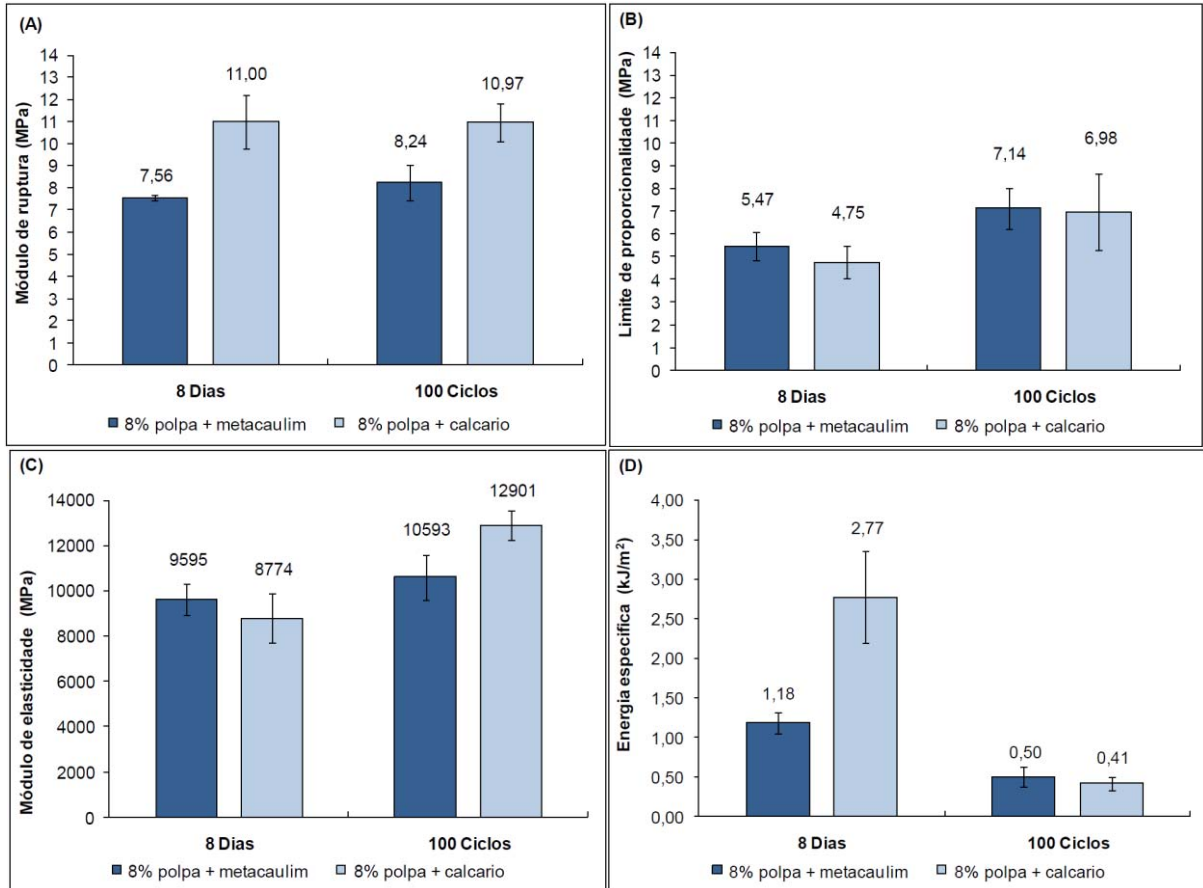


Figura 25 - Resultados de módulo de ruptura (A), limite de proporcionalidade (B), módulo de elasticidade (C) e energia específica (D) de compósitos com substituição parcial do cimento por metacaulim e calcário e reforçados com 8% de polpa organossolve de bambu aos oito dias de idade e após 100 ciclos de envelhecimento.

Como nos resultados físicos, o comportamento mecânico da matriz com substituição parcial do cimento por calcário seguiu a mesma tendência da matriz com metacaulim. Com o envelhecimento acelerado, houve tendência de aumento no LOP e MOE. Os compósitos com calcário não apresentaram diferenças significativas no MOR antes e após o envelhecimento. Os compósitos com metacaulim apresentaram uma tendência de aumento no MOR após os 100 ciclos de envelhecimento. Para energia específica, a queda ao envelhecimento foi mais brusca nos compósitos com calcário do que com metacaulim.

Os maiores valores de LOP e MOR dos compósitos com calcário também podem ser atribuídos à aderência entre fibra e matriz que foi melhorada após o envelhecimento acelerado, em consequência da reprecipitação de produtos de hidratação do cimento ao redor das fibras e preenchimento dos poros na interface fibra-matriz.

De forma geral, os compósitos com calcário apresentaram melhor comportamento mecânico do que aqueles com metacaulim, o que pode ser atribuído às características físicas de menor porosidade, absorção de água e maior massa específica dos compósitos com calcário. No entanto, esperava-se que os compósitos com metacaulim tivessem um melhor desempenho mecânico do que os compósitos com calcário, uma vez que o metacaulim é um material pozolânico.

A atividade pozolânica do metacaulim (Item 4.6.1) é observada pela sua amorficidade ilustrada no difratograma de raios X na Figura 11. A Figura 12 faz um comparativo entre a condutividade elétrica do metacaulim com a cinza da folha de bambu, que é um material de alta atividade pozolânica (COCIÑA et al., 2011). O comparativo não mostrou grandes diferenças entre os dois materiais. Logo, a amorficidade e a condutividade elétrica comprovam que o metacaulim utilizado neste trabalho possuía atividade pozolânica.

Segundo Baronio e Binda (1997), o aumento na resistência de materiais contendo produto natural de substituição do cimento deve ser associado a uma ação física que produz um arranjo mais eficiente na interface, densificando esta zona e aumentando a resistência mecânica. Entretanto, o inesperado comportamento mecânico de menor MOR dos compósitos com metacaulim em comparação ao calcário, pode ser atribuído a má dispersão das partículas de metacaulim durante o processo de produção do fibrocimento.

A Figura 26 mostra as curvas tensão x deformação, comparativas para os compósitos com calcário e metacaulim aos oito dias e submetidos a 100 ciclos de envelhecimento acelerado. A Figura mostra o melhor comportamento durante a fratura do compósito com calcário aos oito dias em comparação aos ciclos de envelhecimento e ao compósito com metacaulim.

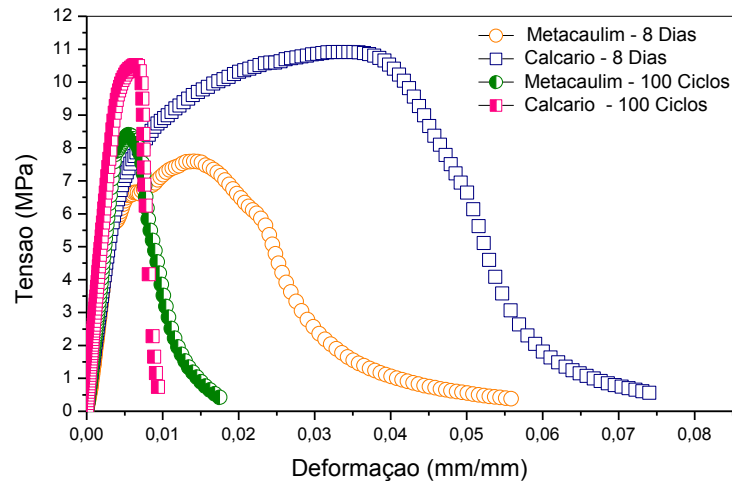


Figura 26 – Curvas tensão x deformação representativas dos compósitos reforçados com 8% de polpa de bambu e calcário comparativas ao metacaulim aos oito dias de idade e após 100 ciclos de imersão e secagem.

5.5.2.3 Análise por difração de raios X

Utilizando-se da técnica de difração de raios X foi possível a identificação das fases cristalinas dos produtos de interesse (hidróxido de cálcio) para análise das propriedades físicas e mecânicas dos compósitos antes e após serem submetidos a ciclos de envelhecimento acelerado. Foram obtidos difratogramas (Figura 27) para os compósitos com calcário aos oito dias e 100 ciclos de envelhecimento e com metacaulim aos oito dias, 100 e 200 ciclos. Através do comparativo entre fichas cristalográficas de referência de materiais puros com o difratograma obtido pelo material analisado, pode-se acompanhar a existência e a evolução dos produtos hidratados dos componentes da matriz.

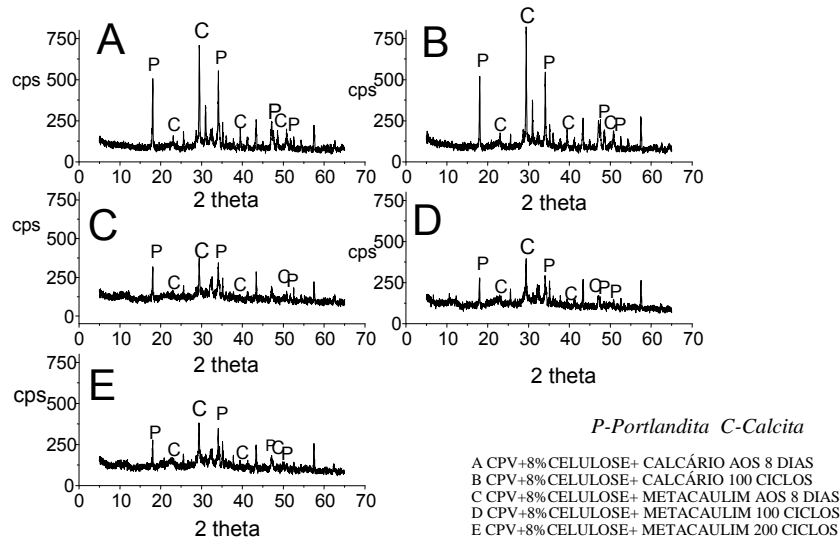


Figura 27 – Difratomogramas de raios X para compósitos com calcário e metacaulim aos oito dias de idade e após envelhecimento acelerado.

Segundo Lea (1970), os principais picos para o ângulo 2θ no difratograma são os ângulos 34,089 (maior intensidade), 18,089, 47,124 e 50,795, referentes a portlandita (hidróxido de cálcio). Em materiais cimentícios com pozolana parte ou todo o hidróxido de cálcio é consumido por reações com a pozolana, o que normalmente provoca uma redução na intensidade dos picos correspondentes. A variação da intensidade dos picos no DRX está relacionada com a quantidade do hidróxido de cálcio.

A Tabela 14 apresenta as intensidades em contagens por segundo para os principais ângulos 2θ referentes a portlandita (hidróxido de cálcio) e a calcita, dos compósitos com metacaulim e calcário, aos oito dias de idade e após ciclos de envelhecimento acelerado.

Tabela 14 – Intensidade dos picos referentes aos principais ângulos 2θ para compósitos com metacaulim e calcário aos oito dias de idade e após 100 e 200 ciclos de envelhecimento.

Ângulo de Bragg (2θ)	Metacaulim			Calcário	
	8 dias	100 ciclos	200 ciclos	8 dias	100 ciclos
Portlandita (Hidróxido de cálcio)					
34,089	310	276	346	486	464
18,089	318	220	232	506	460
47,124	192	160	170	232	242
50,795	152	148	130	162	186

Em geral, o consumo de hidróxido de cálcio pode ser observado pela redução da intensidade dos picos nos difratogramas de raios X, quando comparados os compósitos aos oito dias e após os ciclos de envelhecimento, tanto nos compósitos com calcário como metacaulim.

A utilização de metacaulim como material pozolânico foi efetiva no consumo de hidróxido de cálcio formado na hidratação do cimento, com a redução dos picos da portlandita (hidróxido de cálcio) ao longo dos ciclos de imersão e secagem. Nos compósitos com calcário não houve consumo de hidróxido de cálcio, justificado pelos maiores picos e maiores intensidades, em comparação ao metacaulim.

Os picos de calcita são referentes ao filler calcário para as amostras com substituição parcial do cimento por calcário, neste caso, em maior quantidade, comprovada pela maior intensidade do pico e nos compósitos com metacaulim os picos podem ser justificados pelo material carbonático presente na composição química do cimento Portland.

5.5.2.4 Análise termogravimétrica

A análise térmica para os compósitos com metacaulim foi realizada para as idades de 8 dias e após 100 e 200 ciclos de imersão e secagem e para os compósitos com calcário, aos 8 dias e 100 ciclos, com o objetivo de acompanhar o desenvolvimento dos produtos da hidratação, incluindo a reação pozolânica, no caso do metacaulim.

Os produtos hidratados presentes na matriz perdem a água quimicamente combinada em picos característicos, que podem ocorrer nas faixas de temperatura: silicato de cálcio hidratado, etringita e aluminato de cálcio hidratado – 100-300°C e hidróxido de cálcio – 425-550°C (TAYLOR, 1997), que variaram de acordo com cada curva DTA analisada, e que compreendeu o início e fim da perda de massa. Para cada condição a Figura 28 apresenta uma curva característica para análise da perda de massa.

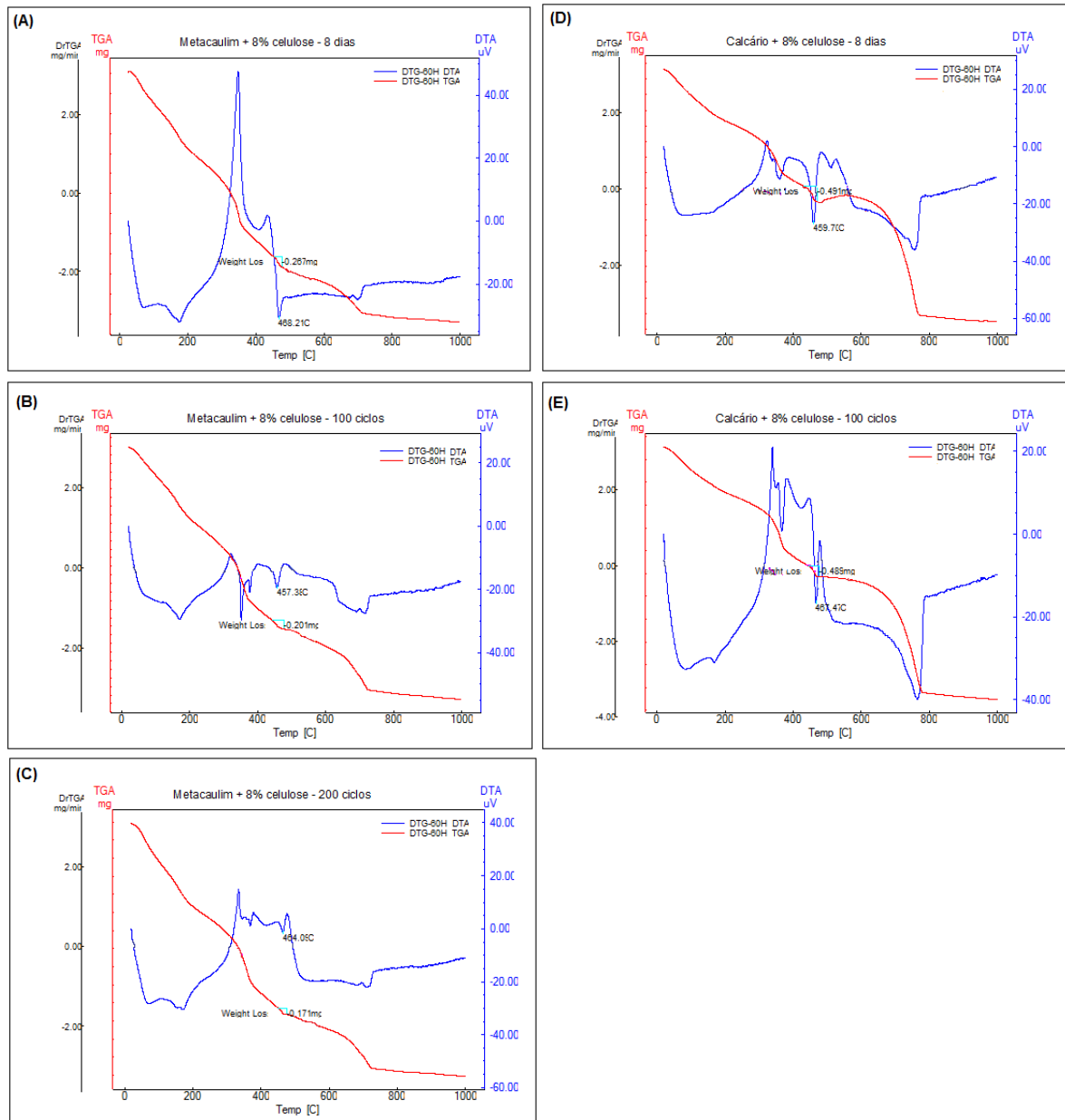


Figura 28 – Curvas DTA/TG para compósitos com metacaulim aos oito dias de idade (A), 100 ciclos (B) e 200 ciclos (C) e com calcário aos oito dias de idade (D) e após 100 ciclos (E) de imersão e secagem.

A Tabela 15 resume os resultados das curvas DTA para os compósitos com metacaulim aos oito dias, 100 e 200 ciclos e com calcário aos oito dias e 100 ciclos. Como mostrado na análise de DRX, o consumo de portlandita (hidróxido de cálcio) foi maior para os compósitos com metacaulim, uma vez que os picos para calcário foram maiores e com a análise térmica é possível constatar a maior perda de massa nesses compósitos. A menor perda de massa nos compósitos com metacaulim provavelmente é pela maior atividade pozolânica e, em consequência disso, maior consumo do hidróxido de cálcio (VEDALAKSHMI et al., 2003).

Para as duas substituições, metacaulim e calcário, houve tendência de aumento na perda de massa no trecho referente ao hidróxido de cálcio com o aumento dos ciclos de imersão e secagem.

Tabela 15 – Perda de massa referente ao hidróxido de cálcio para compósitos com metacaulim e calcário aos oito dias de idade e após ciclos de imersão e secagem.

Fase	Faixa de temperatura (°C)	Temperatura (°C)	Met. 8 dias (%)	Met. 100 ciclos (%)	Met. 200 ciclos (%)	Calc. 8 dias (%)	Calc. 100 ciclos (%)
Hidróxido de cálcio	425 - 550	457,4 – 468,2	3,92	3,53	2,65	7,98	6,0

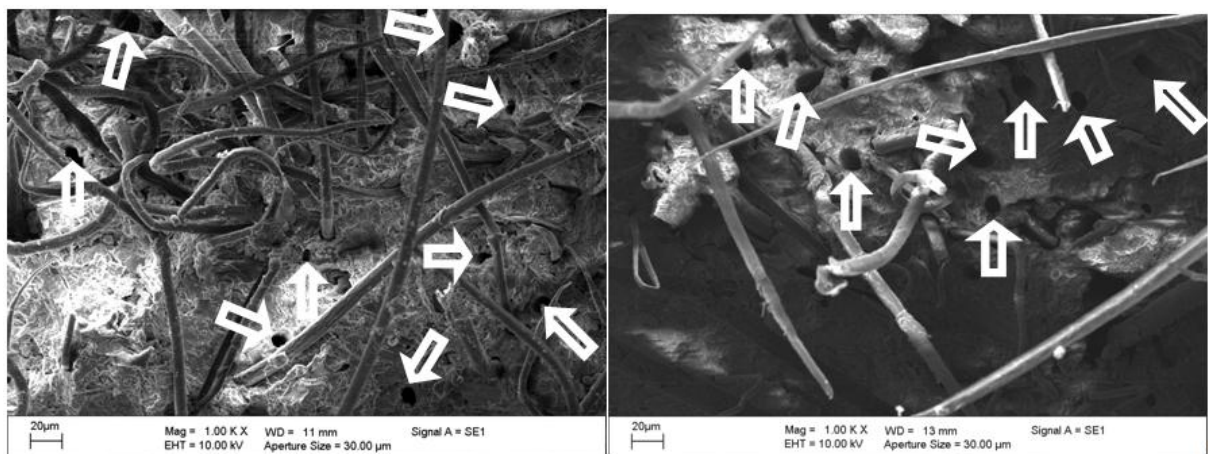
A tendência de aumento da perda de massa de hidróxido de cálcio com o aumento dos ciclos de imersão e secagem pode ser atribuída ao consumo do hidróxido de cálcio formado durante o processo de hidratação do cimento (VEDALAKSHMI et al., 2003).

Os picos nas regiões que abrangem a faixa de temperatura de 100-150°C representam a desidratação da fibra de celulose. Um segundo evento ocorre para picos nas temperaturas entre 340°C e 360°C caracterizando a decomposição de ligações glicosídicas (DAUDE et al., 1996). A presença de polpa celulósica é justificada pelo tipo de preparo das amostras para a análise, que consistiu na moagem do compósito seguido de passagem do material em peneira com abertura de 0,045 mm. A passagem de fibras pelos orifícios da peneira foi comprovada pela verificação do pó utilizando-se de microscopia ótica.

5.5.2.5 Análise da microestrutura dos compósitos

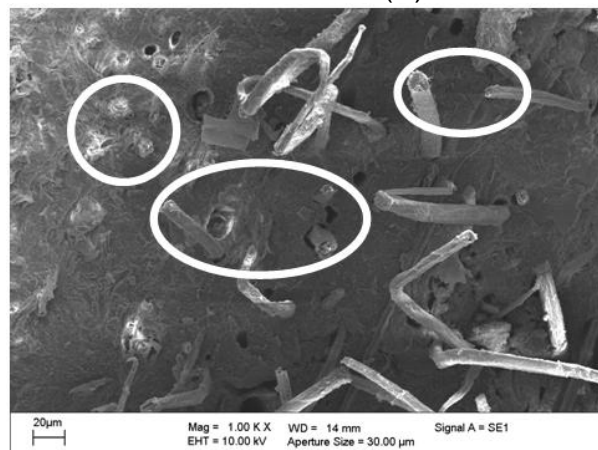
Foram feitas as análises no MEV para amostras em superfície fraturada de compósitos com substituição parcial do cimento por metacaulim aos oito dias de idade e após 100 e 200 ciclos de imersão e secagem e com substituição por calcário aos oito dias e 100 ciclos. As micrografias estão apresentadas na Figura 29 para metacaulim e na Figura 30 para calcário.

As micrografias apresentadas na Figura 29 demonstram maior ocorrência de arrancamento nos compósitos aos oito dias e após 100 ciclos de envelhecimento. A micrografia referente aos 200 ciclos de envelhecimento apresentam maior ocorrência de fratura das fibras. As marcações em vermelho mostram os orifícios de arrancamento e fibras fraturadas. A baixa aderência das fibras no compósito aos oito dias pode ser associada à maior energia específica e à maior porosidade aparente, dado que a energia consumida no arrancamento das fibras é superior à energia consumida na ruptura. Esse fator é o principal responsável pelo aumento da energia específica dos compósitos(COUTTS; WARDEN, 1990).



(A) metacaulim aos 8 dias

(B) metacaulim após 100 ciclos



(C) metacaulim após 200 ciclos

Figura 29 – Superfícies fraturadas com indicações de arrancamento (↑) e fratura (○) de fibras em compósitos cimentícios com polpa organossolve de bambu e metacaulim aos oito dias de idade (A), e após 100 (B) e 200 ciclos de envelhecimento acelerado (C).

Segundo Bentur e Akers (1989), a microestrutura da matriz pode também variar com a porosidade. Uma microestrutura mais aberta pode levar a uma falha por

arrancamento da fibra, enquanto uma microestrutura mais densa pode levar a fratura da fibra, comprovando a melhor aderência das fibras pela menor porosidade dos compósitos após 200 ciclos de envelhecimento.

Segundo Tonoli (2009), a adesão das fibras tende a ser melhorada também após o envelhecimento, devido à re-precipitação dos produtos de hidratação ao redor das fibras. Quando as fibras estão mais aderidas ao cimento, ocorre a ruptura das fibras e os compósitos de fibrocimento absorvem menos energia da fricção entre fibra e cimento.

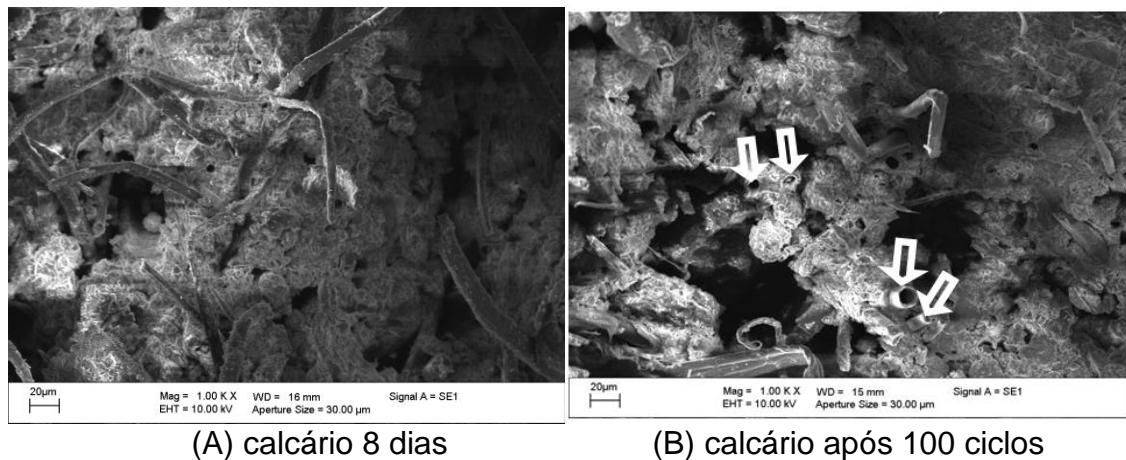


Figura 30 - Superfícies fraturadas de compósitos cimentícios com polpa organossolve de bambu e calcário aos oito dias de idade (A), e após 100 ciclos de envelhecimento acelerado (B).

As micrografias apresentadas na Figura 30 demonstram maior aderência fibra-matriz nos compósitos após 100 ciclos de envelhecimento, comprovada pela maior ocorrência de fibras fraturadas. O comportamento frente ao envelhecimento acelerado foi semelhante aos compósitos com metacaulim, uma vez que, neste caso também apresentou tendência de diminuição da porosidade associada à reprecipitação dos produtos de hidratação do cimento nos poros ao redor das fibras. A energia específica reduziu com os ciclos de imersão e secagem, uma vez que a energia consumida na fratura da fibra é mínima, comparada com a expendida no arrancamento.

As setas vermelhas na Figura 30 indicam os lumens das fibras, mostrando que não houve preenchimento do interior das fibras com os produtos da hidratação do cimento, e indicando que não houve mineralização das fibras. Este fato é considerado benéfico, visto que a mineralização das fibras compromete o desempenho mecânico do compósito, justificado pelos maiores resultados de MOE e LOP.

6 CONCLUSÕES

6.1 POLPAÇÃO ORGANOSSOLVE DE BAMBU

A partir da avaliação feita após a polpação, pode-se afirmar que há diminuição no rendimento em polpa com o aumento da temperatura e do tempo de polpação, uma vez que a remoção da lignina ocorre de forma mais eficaz na combinação de alta temperatura com o aumento do tempo de cozimento.

As quantidades de lignina, hemicelulose e extrativos são decrescentes com o aumento do tempo de polpação de bambu e os teores de holocelulose e α -celulose são crescentes, confirmando a maior solubilização da lignina com o tempo de reação. O processo organossolve para polpação de bambu é eficaz, uma vez que os valores de rendimento e o número Kappa estão dentro da média encontrada nos processos convencionais. O tempo de 1 h é insuficiente para dissolução da lignina e em 3 h ocorre a queda no índice de tração das fibras, devido à degradação significativa da cadeia de carboidratos da celulose, diminuição nas dimensões das fibras, deformações nas fibras, aumento na quantidade de finos. Logo, considera-se inviável o cozimento em tempo superior a 2 h para temperaturas iguais ou superiores a 190°C.

6.2 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM POLPA ORGANOSSOLVE DA BAMBU

O teor 8% de polpa organossolve de bambu proporciona ao compósito cimentício melhor comportamento à ruptura e o melhor comportamento da matriz antes da fissura é atribuído ao maior valor do limite de proporcionalidade. Na condição pós-fissurada, a absorção de energia apresenta melhor desempenho em compósitos reforçados com os teores de 10 e 12%, no entanto, para estes altos teores há dificuldade de dispersão das fibras na matriz durante a produção do compósito.

Com o aumento dos ciclos de envelhecimento há queda expressiva na absorção de água e porosidade dos compósitos e uma tendência de aumento na massa

específica aparente. Esse comportamento pode ser atribuído ao preenchimento dos vazios da matriz e da interface fibra-matriz por produtos da hidratação tanto do cimento como do metacaulim, que são os responsáveis pela diminuição da porosidade, e em consequência, a menor absorção de água e densificação da matriz.

O aumento no número de ciclos de envelhecimento também proporciona tendência de aumento no módulo de ruptura, limite de proporcionalidade e módulo de elasticidade dos compósitos, o que indica melhoria na matriz. Este comportamento indica que a aderência entre fibra e matriz pode ser melhorada após o envelhecimento acelerado, resultado da re-precipitação de produtos de hidratação do cimento dentro e ao redor das fibras e consequente preenchimento dos poros na interface entre a fibra e a matriz.

Com o aumento dos ciclos de imersão e secagem também pode ocorrer redução da energia específica (tenacidade), uma vez que a energia consumida na fratura da fibra é mínima, comparada com a expendida no arrancamento.

Observados os parâmetros de polpação organossolve adotados para o bambu, e o comportamento dos compósitos reforçados com essa polpa considera-se viável sua aplicação para reforço de matrizes inorgânicas a base de cimento Portland.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGOPYAN, V. **Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: o uso das fibras vegetais**. 1991. 204 f. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1991.

AGOPYAN, V.; SAVASTANO Jr, H.; JOHN, V.M.; CINCOTTO, M.A. Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: an overview. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p.527-536, 2005.

ALMEIDA, A. E. F. S. **Estudo da influência das adições de sílica ativa e copolímero estireno acrílico nas propriedades de argamassas para o assentamento de porcelanato**. 2005. 223 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

ALMEIDA, F. S. **Influência da carga alcalina para processos de polpação Lo-Solids para madeira de eucalipto**. 2003. 133 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. ABCP – 1974. Normas de Ensaio. **M – 14 – 74**. São Paulo, 1974.

ASTM. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C 948-81**: Dry and wet bulk density, water absorption and apparent porosity of thin sections of glass-fiber-reinforced concrete, test for - Annual Book of ASTM Standards Philadelphia, 1982.

AZIZ, S.; SARKANEN, K. Organosolv pulping – a review. **Tappi Journal**, v. 72, n. 38, p. 169-175, 1989.

AZZINI, A.; ARRUDA, M. C. Q.; CIARAMELLO, D.; SALGADO, A. L. B.; TOMAZELLO FILHO, M. Produção conjunta de fibras celulósicas e etanol a partir do bambu. **Bragantia**, v. 46, n. 1, p. 17-25, 1987.

AZZINI, A.; BORGES, J. M. M. G.; CIARAMELLO, D.; SALGADO, A. L. B. Avaliação quantitativa da massa fibrosa e vazios em colmos de bambu. **Bragantia**, v. 49, n. 1, p. 141-146, 1990.

AZZINI, A.; CIARAMELLO, D.; SALGADO, A. L. B.; FILHO, M. T. Densidade básica do colmo e fibras celulósicas em progênies de *Bambusa tuldoides* Munro. IV Tecnologia de fibras. **Bragantia**, v. 47, n. 2, p.239-246, 1988.

AZZINI, A.; GONDIM-TOMAZ, R. M. A. Extração de amido em cavacos de bambu tratados com solução diluída de hidróxido de sódio. **Bragantia**, v. 55, n. 2, p. 215-219, 1996.

AZZINI, A.; SALGADO, A.L.B. Possibilidades agrícolas e industriais do bambu. **O Agrônomo**, v. 33, p. 61-80, 1981.

BALOGH, D. T.; CURVELO, A. A. S.; DE GROOTE, A. M. C. Solvent Effects on Organosolv Lignin from *Pinus caribaea*. **Holzforschung**, v. 46, p. 4, 1992.

BARONIO, G.; BINDA, L. Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. **Construction and Building Materials**, v.11, n.1, p.41-46, 1997.

BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. **Química da madeira**. Piracicaba, SP, ESALQ, 1985. 125p.

BARRICHELO, L. E. G.; FOELKEL, C. E. B. Deslignificação alcalina rápida para produção de celulose química de *Bambusa vulgaris*. **IPEF**, n. 11, p.83-90, 1975.

BASSA, A. G. M. C. **Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids®**. 2006. 169 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

BENAR, P. **Polpação acetosolv de bagaço de cana e madeira de eucalipto**. 1992. 71 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.

BENTUR, A.; AKERS, S. A. S. The microstructure and ageing of cellulose fibre reinforced cement composites cured in a normal environment. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v.11, n.2, p.99-109, 1989.

BERALDO, A. L.; AZZINI, A.; **Bambu características e aplicações**. Editora Agropecuária Ltda., Guaíba, Rio Grande do Sul. 2004.

BERGGREN, R. **Cellulose degradation in pulp fibers studied as changes in molar mass distributions**. 2003. 183 f. Doctoral thesis (Department of Fibre and Polymer Technology) - Royal Institute of Technology, Stockholm, 2003.

BERNARDI, S. T. **Avaliação do comportamento de materiais compósitos de matrizes cimentícias reforçadas com fibra de aramida Kevlar**. 2003. 164 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

BLEDZKI, J; GASSAN, J. Composites reinforced with cellulose based fibres. **Polymer Science**, v. 24, p. 221-274, 1999.

BRAATEN, K. R.; MOLTEBERG, D. A mathematical method for determining fiber wall thickness and fiber width. **Tappi Journal**, v. 3, n. 2, p. 9-12, 2004.

BRITO, J. O.; TOMAZELLO, F. M.; SALGADO, A. L. B. Produção e caracterização do carvão vegetal de espécies e variedades de bambu. **IPEF**, p. 13-17, Piracicaba, 1987.

BROWNING, B. L. **Methods of Wood Chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967. 439p.

CABRERA, J. G.; LYNSDALE, C. J. The effect of superplasticisers on the hydration of normal Portland cement. **L'Industria Italiana del Cimento**, v. 7-8, p. 532-541, 1996.

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC Editora S.A. New York, EUA, 2000.

CAPEK-MÉNARD, E.; JOLLIEZ, P.; CHONET, E.; WAYMAN, M.; DOAN, K. Pretreatment of waste paper for increased ethanol yields. **Biotechnology Letters**, v.14, p.985-988, 1992.

CARASCHI, J. C.; CAMPANA FILHO, S. P.; CURVELO, A. A. S. Preparação e caracterização de polpas para dissolução obtidas a partir de bagaço de cana-de-açúcar. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Jul-Set, p. 24-29. 1996.

CARDOSO, V. C.; FRIZZO, S. M. B.; ROSA, C. A. B.; FOELKEL, C. E. B.; ASSIS, T. F. Otimização das condições do cozimento Kraft de *Eucalyptus globulus* em função do teor de lignina na madeira. In: CONGRESSO E EXPOSIÇÃO ANUAL DE

CELULOSE E PAPEL, ABTCP, 2002, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: ABTCP, p. 1-19, 2002.

CHUM, H. L.; BLACK, S. K.; JOHNSON, D. K.; SARKANEN, K. V.; ROBERT, D. Organosolv pretreatment for enzymatic hydrolysis of poplars: Isolation and quantitative structural studies of lignins. **Clean Products and Processes**, v. 1, n. 6, p.187-198, 1999.

CIARAMELLO, D. Bambu como matéria prima para papel. Estudo de processos de cozimento em material de *Bambusa tuldoides* Munro. **Bragantia**, v. 29, p.11-22, 1970.

CLARK, T. A.; MACKIE, K. L.; DARE, P. H.; McDONALD, A. G. Steam explosion of the softwood *Pinus radiata* with sulphur dioxide addition, II characterization. **Journal of Wood Chemistry and Technology**, v. 9, p.135-166, 1989.

CNBRC – CHINA NATIONAL BAMBOO RESEARCH CENTER. **Cultivation e Integrated utilization on bamboo in China**. CBRC, Hangzhou, China, 2001.

COCIÑA, E. V; MORELES, E. V; SANTOS, S. F.; SAVASTANO Jr, H; FRÍAS, M. Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. **Cement & Concrete Composites**, v. 33, p. 68-73, 2011.

COLEMAN, N. J.; PAGE, C. L. Aspects of the pore solution chemistry of hydrated cement pastes containing MK: lime hydration. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 27, n. 1, p. 147-154, 1997.

COLLI, A., XAVIER, L. M., NASCIMENTO, A.M., DIAS, L.A. Construção civil de baixo custo e ambientalmente viável com *Bambusa tuldoides*, In: VIII Congresso Brasileiro de Defesa do Meio Ambiente, 2003, Clube de Engenharia, Rio de Janeiro, 2003.

COUTTS, R. S. P. Autoclaved beaten wood fibre-reinforced cement composites. **Composites**, v. 15, n. 2, p. 139-143, 1984.

COUTTS, R. S. P. Wastepaper fibres in cement products. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v.11, n.3, p.143-147, 1989.

COUTTS, R. S. P.; NI, Y. Autoclaved bamboo pulp fibre reinforced cement. **Cement & Concrete Composites**, v. 17, p. 99-106, 1995.

COUTTS, R. S. P.; WARDEN, P. G. Sisal pulp reinforced cement mortar. **Cement & Concrete Composites**, v. 14, n. 1, p. 17-21, 1992.

COUTTS, R. S. P.; WARDEN, P. G. Effect of Compaction on the Properties of Air-Cured Wood Fibre Reinforced Cement. **Cement and Concrete Research**, v.12, p. 151-156, 1990.

CRUZ, M. L. S. **Caracterização física e mecânica de colmos inteiros do bambu da espécie *Phyllostachys aurea*: comportamento à flambagem**. 2002. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2002.

CURVELO, A. A. S.; ALABURDA, J.; BOTARO, V. R.; LECHAT, J. R.; DE GROOTE, R. A. M. C. **Tappi Journal**, v. 73, n. 11, p. 217, 1990.

DAHLMANN, G.; SCHROETER, C. The Organocell process. Pulping with the environment in mind. **Tappi Journal**, v.73, n.4, p. 237-240, 1990.

D'ALMEIDA, M. L. O.; PHILIPP, P. (org) Caracterização química e físico-química de materiais lignocelulósicos. In: _____. **Celulose e papel** - Tecnologia de fabricação de pasta celulósica, Senai - IPT, v.1, 2ª ed., São Paulo, p.107-127, 1988.

DAUDE, G.; LASNIER, J. M.; GUILLABERT, B.; FILLIATRE, C.; SABOURAUD, A.; GUILHEMAT, R. Extraction and identification of organic fibres from fibre-reinforced cement composites without asbestos. **Cement and Concrete Research**, v.26, p. 791-798, 1996.

DE GROOT, B., VAN DAM, J. E. G., VAN 'T RIET, K. Alkaline pulping of hemp woody core: kinetic modeling of lignin, xylan and cellulose extraction and degradation. **Holzforschung**, v. 49, n. 4, p. 332–342. 1995.

DELVASTO, S.; BOTACHE, C. A.; ALBÁN, F.; GUTIÉREZ, R. M. ; PERDOMO, F.; SEGOVIA, F.; AMIGÓ, V. Effect of fique fiber surface chemical treatments on the physical and mechanical properties of the fiber subjected to aggressive mediums. In: Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais: Habitações e Infra-Estrutura de Interesse Social – Brasil NOCMAT 2004. **Anais eletrônicos...** São Paulo, Brasil, 2004.

DEMUNER, B. J.; GOMIDE, J. L.; CLAUDIO-DA-SILVA, J. E. Polpação etanol/soda de madeira de eucalipto. In: Congresso Anual da ABTCP: São Paulo, 1986. **Anais...** São Paulo: ABTCP, p.145-160, 1986.

DIAS, C. M. R. **Efeitos do envelhecimento na microestrutura e no comportamento mecânico dos fibrocimentos**. 2005. 125 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

DOS ANJOS, M. A. S.; GHAVAMI, KHOSROW; BARBOSA, N. P. Compósitos à base de cimento reforçados com polpa celulósica de bambu. Parte I: Determinação do teor de reforço ótimo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 7, n. 2, p. 339-345, 2003.

EUROPEAN STANDARD. **EN 494**: fibre-cement profiled sheets and fittings for roofing – products specification and test methods. British Standards Institution, London, UK, 1994.

FAO. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **World bamboo resources**: a thematic study prepared in the framework of the Global Forest Resources Assessment. 2007. Rome.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter Publisher. New York, 1989. 613 p.

FERREIRA, G. C. S dos. **Vigas de concreto armadas com taliscas de bambu *Dendrocalamus giganteus***. 2007. 174 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

FOELKEL, C. As fibras dos eucaliptos e as qualidades requeridas na celulose Kraft para a fabricação de papel. Eucalyptus Online Book & Newsletter – Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel. **Artigo técnico**. 48 f. 2007. Disponível em: <www.abtcp.org.br>. Acesso em: jan. 2010.

FOELKEL, C. E. B.; MOURA, E.; MENOCELLI, S. Densidade básica: sua verdadeira utilidade como índice de qualidade da madeira de eucalipto para produção de celulose. **O Papel**, maio, p. 35 40, 1992.

FORDHAM, C. J.; SMALLEY, I. J. A simple thermogravimetric study of hydrated cement. **Cement and Concrete Research**, v. 15, p. 141-144, 1985.

FRIAS, M.; CABRERA, J. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 561-569, 2000.

GARROTE, G.; EUGENIO, M. E.; DIAZ, M. J.; ARIZA, J.; LOPEZ, F. Hydrothermal and pulp processing of Eucalyptus. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 1, p. 61-68, 2003.

GENOMICS: GTL Roadmap, U. S. Department of Energy Office of Science, August 2005. Disponível em < <http://genomicsgtl.energy.gov/roadmap/>>. Acesso em 28 out. 2010.

GHAVAMI, K.; MARINHO, A. B. Determinação das propriedades dos bambus das espécies: *Moso*, *Matake*, *Guadua angustifolia*, *Guadua tagoara* e *Dendrocalamus giganteus* para utilização na engenharia. RMNC-Bambu, Rio de Janeiro. 2001. 53 p.

GOMIDE, J. L. **Polpa de celulose**: química dos processos alcalinos de polpação. Viçosa: UFV, 1979. 50p.

GONÇALVES, A. R.; BENAR, P. Hydroxymethylation and oxidation of organosolv lignins and utilization of the products. **Bioresource Technology**, v.79, p.103-111, 2001.

GRAM, H. E. **Durability of natural fibres in concrete**. Stockholm, 255 p. 1983.

GROSSER, D.; LIESE, W. The anatomy of Asian bamboos, with special reference to their vascular bundles. **Wood Science Technology**, v. 5, p. 290 – 312, 1971.

GUIMARÃES, S. S. Vegetable fiber–cement composites. In: Second International RILEM Symposium on Vegetable Plants and their Fibres as Building Materials. **Proceedings...** London: Chapman and Hall. p. 98–107, 1990.

HARRISON, A. Repap produce high-quality Pulp al Nexcastle with Alcell Process. **Pulp and Paper**, v.65, n. 2, p. 116-119, 1991.

HAYGREEN, J. G.; BOWYER, J. L. Forest products and wood science. Press/Ames, Iowa, EUA. 1998.

HERNÁNDEZ, J. A. **Lignina organosolv de *Eucalyptus dunnii* maiden, alternativa para a síntese de adesivos de poliuretano para madeira**. 2007. 83 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

HILLIS, W. E. **Wood extractives and their significance to the pulp and paper industries**. New York: Academic, 1962.

HINDELEH, A. M.; JOHNSON, D. J. Crystallinity and crystallite size measurement in cellulose fibers: I Ramie and Fortisan. **Polymer**. v. 13, p. 423-430, 1972.

HORTAL, J. **Fibras papeleras**. UPC, Barcelona, Spain. 2007. 224p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 302: Pulps – Determination of Kappa number**. 2004.

_____. **ISO 624: Pulps - Determination of dichloromethane soluble matter**. 1974.

JARAMILLO, S. V. La *guadua* en los proyectos de inversion. In: Congreso Mundial de Bambú/Guadua. 1992. **Anais...** Pereira, Colombia, 1992.

JASTRZEBSKI, Z. D. **The Nature and Properties of Engineering Materials**. John Wiley & Sons, Inc, New York – EUA. 1987.

JOAQUIM, A. P.; TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; SAVASTANO Jr., H. Sisal organosolv pulp as reinforcement for cement based composites. **Materials Research**, v. 12, n. 3, p. 305-314, 2009.

JOHN, V. M.; AGOPYAN, V.; DEROLE, A. Durability of blast furnace-slag-based cement mortar reinforced with coir fibres . In: International Symposium on Vegetable Plants and their Fibres as Buildings Materials, 2, Salvador. **Proceedings...**London, Chapman and Hall, p.87-97. (Rilem Proceedings, 7), 1990.

KHEDARI, J.; CHAROEMVAI, S.; HIRUANLABH, J. New insulating particle boards from durian peel and coconut coir. **Building and Environment**, v. 38, p.435–441, 2003.

KIRCI, H.; BOSTANCI, S.; YANLINKILIN, M. K. A new modified pulping process alternative to sulfate method alkaline-sulfite-anthraquinone-ethanol ASAE). **Wood Science and Technology**, v. 28, n.2, p.89-99, 1994.

KLEINERT, T.; TAYENTHAL, K. **Process of decomposing vegetable fibrous matter for the purpose of the simultaneous recovery both of the cellulose and the incrusting ingredients**, Patent 1,856,567, (1932).

KLOCK, U.; MUNIZ, G. I. B.; HERNADEZ, J. A.; ANDRADE, A. S. **Química da Madeira**. 3. ed. Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005. 86 p.

KOKTA, B. V.; AHMED, A. Feasibility of explosion pulping of bagasse. **Cellulose Chemistry and Technology**, v.26, p.107-123, 1992.

LEA, F. M. **The Chemistry of Cement and Concrete**. 3 ed. Edward Arnold Ltd, London. 1970. 727p.

LEAL, A. F.; NASCIMENTO, J. W. B.; BARBOSA, N. P. Telhas longas à base de argamassa de cimento Portland reforçadas com fibras de sisal. In: Conferência Brasileira de Materiais e Tecnologias Não-Convencionais: Habitações e Infra-Estrutura de Interesse Social – Brasil NOCMAT 2004. **Anais eletrônicos...** São Paulo, Brasil, 2004.

LEE, A. W. C.; BAI, X.; PERALTA, P. N. Selected physical and mechanical properties of giant timber bamboo grown in South Carolina. **Forest Products Journal**. v. 44, n. 9, p. 40-46, 1994.

LEVLIN, J. E. General physical properties of paper and board. Fapet Oy, Jyväskylä, Finland. 1999, p. 136-161.

LEVLIN, J. E.; SÖDERHJEM, L. Pulp and paper testing. **Tappi Press**. v. 17, 288p, 1999. (Papermaking Science and Technology Series).

LI, X. B. **Physical, chemical and mechanical properties of bamboo and its utilization potential for fiberboard manufacturing**. 2004. 68 f. Tesis (Master of Science) – Agriculture and Mechanical College, Louisiana State University, Louisiana, 2004.

LI, X. B.; SHUPE, T. F.; PETER, G. F.; HSE, C. Y.; EBERHARDT, T. L. Chemical changes with maturation of the bamboo species *Phyllostachys Pubescens*. **Journal of Tropical Forest Science**, v. 19, n. 1, p. 6-12, 2007.

LIESE, W. **Bamboos**: Biology, silvics, properties, utilization. GTZ. 1985. 132p.

LIESE, W. The Anatomy of bamboo culms. INBAR – International Network for bamboo and rattan, China. 1998. p. 204.

LIMA, P. R. L. **Análise teórica e experimental de compósitos reforçados com fibras de sisal**. 2004. 263 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

LIMA, P. R. L.; TOLÊDO FILHO, R. D. Uso de metaculinita para incremento da durabilidade de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal. **Ambiente Construído**, v. 8, n. 4, p. 7-19, 2008.

LÓPEZ, O. H. **Bamboo the gift of the gods**. Bogotá – Colombia. 2003. 553p.

LORA, J. H.; GLASSER, W. G. Recent industrial applications of lignin: A sustainable alternative to nonrenewable materials. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 10, n. 12, p. 39-47, 2002.

MACFARLANE, D. R.; FORSYTH, M.; IZGORODINA, E. I.; ABBOTT, A. P.; ANNAT, G. FRASER, K. On the concept of iconicity in ionic liquids. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 11, p. 4962-4967, 2009.

MACHADO, F. J. J.; GOMIDE, J. L.; CAMPOS, W. O.; CAPITANI, L. R. Estudo comparativo das madeiras de *Eucalyptos torelliana* e *Eucalyptos grandis* para produção de polpa Kraft. **O Papel**. v. 48, n. 8, p. 56-60, 1987.

MACLEOD, J. M.; MCPHEE, F. J.; KINGSLAND, K. A.; TRISTRAM, R. W.; O'HAGAN, T. J.; KOWALSKA, R. E.; THOMAS, B. C. Pulp strength delivery along complete Kraft mill fiber lines. **Tappi Journal**. v. 78, n. 8, p. 153-160, 1995.

MASSAZZA, F. Pozzolanic Cements. **Cement & Concrete Composites**, v. 15. p. 185-214, 1993.

MATSUMOTO, T.; TATSUMI, D.; TAMAI, N.; TAKANI, T. Solution properties of cellulose from different biological origins in LiCl/DMAc. **Cellulose**, v. 8, n. 4, p.275 - 282, 2001.

MAZUMDAR, S. K. Composites Manufacturing: Materials, product, and process engineering. Boca Ratón - CRC Press LLC, EUA, 2001.

MOHR, B. J.; NANKO, H.; KURTIS, K. E. Durability of Kraft pulp fiber-cement composites to wet/dry cycling. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, n. 4, p. 435-448, 2005.

MOUNANGA, P.; BAROGHEL-BOUNY, V.; LOUKILI, A.; KHELIDJ, A. Autogenous deformations of cement pastes: Part I. Temperature effects at early age and micro macro correlations. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 110 - 122, 2006.

MURAKAMI, C. H. O bambu: matéria-prima do futuro. **Boletim Florestal**, São Paulo, v.1, n.6, p.5, 2007.

MYERLY, R.C.; NICHOLSON, M.D.; KATZEN, R.; TAYLOR, J.M. The forest refinery. **Chemistry Technology**, v. 11, n. 3, p. 186-192, 1981.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: PINI, 1997. 828 p.

OLLITRAULT-FISHER, R.; GAUTIER, C.; CLAMEN, G.; BOCH, P. Microstructural aspects in a polymer-modified cement. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 12, p. 1687-1693, 1998.

OLIVEIRA, J. A.; SANTORO, P. R. **Processamento da madeira**. Telêmaco Borba, ABTCP. 1999. 75 f. (Curso de Especialização em Celulose).

ORIOU, M.; PERA, J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 30 p. 209-216, 2000.

PASQUINI, D.; TEIXEIRA, E. M.; CURVELO, A. A. S.; BELGACEM, M. N.; DUFRESNE, A. Surface esterification of cellulose fibres: processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 1, p. 193-201, 2008.

PATURAU, J. M. **By products of the Cane Sugar Industry**. Amsterdam: Science Publishers B. V., 1989. v. 11, p. 36-41.

PAULI, G. **Upsizing**. L & PM e Fundação ZERI, São Paulo. 1998.

PENALBER, A. M. C. **Estudos tecnológicos da polpação de *Eucalyptus grandis*, pelo processo sulfito neutro, com e sem adição de antraquinona**. 1983. 114 f.

Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1983.

PEREDO, M. Aptitud pulpable de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus nitens* y *Eucalyptus regnans* cultivados en Chile. In: SILVOTECNA, 12., Concepción. **Anais...** Concepción, 1999. p.20.

PEREIRA, M. A. dos R. Bambu: Espécies, Características e Aplicações. Departamento de Engenharia Mecânica/Unesp. **Apostila**. Bauru. 2001, 56p.

PEREIRA, M. A. dos R.; BERALDO, A. L. **Bambu de corpo e alma**. Canal 6, Bauru, SP. 2008. 240p.

PILÓ-VELOSO, D.; NASCIMENTO, E. A.; MORAIS, S. A. L. Isolamento e análise estrutural de ligninas. **Química Nova**, v. 16, n. 5, p. 435-448, 1993.

PIMENTA, M. T. B. **Utilização de fluidos no estado sub/supercrítico na polpação de *Eucalyptus grandis* e *Pinus taeda***. 2005. 178 f. Tese (Doutorado em Ciências Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2005.

PINHO, M. R. R.; CAHEN, R. Polpação química. In: D'ALMEIDA, M. L. O.; PHILIPP, P. **Celulose e papel**: tecnologia de fabricação da pasta celulósica, IPT, São Paulo. 1981. p. 165-315.

RAMAKRISHNA, G.; SUNDARARAJAN, T. Impact strength of a few natural fibre reinforced cement mortar slabs: a comparative study. **Cement & Concrete Composites**, v. 27, p. 547-553, 2005.

RODRIGUES, C. S. **Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu**. 2004. 265 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2004.

ROWELL, R. M.; PETTERSEN, R.; HAN, J.S.; ROWELL, J. S.; TSHABALALA, M. A. **Cell Wall Chemistry**. Taylor & Francis Group. New York, 2005.

RUZENE, D. S. **Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar**. 2005. 132 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena. 2005.

RUZENE, D. S.; GONÇALVES, A. R. Effect of dose of xylanase on bleachability of sugarcane bagasse ethanol/water pulps. **Applied Biochemistry and Biotechnology**. v. 105, p. 769-774, 2003.

SABIR, B. B.; WILD, S.; BAI, J. Metakaolin and calcined clay as pozzolans for concrete: a review. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, p. 441-454, 2001.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 2008. 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília. 2008.

SANTOS, L. A. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica**. 2002. 247 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 2002.

SANTOS, R. S. **Influência da qualidade da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* e do processo Kraft de polpação na qualidade da polpa branqueada**. 2005. 160 f. Dissertação (Mestrado em recursos florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba. 2005.

SASTRY, C. B. Timber for the 21st Century. On line. Inbar, 1999. Disponível em: <www.inbar.org.cn/Timber.asp> Acesso em: janeiro de 2010.

SAVASTANO Jr, H. **Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: Reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo**. 2000. 144 f. Tese (Livre-Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

SAVASTANO Jr., H. **Zona de transição entre fibras e pasta de cimento Portland: caracterização e inter-relação com as propriedades mecânicas do compósito**. 1992. 249 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1992.

SAVASTANO Jr., H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 22, n. 5, p. 379-384, 2000.

SAVASTANO Jr., H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Performance of Low- Cost Vegetable Fibre-Cement Composites under Weathering. In: CIB World Building Congress. **Anais...** Wellington, New Zealand, 2001.

SCANDINAVIAN PULP - TEST STANDARDS. **SCAN-CM 15:88**: Viscosity in cupri-ethylenediamin (CED) solution. Scandinavian Pulp, Paper and Board testing committee, Stockholm. 1998.

SETH, R. S.; CHAN, B. K. Measuring fiber strength of papermaking pulps. **Tappi Journal**. v. 82, n. 11, p.115-120, 1999.

SHIMOYAMA, V. R. S. **Variações da densidade básica e características anatômicas e químicas da madeira em *Eucalyptus spp.*** 1990. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1990.

SILVA, A. C. **Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose.** 2002. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2002.

SILVA, R. V da. **Compósitos de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais.** 2003. 139 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2003.

SJÖSTRÖM, E. **Wood chemistry**: Fundamentals and applications. New York: Academic Press, 1981. 223p.

SMOOK, G.A. Handbook for Pulp and Paper Technologists. Joint textbook committee of the paper industry of the United States and Canada. 1994. 425p.

SOLENZAL, A. I. N.; PLANES, R. L. Hidrolisis y tratamientos químicos a los materiales celulósicos. **Científico-Técnica**, p. 30-32, 1987.

SOROUSHAN, P.; MARIKUNTE, S.; WON, J. Wood fiber reinforced cement composites under wetting–drying and freezing–thawing cycles. **Journal Material of Civil Engineering**, v. 6, n. 4, p.595–611, 1994.

SOROUSHIAN, P.; SHAH, Z.; WON, J.; HSU, J. Durability and moisture sensitivity of recycled wastepaper-fiber-cement composites. **Cement & Concrete Composites**. v.16, p. 115-128, 1994.

SOUZA, V. R. CARPIM, M. A.; BARRICHELO, L. E. G. Densidade básica entre procedências, classes de diâmetro e posições em árvores de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna*. **IPEF**, n.33, p.65, 1986.

SRIDACH, W. The environmentally benign pulping process of non-wood fibers. **Suranaree Journal of Science Technology**, v. 17, n. 2, p. 105-123, 2010.

STROMDAHL, K. **Water Sorption in Wood and Plant Fibres**. 2000.151f. Thesis (PhD in Structural Engineering and Materials) – Department of Structural Engineering and Materials, Technical University of Denmark, Copenhagen, 2000.

TAKAI, M.; SHIMIZU, Y.; TANNO, K.; HAYASHI, J. Cellulose. **Cellulose Chemistry Technology**. v. 19, p. 217, 1985.

TECHNICAL ASSOCIATION OF THE PULP AND PAPER INDUSTRY. TAPPI. **Tappi Useful method T 273 pm-95**: Wet zero-span tensile strength of pulp. Atlanta, GA, USA, 1995.

_____. **Tappi Useful method T 231 om-96**: Zero-span breaking strength of pulp (dry zero-span tensile). Atlanta, GA, USA, 1996.

_____. **Tappi Useful method T 9 m-54**: Holocellulose in Wood. Atlanta, GA, USA, 1954.

_____. **Tappi Useful method T 236 om-99**: Kappa number of pulp. Atlanta, GA, USA, 1999.

_____. **Tappi Useful method T 203 cm-99**: Alpha-, beta- and gamma-celulose in pulp. Atlanta, GA, USA, 1999.

_____. **Tappi Useful method T 211 om-02**: Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525⁰. Atlanta, GA, USA, 2002.

TAYLOR H. F. W. **Cement Chemistry**. 2 ed. Thomas Telford Publishing, London. 1997. 480 p.

TOLÊDO FILHO, R. D.; GHAVAMI, K.; ENGLAND, G. L.; SCRIVENER, K. Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability. **Cement & Concrete Composites**, v.25, p.185-196, 2003.

TOLÊDO FILHO, R. D.; SCRIVENER, K.; ENGLAND, G. L.; GHAVAMI, K. Durability of alkali sensitive sisal and coconut fibres in cement mortar composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 22, n. 2, p. 127-143, 2000.

TOMALANG, F. N.; LOPEZ A. R.; SEMARA, J. A.; CASIN, R. F.; ESPILOY, Z. B. Properties and utilization of Philippine erect bamboo. In: International Seminar on Bamboo Research in Asia held in Singapore. **Proceedings...** Singapore: International Development Research Center and the International Union of Forestry Research Organization. 1980.

TONOLI, G. H. D.; SANTOS, S. F.; JOAQUIM, A. P.; SAVASTANO JUNIOR, H. Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with lignocellulosic fibre. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 2, p. 193-201, 2010.

TONOLI, G. H. D.; FUENTE, E.; MONTE, C.; SAVASTANO Jr., H.; ROCCO LAHR, F. A.; BLANCO, A. Effect of fibre morphology on flocculation of fibre-cement suspensions. **Cement and Concrete Research**, v.39, p. 1017–1022, 2009.

TONOLI, G. H. D. **Fibras curtas de Eucalipto para novas tecnologias em fibrocimento**. 2009. 148 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. 2009.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review. **Construction and Building Materials**. v. 25, p. 575-581, 2011.

TREPANIER, R. J. Automatic fiber length and shape measurement by image analysis. **Tappi Journal**, v. 81, n. 6, p. 152-154, 1998.

VALENCIANO, M. D. C. M. **Durabilidade de compósitos cimentícios com materiais lignocelulósicos**. 2004. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

VALENTE, C. A.; SOUSA de, A. P. M.; FURTADO, F. P.; CARVALHO, A. P. Improvement program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: Technological component. **Appita Journal**, v. 45, n. 6, p. 403-407, 1992.

VAN DER LUGT, P.; JANSSEN, J. J. A.; VAN DER DOBBELSTEEN, A. A. J. F. An environmental, economic and practical assessment of bamboo as a building material for supporting structures. **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 648 – 656, 2006.

VASCONCELOS, R. L. D.; SILVA, C. J. A influência da densidade básica da madeira de híbridos de *Eucalyptus grandis* em suas características químicas e propriedades de polpação e do papel. In: Congresso Anual de ABTCP – Semana do Papel, 18., São Paulo, 1985. **Anais...** São Paulo: ABTCP, p. 31-55, 1985.

VEDALAKSHMI, R.; SUNDARA RAJ, A.; SRINIVASAN, S.; GANESH BABU, K. Quantification of hydrated cement products of blended cements in low and medium strength concrete using TG and DTA technique. **Thermochimica Acta**. v. 407, p. 49-60, 2003.

VENTORIM, G. **Processos de baixo impacto ambiental para o branqueamento de fibras secundárias**. 1998. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Engenharia Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1998.

VU, T. H. M., PAKKANEN, H.; ALEN, R. Delignification of bamboo (*Bambusa proceracher*). Part 1. Kraft pulping and the subsequent oxygen delignification to pulp with a low kappa number. **Industrial Crops and Products**. v.19, p.49 – 57, 2004.

ZERONIAN, S. H.; BUSCHLE-DILLER, G. Enhancing the reactivity and strength of cotton fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 45, n. 6, p. 967-979, 1992.

ZHANG, Y. H. P.; LYND, L. R. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulose systems. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 88, p.797 – 824, 2004.

ZHAO, X.; CHENG, K.; LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 82, p. 815-827, 2009.

ZYKWINSKA, A. W.; RALET, M. C. J.; GARNIER, C. D., THIBAUT, J. F. J. Evidence for vitro binding of pectin side chains to cellulose. **Plant Physiology and Biochemistry**, v. 139, p. 397 – 407, 2005.

YOUNG, J. Commercial Organocell Process come online at Kelhem Mill. **Pulp and Paper**, v.66, n.9, p.99-102, 1992.

WAMBUA, P.; IVENS, J.; VERPOEST, I. Natural fibers: can they replace glass in fiber reinforced plastics? **Composite Science Technology**, v. 63, p.1259–1264, 2003.

WATHÉN, R. **Studies on fiber strength and its effect on paper properties**. 2006. 97 f. Thesis (PhD of Science in Technology) – Department of Forest Products Technology, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland. 2006.

WEHR, T. R.; BARRICHELLO, L. E. G. Cozimento Kraft com Madeira de *Eucalyptus grandis* de diferentes densidades básicas e dimensões de cavacos. **O Papel**, v. 5, n. 54, p. 33-41, 1993.

WILD, S.; KHATIB, J. M. Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 27, p. 137-146, 1997.

WONG, H. S.; RAZAK, H. A. Efficiency of calcined kaolin and silica fume as cement replacement material for strength performance. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 696-702, 2005.