

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Aprimoramento do poliuretano a base de óleo de mamona na
manufatura de Madeira Laminada Colada (MLC) de *Cupressus
lusitanica*, *Corymbia maculata* e *Hevea brasiliensis***

Aline Maria Faria Cerchiari

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências, Programa: Recursos
Florestais. Opção em: Tecnologia de Produtos
Florestais

**Piracicaba
2013**

Aline Maria Faria Cerchiari
Engenheira Química

**Aprimoramento do poliuretano a base de óleo de mamona na manufatura de
Madeira Laminada Colada (MLC) de *Cupressus lusitanica*,
Corymbia maculata e *Hevea brasiliensis***
versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof. Dr. **JOSÉ NIVALDO GARCIA**

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestra em Ciências, Programa: Recursos
Florestais. Opção em: Tecnologia de Produtos
Florestais

Piracicaba
2013

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA - ESALQ/USP**

Cerchiari, Aline Maria Faria

Aprimoramento do poliuretano a base de óleo de mamona na manufatura de Madeira Laminada Colada (MLC) de *Cupressus lusitanica*, *Corymbia maculata* e *Hevea brasiliensis* / Aline Maria Faria Cerchiari. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2013.

105 p: il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2013.

1. Adesivo 2. Cisalhamento 3. Cupressus 4. Eucalipto 5. Madeira Laminada
6. Poliuretano 7. Seringueira 8. Sustentabilidade I. Título

CDD 674.8
C412a

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

DEDICATÓRIA

*Dedico esta conquista
aos meus amados pais Aristeu e Elenice
pelo incentivo e compreensão,
à minha querida irmã Leila pela torcida, ao
meu esposo André pelo amor e apoio incondicional
e à minha bebê Alícia que fez tudo valer a pena.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus;

Ao meu orientador Prof. Dr. José Nivaldo Garcia, pela confiança depositada em meu trabalho, por sua dedicação nos ensinamentos e por sua amizade;

Ao meu “co-orientador” prof. Dr. Francisco dos Santos, pela constante ajuda na parte química e pela profunda dedicação prestada durante todo o mestrado;

À ESALQ/USP, em especial aos profissionais do Departamento de Ciências Florestais (Giovana e Margarete), e da Biblioteca Central (Vilma, Sílvia, Sílvia e Eliana);

Ao professor de inglês Antonio Bianchi, um exemplo de pessoa;

Ao técnico do Laboratório de Engenharia da Madeira (LEM) Luis Eduardo Facco, pela constante ajuda na preparação das madeiras e nos ensaios;

À todos os colegas do LEM (estagiários, graduandos, pós-graduandos) dentre eles Júlia, Cláudia, Mônica, Henrique, Bruno, Susi, à Julieth por ter colaborado na correção da minha dissertação, à Maristela por me ajudar na redação de artigos e em especial gostaria de agradecer à minha amiga e parceira de toda a hora Márcia Piva, por permitir-me confiar que nossa amizade permanecerá além da universidade;

À prof. Dra. Maria Madalena Camargo da UFRGS/LAPOL e toda sua equipe de pós-graduandos, pela valiosa assistência prestada no desenvolvimento da metodologia experimental;

Aos alunos da Pré-Iniciação Científica da ESALQ (2011 e 2012) e ao pessoal da FATEC, em especial ao Prof. Dr. Luis Fernando Sanglade e à Chang pela ajuda prestada principalmente no cultivo da mamona e extração do óleo de suas sementes;

Ao meu colega Dr. Fernando Piotto pela ajuda nas análises estatísticas;

À empresa BASF pela doação da matéria-prima isocianato MDI;

À empresa Tecnal pelo projeto e doação do extrator de óleo;

Ao meu cunhado Diego, um dos meus grandes incentivadores;

À ESALQ, PPGRF, LEM e CNPq pelo suporte técnico e financeiro;

E a todos que colaboraram para a realização de mais esta conquista.

Obrigada!

*“Lembre-se sempre que você é absolutamente único.
Assim como todos os outros.”*

Margaret Mead

SUMÁRIO

RESUMO.....	13
ABSTRACT	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	17
1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Considerações Gerais	19
1.2 Objetivos	21
1.2.1 Objetivo Geral	21
1.2.2 Objetivos específicos.....	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Aspectos gerais da planta Mamona	23
2.2 Produtos e subprodutos da Mamona	23
2.2.1 Características e obtenção do óleo	25
2.2.2 Características da Torta	28
2.3 Poliuretanos	29
2.4 Poliuretanos derivados de Mamona	31
2.4.1 Matérias-primas para produção do poliuretano de Mamona e poliuretanos em geral	31
2.4.1.1 Diisocianatos	32
2.4.1.2 Outros produtos utilizados na produção de poliuretanos.....	34
2.5 Madeira Laminada Colada	36
2.6 Adesão na madeira	39
2.6.1 Tipos de adesivos utilizados na madeira.....	41
2.6.1.1 Características do adesivo resorcinol-formaldeído.....	42
2.7 Madeiras utilizadas para fabricação da Madeira Laminada Colada	43
2.7.1 Madeiras utilizadas neste estudo	44
3 MATERIAL E MÉTODOS	47
3.1 Preparação das sementes para posterior extração do óleo	47
3.1.1 Manejo da semente selvagem.....	47
3.1.2 Reconhecimento dos cachos prontos para colheita	49
3.1.3 Estratégias de controle de dispersão das sementes de mamona	50
3.1.4 Testes com diferentes temperaturas no processo de secagem dos frutos.....	51

3.1.5 Armazenamento.....	52
3.2 Propriedades do Cultivar IAC 80	52
3.3 Extração do óleo das sementes de mamona selvagem (OMS) e sementes IAC 80 (OM80).....	53
3.4 Características físicas e físico-químicas dos óleos extraídos	56
3.4.1 Aspecto visual.....	56
3.4.2 Densidade.....	56
3.4.3 Índice de acidez	57
3.5 Seleção das três espécies de madeira	57
3.6 Caracterização das amostras de madeira	59
3.6.1 Teor de umidade.....	60
3.6.2 Densidade aparente.....	60
3.7 Características do adesivo comercial Resorcinol-formaldeído	61
3.8 Procedimento experimental da produção do poliuretano em laboratório	61
3.8.1 Reagentes e Equipamentos.....	61
3.8.2 Aparato experimental.....	62
3.9 Preparação do PU com óleos de mamona extraídos no laboratório LEM (OMS e OM 80) e óleo adquirido comercialmente (OMC)	63
3.10 Colagem dos adesivos nas amostras de madeira	67
3.10.1 Procedimento de colagem do adesivo de mamona fabricado em laboratório	67
3.10.2 Procedimento de colagem do adesivo resorcinol-formaldeído	69
3.11 Procedimento de prensagem.....	70
3.12 Ensaio de resistência ao cisalhamento(f_v0).....	71
3.12.1 Preparação dos corpos de prova para o ensaio de cisalhamento	72
3.13 Delineamento experimental e análises estatísticas	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	77
4.1 Análise Geral	77
4.2 Resultados do manejo da semente de mamona.....	78
4.3 Rendimento dos óleos de mamona extraídos.....	79
4.4 Características dos óleos utilizados neste estudo	80
4.5 Caracterização das amostras de madeira	82
4.5.1 Densidade aparente.....	82
4.5.2 Teor de umidade.....	82
4.6 Teste preliminar de cura do poliuretano de mamona.....	82

4.7 Identificação da melhor razão molar [NCO/OH] em relação à resistência nas três espécies	83
4.8 Identificação dos tipos de falhas pós ruptura encontrados em diferentes razões molares [NCO/OH]	84
4.8.1 Tipos de falhas encontrados nas madeiras	85
4.9 Avaliação do adesivo de mamona segundo sua aderência entre faces.....	91
4.10 Comparação entre adesivos de mamona e resorcinol-formaldeído segundo aderência entre faces.....	94
4.11 Comparação entre adesivos de mamona, resorcinol-formaldeído e madeira maciça.....	96
5 CONCLUSÃO.....	99
REFERÊNCIAS.....	101

RESUMO

Aprimoramento do poliuretano a base de óleo de mamona na manufatura de Madeira Laminada Colada (MLC) de *Cupressus lusitanica*, *Corymbia maculata* e *Hevea brasiliensis*

O objetivo do presente trabalho foi encontrar novas espécies para o segmento de Madeira Laminada Colada e substituir adesivos tradicionais que emitem compostos voláteis tidos na literatura como não amigáveis ao meio ambiente. Foram caracterizadas as espécies *Hevea brasiliensis* (*Seringueira*), *C. maculata* (*Maculata*) e *C. lusitanica* (*Cupressus*) e sintetizado um poliuretano à base de óleo de mamona, sem solventes e aditivos, que foi utilizado na fabricação de corpos de prova para ensaios de cisalhamento. A resistência ao cisalhamento paralela às fibras foi a variável trabalhada para caracterizar as espécies e validar o poliuretano. O processo de produção desse poliuretano iniciou-se com as sementes de mamona produzidas, seguiu na extração à frio do óleo que foi comparado com um óleo comercial e culminou na síntese do poliuretano. O óleo comercial possibilitou a obtenção do melhor poliuretano devido a sua pureza. Não foram encontradas diferenças na aplicação do poliuretano quando aplicados em uma ou nas duas faces de contato a serem unidas nos corpos de prova das três espécies, vantagem do poliuretano que representa redução de custo na MLC. O poliuretano de mamona produzido em laboratório com óleo comercial superou o adesivo resorcinol-formaldeído no que se refere à resistência ao cisalhamento da madeira de *Cupressus* e foi similar quando comparado à *Seringueira*. *Seringueira* e *Cupressus* mostraram-se aptas para a produção de madeira laminada colada, superando o *Maculata* em termos de qualidade mecânica.

Palavras-chave: Adesivo; Poliuretano; Cisalhamento; Seringueira; Sustentabilidade; Madeira Laminada

ABSTRACT

Enhancement of castor oil-based polyurethane for manufacture of glued laminated timber (glulam) of *Cupressus lusitanica*, *Corymbia maculata* and *Hevea brasiliensis*

The aim of this study was to identify new species for the segment of glued laminated timber (glulam) and replace traditional adhesives that emit volatile compounds, reported in literature taken as unfriendly to the environment. We characterized species *Hevea brasiliensis* (Rubberwood), *C. maculata* (Maculata) and *C. lusitanica* (Cupressus). We synthesized castor oil-based polyurethane without additives and solvents, used in shear strength tests. The shear strength parallel to grain was the worked variable to characterize and validate the polyurethane species. The manufacturing process of polyurethane started with the production of castor oil seeds, followed by cold extraction of oil, which was compared with commercial oil, and the process culminated with the polyurethane synthesis. The commercial oil provided better polyurethane due to its purity. There were no differences in the polyurethane application in one or two of the contact faces to be joined in the manufacture process for wood test specimens of the three species, one advantage of polyurethane is cost reduction of the glulam. The castor oil-based polyurethane produced in the laboratory outperformed the commercial resorcinol-formaldehyde adhesive in terms of wood shear strength tests for Cupressus and was similar when in Rubberwood. Rubberwood and Cupressus proved suitable for the production of glulam, surpassing Maculata in terms of mechanical quality.

Keywords: Adhesive, Polyurethane; Shear; Rubber; Sustainability; Laminated wood

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG – Adesivo com aspecto gelatinoso

ASG – Adesivo sem aspecto gelatinoso

cP - Centipoise

DAP – Diâmetro à altura do peito

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

FTIR – Infravermelho com Transformada de Fourier

fv0 – resistência ao cisalhamento

fgv0 – resistência ao cisalhamento na linha de cola

MDI – Difenilmetano diisocianato

MLC – Madeira Laminada Colada

PEBD – polietileno de baixa densidade

PU – Poliuretano

NCO/OH – Razão molar entre grupos do isocianato (NCO) e óleo de mamona (OH)

OM – Óleo de Mamona

OMC – Óleo de Mamona Comercial

OMS – Óleo de Mamona extraído de sementes Selvagens

OM80 – Óleo de Mamona extraído de sementes IAC 80

RM 0.6 – $NCO/OH = 0.6$

RM 1.0 – $NCO/OH = 1.0$

RM 1.4 – $NCO/OH = 1.4$

RM 1.8 – $NCO/OH = 1.8$

RM 2.2 – $NCO/OH = 2.2$

TDI – Tolueno diisocianato

TGA – Análise Termogravimétrica

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

A crescente necessidade de utilizar elementos estruturais de qualidade, juntamente com o marcante avanço na tecnologia dos adesivos e o excelente potencial madeireiro gerado pelas espécies de reflorestamento, contribuiu para o surgimento de um material de construção, a Madeira Laminada Colada (MLC). Segundo Santos e Pinho (2004), a MLC tornou-se um dos mais importantes elementos para a aplicação estrutural, sendo utilizado com muito sucesso em várias partes do mundo, nas mais variadas formas e dimensões.

A vantagem dos produtos engenheirados à base de madeira é que suas propriedades podem ser melhoradas através da aplicação da ciência e da tecnologia e sofrem desenvolvimento contínuo ao longo dos anos, através de novas técnicas e metodologias empregadas.

Hoje, os adesivos tradicionalmente disponíveis no mercado como exemplo a resina a base de resorcinol-formaldeído que possui características indicadas para o uso em estruturas de madeira em ambientes externos e internos representam os componentes mais caros destes produtos engenheirados, e sua toxicidade coloca riscos à saúde. Esses dois fatores, por si só justificam a busca de alternativas para a obtenção de adesivos com qualidade e desempenho similares, com base em matérias-primas provenientes de fontes naturais e renováveis.

Uma das alternativas são os adesivos a base de mamona, que possuem características peculiares e abrem um leque de possibilidades para obtenção de diferentes derivados.

A Figura 1 ilustra o ciclo fechado de sustentabilidade da proposta onde o produto se transforma em matéria-prima no final de sua vida útil.

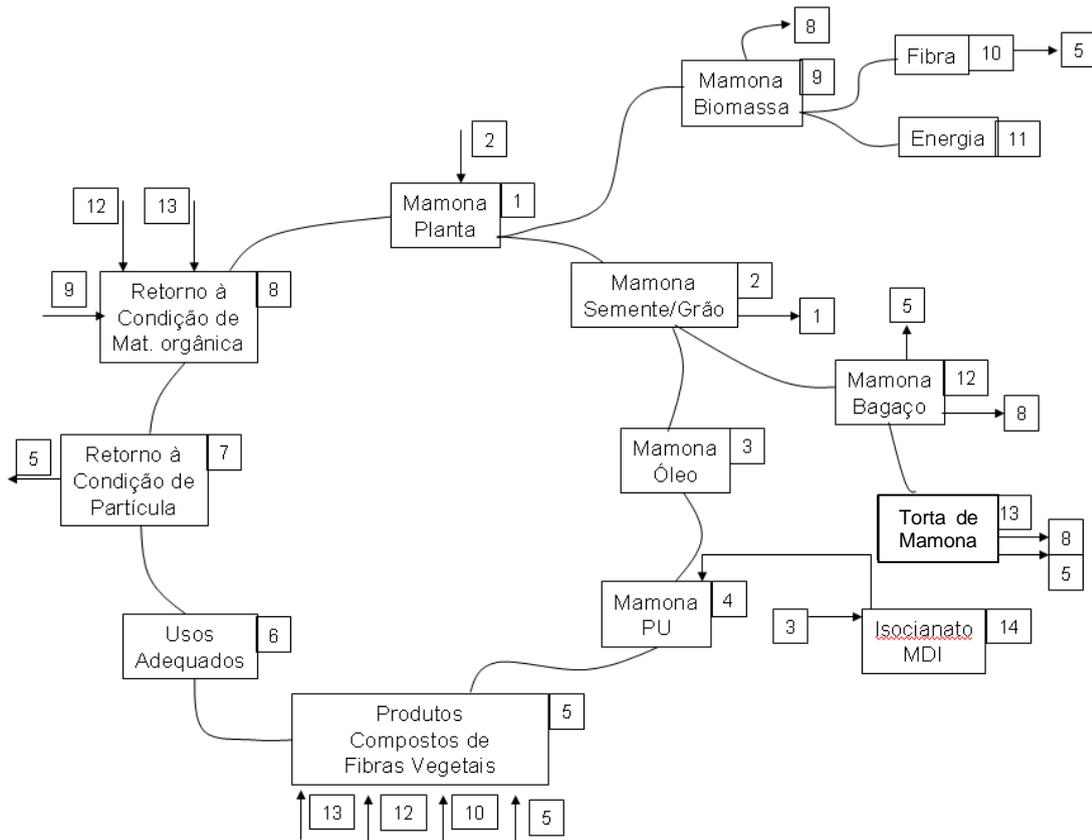


Figura 1 - Ciclo sustentável de produtos derivados da mamona

A planta da mamona gera a biomassa que pode ser utilizada como fibra, energia, ou como matéria orgânica a ser re-incorporada no solo. A semente fornece o óleo cuja extração produz o bagaço que pode ser melhorado e se transformar na conhecida torta de mamona usada para enriquecimento do solo. Da síntese química do óleo da mamona com o Isocianato MDI obtém-se o poliuretano (PU) que será o aglutinante (adesivo) de quaisquer partículas ou elementos na produção de produtos úteis ao homem. No caso de haver descarte, este poderá retornar à natureza como matéria orgânica ou retornar à condição de partícula (matéria-prima) para receber novo PU e transformar-se em um novo produto. Constitui-se numa excelente alternativa para a indústria de base florestal concorrer no mercado mundial, com a vantagem de agregar valor às espécies de madeiras de reflorestamento de baixo custo pelo pouco interesse comercial despertado, possibilitando retornos promissores tanto financeiros quanto ambientais.

Todo este processo indiretamente vai tirar as árvores do enfoque principal da produção de placas de madeira que hoje representa 85% de tudo o que se refere a fibras imobilizadas em produtos.

Observando essas vantagens, o intuito desta pesquisa foi aprimorar o adesivo a base de óleo de mamona monocomponente com características direcionadas para fabricação de madeira laminada colada (MLC), sendo algumas dessas características como o adesivo produzido a custo baixo e de modo sustentável (não se utilizam outros aditivos na formulação além das matérias-primas essenciais), e estudar a interação adesivo/madeira e adesivo/espécies que ainda não foram designadas para a produção de MLC.

Produtos à base do óleo de mamona estão sendo majoritariamente encaminhado para fins específicos (aviação, medicinais, ligações de soldas, indústrias de calçados, cosméticos) e seu preço é muito elevado para estes fins (SILVA, 2006). Um exemplo da aplicação do poliuretano para fins medicinais é o adesivo desenvolvido pelo Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) coordenada pelo Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice, (USP- São Carlos), pesquisas mostraram bons resultados do adesivo quando utilizado principalmente em implantes ósseos.

O desenvolvimento do trabalho deu-se desde a plantação das sementes de mamona, passando pela etapa da extração e purificação do seu óleo, até a preparação do adesivo para destinação final (ensaios mecânicos).

1.2 Objetivo

1.2.1 Objetivo Geral

Adequar o adesivo poliuretano à base de mamona para fabricação de Madeira Laminada Colada com espécies que ainda não estão sendo empregadas em produtos engenheirados.

1.2.2 Objetivos Específicos

a) Desenvolver adesivo à base de mamona monocomponente totalmente sustentável com a vantagem de não emitir formaldeído e ser produzido a baixo custo de produção;

b) Comparar a resistência mecânica dos adesivos de mamona sintetizados a partir de óleo comercial e extraído no laboratório LEM, a fim de avaliar diferenças nos processo de extração do óleo e no processo da fabricação do adesivo;

c) Avaliar diferentes razões molares [NCO/OH] do adesivo de mamona desenvolvido em laboratório a fim de identificar a melhor razão molar em relação à resistência mecânica quando empregadas na colagem de madeira;

d) Comparar o adesivo de mamona sintetizado com a melhor razão molar com o adesivo comumente utilizado para fins estruturais, o resorcinol-formaldeído;

e) Verificar a influência da aplicação dos adesivos de mamona e resorcinol-formaldeído colados em uma ou nas duas faces das amostras;

f) Verificar a influência da aplicação do adesivo de mamona colado nas duas faces umedecidas propositalmente com água;

g) Avaliar a resistência de cisalhamento no plano de cola das espécies de *Cupressus lusitanica* Mill. (Cupressus), *Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr. de Juss.) Muell.-Arg clone RRIM 600 (Seringueira) e *Corymbia maculata* (Maculata), com o objetivo de melhorar o aproveitamento dessas madeiras no setor madeireiro, que por falta de pesquisa ainda não está no mercado brasileiro e comparar com a madeira maciça de cada espécie para avaliar a eficiência da colagem e com espécies tradicionalmente utilizadas como o *Eucalyptus grandis* e *Pinus elliottii*;

h) Desmistificar o processo da produção do adesivo de mamona, a fim de obter livre acesso para estudantes dos cursos de graduação e pós - graduação da ESALQ/USP, com o objetivo de Iniciar a produção de poliuretano de mamona de forma sustentável para uso na fabricação de produtos de madeira de alto valor agregado, visando contribuir com transferência de tecnologia para as poucas empresas que atuam no setor de poliuretano de mamona.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos gerais da planta Mamona

Considerada como uma das oleaginosas mais importantes de clima tropical, a mamona é denominada cientificamente *Ricinus communis* L, da família *Euforbiácea*, classe Dicotiledônea (Figura 2 (a) e(b)). É conhecida no Brasil como carrapateira, mamoneira e rícino, sendo chamadas respectivamente na Inglaterra e nos Estados Unidos de “castor beans” e “castor seed” identificada pelos alemães de “wunder baum”, talvez em função do rápido crescimento da planta. A origem da planta ainda é incerta, porém a maioria dos autores acredita que foi trazida ao Brasil por colonizadores portugueses, no início do descobrimento (FORNAZIERI JR, 1986).



(a)

(b)

Figura 2 - Planta *Ricinus communis* L (Mamona) (a); exemplo de diversidade de cores, tamanhos e tipos de semente de mamona (b)

Fonte: INSTITUTO AGRONOMO DE CAMPINAS - IAC (2012)

Segundo Ogunniyi (2006), a mamona cresce na maioria dos países tropicais e sub-tropicais em estado selvagem e em grandes quantidades. Encontra-se disponível a baixo custo; é conhecida por tolerar variações meteorológicas, requer uma temperatura entre 20 e 26°C com baixa umidade durante a etapa de crescimento, para obter máximos rendimentos.

2.2 Produtos e subprodutos da Mamona

Vilar (2000) destaca que o principal produto da planta mamona é o óleo, encontrado nas sementes dos tipos cultivados em torno de 45%. O subproduto é a torta, porém é pouco utilizada na indústria pela sua toxicidade excessiva, não possuindo destinação final adequada, sendo mais utilizada na agroindústria. Na Figura 3 apresentam-se os aspectos gerais da Mamona e seus usos.

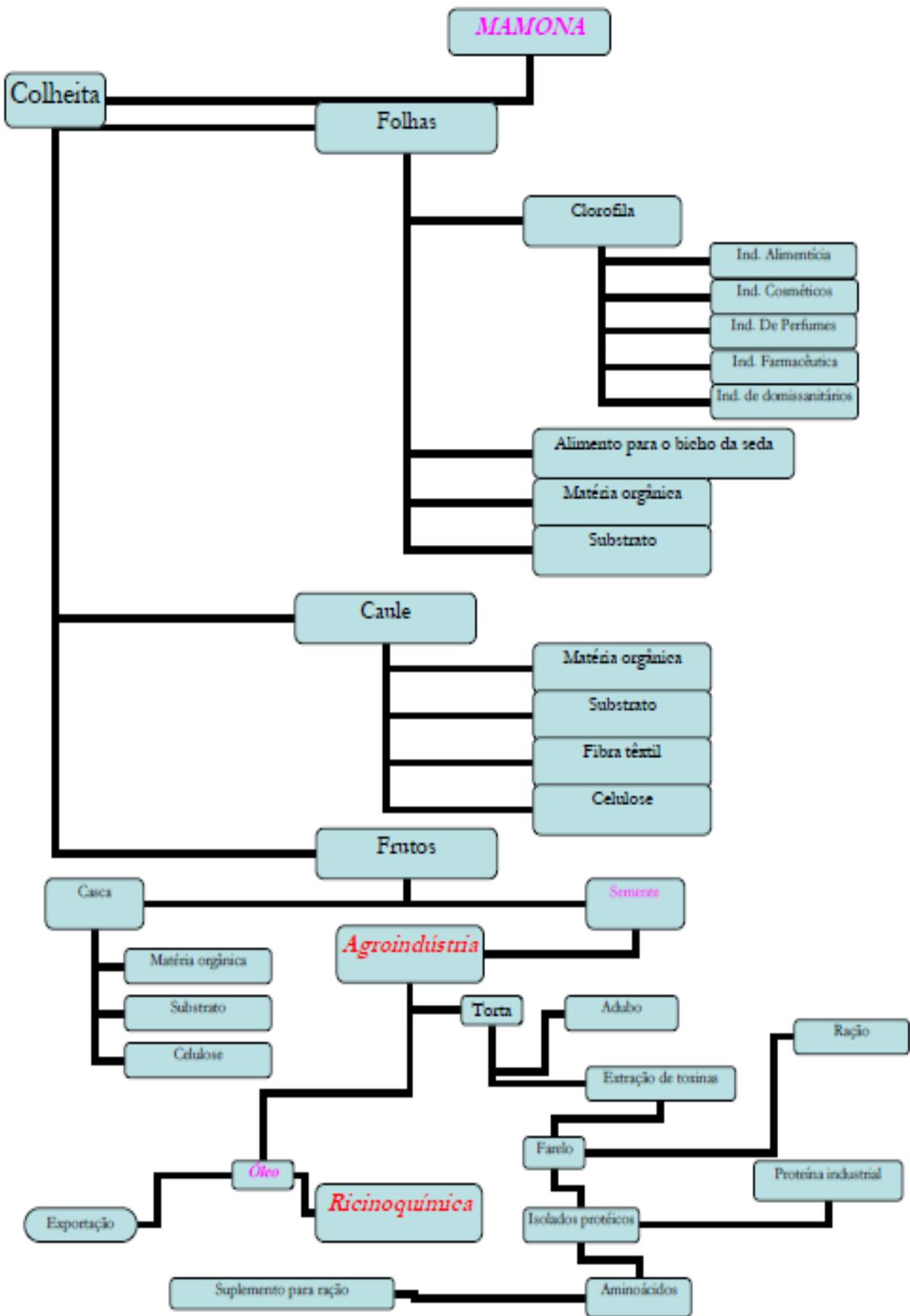


Figura 3 - Utilização da mamoneira e seus usos em um aspecto geral
 Fonte: Petróleo Verde (2000 apud SCHNEIDER, 2003)

2.2.1 Características e obtenção do óleo

O óleo de mamona não é apenas um recurso de ocorrência natural disponível em abundância, de baixo custo e ambientalmente amigável. Em relação a outros óleos vegetais, tem uma boa vida útil e não é rançoso a menos que submetidas ao calor excessivo (OGUNNIYI, 2006). É um produto que vem atraindo esforço de investigação devido à sua utilização (KAUSHIK, 2012).

Os principais produtores do óleo de mamona são Índia e China com cerca de 60% e 20% da produção mundial respectivamente, representando 600 mil e 200 mil toneladas e é facilmente encontrada na maioria das regiões do país (SAVY FILHO, 2005).

Vilar (2000) ressalta que o óleo tem sua composição peculiar, o principal ácido graxo da mamona é o ácido ricinoléico (ácido 12-hidroxioléico), que representa 90% em sua composição, sendo os restantes constituídos de ácidos graxos não hidroxilados, principalmente dos ácidos oléicos e linoleicos (Figura 4).

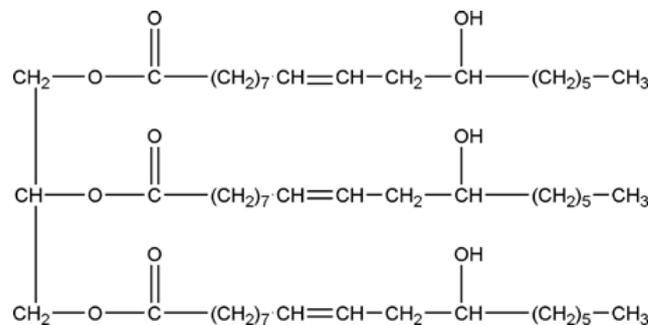


Figura 4 - Estrutura do óleo de mamona
Fonte: Hablot (2008)

Deve se levar em consideração algumas vantagens e características típicas do óleo da mamona:

- Apresenta característica de cor amarelada, cujas propriedades físicas e químicas são diferentes dos outros óleos vegetais devido ao próprio ácido ricinoleico, que o torna uma das poucas ocorrências naturais que se aproxima de um composto puro e uniforme;

- O ácido ricinoléico apresenta três grupos altamente reativos, que permitem obter-se grandes números de reações químicas decorrentes da presença do grupo carboxila no carbono 1, uma dupla ligação no carbono 9 e pela adição de uma hidroxila (OH) no carbono 12 que, juntas, permitem qualidades específicas e

versáteis, como alta viscosidade e estabilidade que é mantida em larga faixa de condições de temperatura, ao contrário de outros óleos vegetais, que perdem viscosidade em altas temperaturas, possuindo também estabilidade à oxidação (SAVY FILHO, 1999);

- Apresenta variações muito pequenas na composição dos ácidos de safra para safra, independente das alterações climáticas;

- Não é tóxico. Os componentes ricina, ricinina e alergênicos encontram-se somente na torta extraída;

- É totalmente biodegradável, apresenta propriedades emolientes e lubrificantes, contribuindo para uma boa síntese química;

- O óleo de mamona em geral tem grande utilização na indústria química, apresenta características como: baixo ponto de solidificação (-12 a -18 °C) e alto ponto de ebulição (260 a 265 °C). É o óleo mais viscoso (viscosidade 500 - 800 cP a 25°) e com maior poder adesivo;

- O óleo por si só é um poliálcool encontrado na natureza na forma em que é utilizado, sendo uma característica importante do óleo, pois contribui com a redução do custo final do adesivo;

- O óleo possui funcionalidade média de 2,7 e contém valor de hidroxilas de 163 mg de KOH/g e com grande pureza (RITTNER, 1996).

Além das propriedades definidas, o óleo é utilizado em vários outros segmentos, como motores a jato e instalações hidráulicas. Seu uso estende-se como base para cosméticos e drogas farmacêuticas. Também é utilizado em vários processos industriais, como adesivos, corantes, anilina, nylon, plásticos, fungicidas, inseticidas, etc. (FORNAZIERI JR, 1986).

Para a obtenção do óleo, utiliza-se a técnica de extração das sementes, onde são utilizados os principais métodos sendo eles: prensagem mecânica e extração por solventes (prensagem hidráulica a frio, prensagem direta a quente, pré-prensagem e reprensagem, pré-prensagem e extração com solventes, e extração direta com solventes) (RITTNER, 1996). Segundo Azevedo e Beltrão (2007), o método mais eficiente é considerado o de pressão contínua (expeller), onde é composto por roscas helicoidais sem fim cônica, que forçam o produto a passar por um orifício ocasionando na expulsão do óleo do interior das células da semente. A extração mecânica confere ao óleo um rendimento em torno de 45%, onde o restante pode ser extraído somente por solvente. Além do custo de uma extração

por solvente ser muito alto onde só é viável em grandes indústrias de extração, a extração por solventes não torna o produto sustentável por conter frações leves de petróleo e por utilizar vários produtos químicos durante o processo. A Figura 5 exemplifica todo o processo da extração do óleo, inicializando pela limpeza das sementes, onde é retirado todo tipo de impurezas, como pedras, lixos, etc. Após esta etapa, as sementes são aquecidas de 60 a 80°C para aumentar a eficiência da extração. Após a prensagem, a fim de aumentar a extração, a torta é extraída por solvente, repetidas vezes até atingir teor de óleo de 1%. A mistura do óleo e solvente é reaproveitado posteriormente no processo.

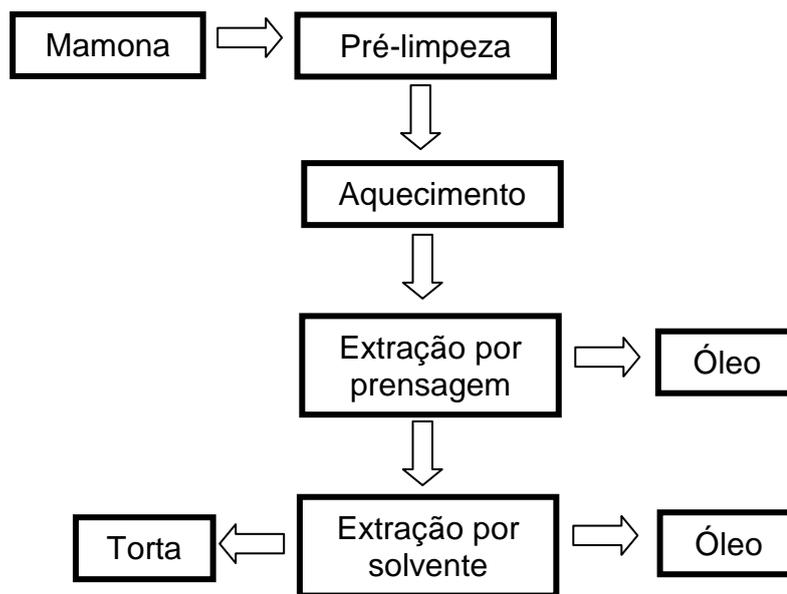


Figura 5 - Etapas do processo de extração do óleo
Fonte: Azevedo e Beltrão (2007)

A qualidade do óleo é muito importante, pois direciona o segmento que ele será utilizado, pois características fora das especificações podem comprometer a eficiência das reações.

Para a destinação final do produto, o óleo precisa ser classificado. Na Tabela 1 apresenta –se a classificação dos tipos de óleos de mamona de acordo com Azevedo e Beltrão (2007).

Tabela 1 - Tipos de óleos de mamona existentes no mercado

Características	Acidez	Impureza	Aspecto	Coloração	Destinação
Óleo Tipo 1	<1	<0,5	Límpido brilhante	Amarelo- clara	Mais utilizado nas indústrias
Óleo Tipo 3	>3	>1	-	Amarelo- escura / Marrom- escura e Verde- escura	Pouco utilizado devido sua instabilidade química
Óleo medicinal tipo 1	0	0	Límpido brilhante	Incolor	Utilizado para fins medicinais, como próteses.

Fonte: Azevedo e Beltrão (2007)

2.2.2 Características da Torta

A torta da mamona é um sub produto obtido no processamento do óleo, sendo rica em matéria-orgânica e outros componentes. Em processos industriais da baga de mamona, resulta da produção de 1,28 toneladas de torta para 1 tonelada de óleo extraído.

A torta tem utilidade na agricultura devido a seu alto rendimento utilizada como fertilizante, porém possui substâncias altamente tóxicas como ricina, ricinina e alergênicos, necessária a atoxicação para outros tipos de uso, como por exemplo, alimentação animal. Uma torta de boa qualidade deve conter 6% de Nitrogênio, entretanto não fornece nutriente e sim matéria orgânica (89%) (SAVY FILHO, 2005).

2.3 Poliuretanos

De acordo com Vilar (2000), poliuretano é qualquer polímero que compreende uma cadeia de unidades orgânicas unidas por ligações uretânicas.

A principal reação de produção de poliuretanos tem como reagentes um diisocianato, disponível nas formas alifáticas ou aromáticas, e um poliol (como o etileno glicol, 1,4 butanodiol, dietileno glicol, glicerol ou trimetiol propano) ou um poliol poliéster, na presença de catalisador e de materiais para o controle da estrutura das células (surfactantes), no caso de espumas (Figura 6).

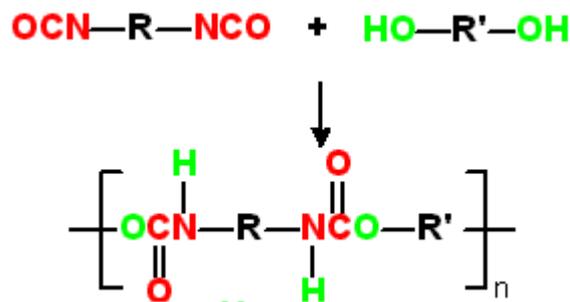


Figura 6 - Esquema da síntese orgânica entre o isocianato e poliol, transformando-se em poliuretano

Os poliuretanos formam uma classe bastante versátil de materiais utilizados em diversos segmentos da ciência e tecnologia devido a sua composição e métodos utilizados (STROBECH, 1990).

Petersen (1999) destaca a ampla diversidade de sua aplicação industrial e de consumo do poliuretano, como exemplos de espumas (rígida, macia, baixa densidade e semi-rígida), elastômeros, biomédicas, revestimentos, adesivos, revestimento de superfície, entre outros (Figura 7).

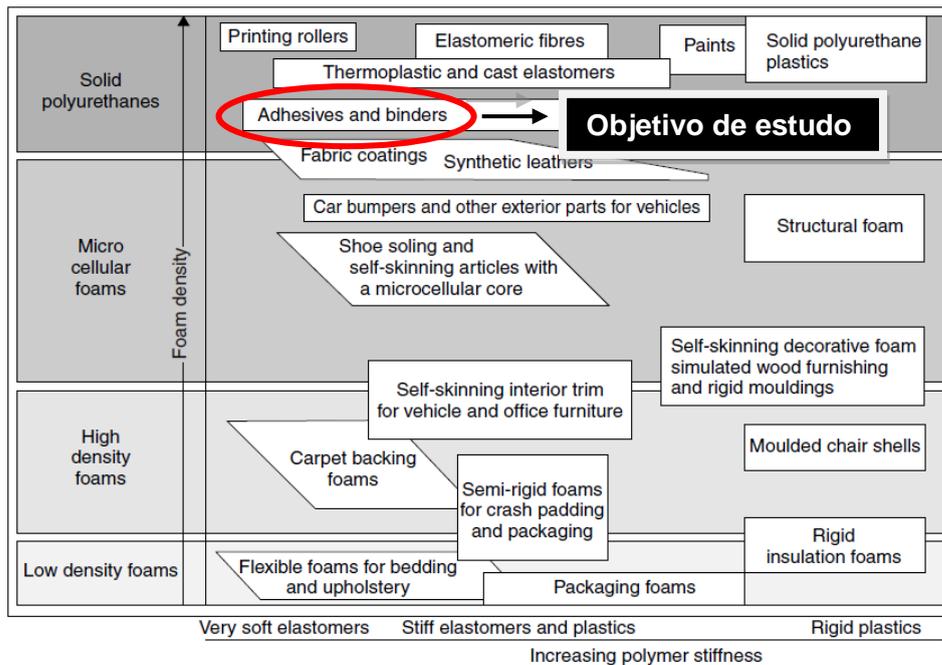


Figura 7 - Poliuretano e seus principais usos
 Fonte: Petersen, 1999

Os adesivos de poliuretano podem ser classificados das seguintes maneiras:

- pelo veículo (solvente orgânico ou água);
- pelo número de partes componentes (razão);
- pelo tipo de cura (termoplástico ou termorrígido);
- pela forma física do adesivo (filme, pó, viscoso)

Os sistemas adesivos monocomponentes incluem os adesivos formados por poliisocianatos, pré-polímeros, poliisocianatos bloqueados, poliuretanos termoplásticos e poliuretanos em dispersão aquosa. Incluem cura por umidade com e sem solvente, hot-melt e elástico e adesivo de contato por solvente. Já os adesivos bicomponentes, que normalmente são a base de solvente orgânico e podem ser classificados como rígidos, elásticos e adesivo de contato, por solvente.

Um dos problemas enfrentados pelos poliuretanos atualmente é a sua dependência sobre produtos derivados de petróleo. Devido à crise do petróleo e os efeitos do aquecimento global, o PU com base em recursos renováveis gerou interesse mundial, especialmente o desenvolvimento de poliuretanos a base de óleo vegetal (SOMANI *et al* 2003).

2.4 Poliuretanos derivados de Mamona

Na década de 1940 foi desenvolvido o adesivo a base de mamona, desde então, tem-se o avanço de pesquisas e projetos difundidos sobre este tema. Este adesivo possui uma estrutura polimérica altamente reticulada onde confere ao adesivo boa resistência mecânica e estabilidade química.

Em 1983, o Grupo de Química GQATP- USP/São Carlos iniciou as pesquisas sobre poliuretano de mamona. Jesus *et al.* (2000) obtiveram resultados satisfatórios quando utilizaram este adesivo na determinação de parâmetros de colagem e resistência em MLC, porém esse estudo não focou na redução de toxicidade e baixo custo do produto final.

Outras pesquisas foram desenvolvidas pelo grupo, como utilização de adesivo de mamona na reparação de defeitos recorrentes de perdas ósseas e na produção de próteses humanas onde obtiveram resultados satisfatórios e ainda são estudados por pesquisadores da área (IGNÁCIO, 1995).

Silva (2006) também analisou um tipo de adesivo a base de mamona para utilização em substratos de espumas flexíveis, onde avaliou diferentes catalisadores e efetuou a caracterização por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) no polímero e testes mecânicos e concluiu, mais uma vez, resultados promissores do produto quando comparado a adesivos comerciais.

2.4.1 Matérias-primas para produção de poliuretano de Mamona e poliuretanos em geral

As principais matérias-primas utilizadas para a produção de poliuretano de mamona são: óleo de mamona (poliol) e diisocianato. Quanto menor a relação de isocianato em relação ao poliol, maior sustentabilidade existe no processo.

Para poliuretanos sintetizados em escala industrial, utilizam-se também outros componentes como catalisadores, solventes, aditivos de acordo com a destinação do produto final.

2.4.1.1 Diisocianatos

Vilar (2000) descreve que os isocianatos possuem grupos NCO que reagem com moléculas que possuam H ativo, exemplo: água, polióis, extensores de cadeia, etc. Observando a estrutura eletrônica do grupo isocianato na Figura 8, pode-se notar possíveis estruturas de ressonância.

Nos átomos de carbono a densidade de elétrons é menor, seguido do nitrogênio e oxigênio apresentando maior densidade. Se tratando dos poliuretanos, as maiorias das reações dos isocianatos ocorrem através da adição à dupla ligação C=N. Um centro nucleofílico contendo um átomo de hidrogênio ativo ataca o carbono eletrofílico e o átomo de hidrogênio ativo é então adicionado ao nitrogênio (Figura 8). Grupos aceptores de elétrons, ligados ao grupamento NCO, aumentam sua reatividade e os doadores a reduzem, e por isso, os isocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos. A ocorrência de impedimento estérico tanto no grupo isocianato, quanto no composto com hidrogênio ativo provocam diminuição em sua reatividade.

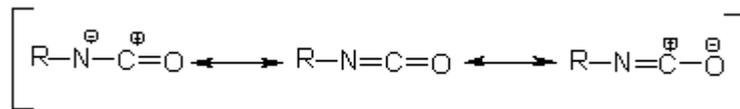


Figura 8 - Estruturas de ressonância do agrupamento do isocianato

Atualmente existem vários tipos de diisocianatos no mercado, porém os mais utilizados são o Hexametileno diisocianato (HDMI) e os produtos usados para o desenvolvimento deste estudo: Tolueno diisocianato (TDI) e Difenilmetano diisocianato (MDI) mostrados na Tabela 2.

TDI e MDI são compostos de alta produtividade, que compreendem cerca de 90% do mercado de diisocianato total. São utilizados quase exclusivamente para a produção de poliuretano. Conforme Tabelas 2 e 3, os isocianatos diferenciam-se com relação à seu peso molecular, estrutura, reatividade, toxicidade, etc.(PETERSEN, 1999)

Tabela 2 - Características dos MDI e TDI existentes no mercado e seus isômeros

	MDI (existem 3 isômeros)	TDI (existem 2 isômeros)
Nome comercial	4,4` - MDI; 2,4` - MDI; 2, 2` - MDI	2,4 -TDI; 2,6 -TDI
Fórmula	$C_{15}H_{10}O_2N_2$	$C_9H_6O_2N_2$
Peso molecular	250,3	174,2

Fonte: Vilar (2000)

Tabela 3 – Especificação dos isocianatos MDI e TDI segundo a classificação e rotulagem em conformidade com a diretiva de conselho 67/548/ECC

	MDI	TDI
Nº de risco	60	60
Classe	6.1	6.1
Símbolo de perigo	Cruz de St. Andrew	Caveira e ossos cruzados
Descrição do perigo	Nocivo	Muito tóxico
Frases de risco	(¹) R20 / (²) R36, R37, R38 / (³) R42, R43	(⁴) R26 / (²) R36, R37, R38 / (⁵) R40 / (³) R42, R 43 / (⁶) R52, R53

Fonte: ISOPA (2006)

Notas: (¹) R20 - Nocivo por inalação;

(²) R36, R37 e R38 - Irritante para olhos, sistema respiratório e pele;

(³) R42, R43 - Pode causar sensibilização por inalação e contato com a pele;

(⁴) R26 - Muito tóxico por inalação;

(⁵) R40 - Evidências limitadas de efeitos cancerígenos;

(⁶) R52, R53 - Nocivo para os organismos aquáticos

Nordqvist (2001) ressalta que em temperatura ambiente o isocianato TDI é mais tóxico quando comparado ao MDI devido a sua pressão de vapor relativamente alta na forma monomérica e conseqüentemente são voláteis. Por isso, normalmente eles são transformados em pré-polímeros para aumentar seu peso molecular e diminuir ao máximo o teor de monômeros livres na solução. Vale ressaltar que o MDI quando aquecido, compara-se com a mesma toxicidade que o TDI. Com isso, exposições ocupacionais podem ocorrer grandes riscos à saúde: os componentes

causam irritação nas membranas das mucosas e olhos e podem afetar o sistema respiratório.

Uma pesquisa de OTT (2003), o contato prolongado com TDI pode ocasionar asma brônquica e ritmo acelerado no declínio da função pulmonar. Ele cita que mesmo com exposições de TDI abaixo de 5 ppb em seres humanos, ainda assim o produto apresentou algum tipo de alteração na saúde das pessoas que o manipulavam em indústria química. O TDI é um intermediário industrial muito perigoso à saúde e ainda muito utilizado em grande escala industrial.

De uma forma geral, isocianatos a base de MDI formam um filme rígido e provoca uma reação mais lenta quando comparada ao isocianato TDI. (JOHN *et al* 2002). Estudos feitos com poliuretano de soja mostram esses valores, o que propicia maior tempo de cura do adesivo, possibilitando maior tempo de manuseamento das amostras.

2.4.1.2 Outros produtos utilizados na produção de poliuretanos

a) *Catalisadores*: São utilizados na fabricação dos poliuretanos celulares (espumas flexíveis, semi-flexíveis, semi-rígidas, espumas rígidas, e elastômeros microcelulares) e em poliuretanos sólidos (elastômeros, revestimentos, selantes, adesivos, etc).

Quando utilizado em escala industrial, na ausência de catalisadores, o grupo isocianato reage lentamente com álcoois, água e ele próprio, aumentando o tempo de cura do adesivo. (VILAR, 2000)

Os catalisadores comumente utilizados na indústria de PU são as aminas terciárias (ex. Trietilenodiamina – TEDA N, N, dimetiletanolamina - DMEA) e catalisadores organo-metálicos (Dibutil dilaurato de estanho – DBTL), mais reativo que as aminas terciárias utilizados principalmente em reação final do isocianato com o poliol (SILVA, 2006).

b) *Extensores de cadeia*: São normalmente moléculas de baixo peso molecular, cuja função é se incorporar na cadeia polimérica, promovendo ligação e reestruturando as cadeias e contornando o processo de degradação do polímero. Vários tipos de compostos químicos podem ser empregados como agentes extensores de cadeia para poliésteres e poliamidas

c) *Cargas*: são usadas nos poliuretanos basicamente para reduzir custo, aumentar a estabilidade e dureza. Em alguns casos atuam como retardantes de chama, como exemplo a melamina. Também atuam na diminuição da absorção de água em espumas e são utilizados para aumentar o peso do polímero (VILAR, 2000).

Os tipos de carga utilizados em poliuretanos industriais, quantidade utilizada e aplicação estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Tipos de Carga existentes no mercado e sua proporção utilizada

Tipo de Carga	Teor utilizado (%)	Usos
Carbonato de Cálcio	5 a 30	Uso geral a fim de reduzir custo
Sulfato de Bário	5 a 50	Espumas flexíveis
Fibras de vidro	10 a 50	Espumas rígidas e elastômeros
Sílicas	1 a 10	Selantes, adesivos
Micro esferas de vidro	2 a 30	Espumas rígidas
Melamina	5 a 40	Espumas flexíveis como retardante de chama
PET micronizado	5 a 40	Espumas flexíveis para aumentar a dureza
Negro de fumo	1 a 5	Compostos elastoméricos

Fonte: Vilar (2000)

2.5 Madeira Laminada Colada

Madeira laminada colada ou MLC, conhecida mundialmente como *glued lumber timber* ou simplesmente *glulam* é composta por lâminas de madeira coladas para formar peças de grandes dimensões a fim de suportar uma determinada carga específica (ANSHARI et al., 2012).

Segundo Pfeil e Pfeil (2003), essas lâminas na direção paralela são selecionadas, coladas com adesivo específico e submetidas à pressão desejada. A espessura das lâminas empregadas comumente é de 1,5 cm a 3,0 cm, podendo alcançar 5,0 cm. Peças de grande comprimento são formadas emendando as extremidades das lâminas.

Na Figura 9, podem-se observar as principais etapas do processo de fabricação da madeira laminada colada.

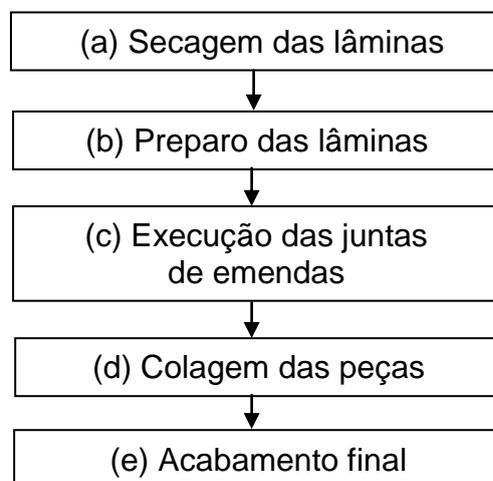


Figura 9 – Etapas da fabricação de MLC

(a) *Secagem das lâminas*: Neste processo, a madeira precisa obter a secagem ideal antes de compor o conjunto laminado. A madeira é seca em estufa até atingir umidade máxima de 15%.

Diferenças no teor de umidade entre as lâminas devem ser evitadas e não deve ser maior do que 5% em um elemento estrutural, a fim de controlar tensões internas devidas à retração, podendo ocasionar delaminações (BREYER et al., 1998).

(b) *Preparo das lâminas*: Consiste em serrar e plainar as peças nas dimensões desejadas.

(c) *Execução das juntas de emendas*: geralmente são utilizadas emendas longitudinais para atingir o tamanho e espessuras necessárias. Os tipos de emendas dentadas mais utilizadas são segundo topo (butt-joint), bisseladas (scarf-joint) ou dentadas (finger-joint) sendo este tipo de emenda atualmente mais utilizada como mostra na Figura 10 (a, b, c e d)), devido sua adaptação ao processo industrial e boa resistência mecânica (Figura 11).

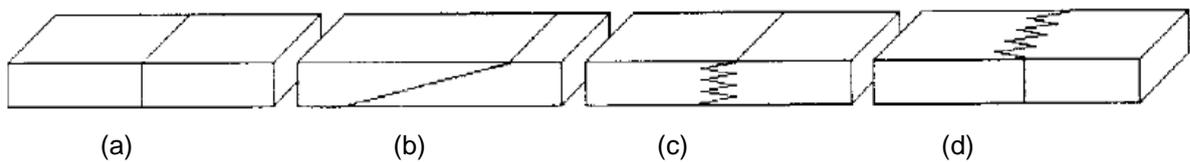
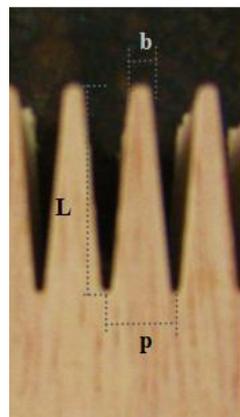


Figura 10 - Tipos de emendas longitudinais (a) emenda de topo, (b) emenda bisselada, (c) emenda dentada horizontal e (d) emenda dentada vertical

Fonte: Macedo (1996)



Sendo:

L: Comprimento do dente (20 mm);

P: largura do dente (6 mm);

b: largura da ponta do dente (1 mm);

Figura 11 - Exemplo de emenda dentada (finger-joint) utilizada em MLC

(d) *Colagem das peças*: O processo de colagem, tipo de adesivo, pressão são fatores que podem interferir na qualidade e durabilidade do produto final. Os principais tipos de adesivos utilizados são fenol-formaldeído e resorcinol-formaldeído. Geralmente a pressão varia de 0,7 a 1,5 MPa. Utiliza-se em torno de 250g/m² de cola, dependendo a espécie e umidade da madeira. Na Figura 12, pode-se observar a montagem das lâminas juntamente com o adesivo, bem como as juntas de emendas.

(e) *Acabamento final*: Consiste em plainar as peças para retirada dos excessos de cola que sobraram nas laterais.

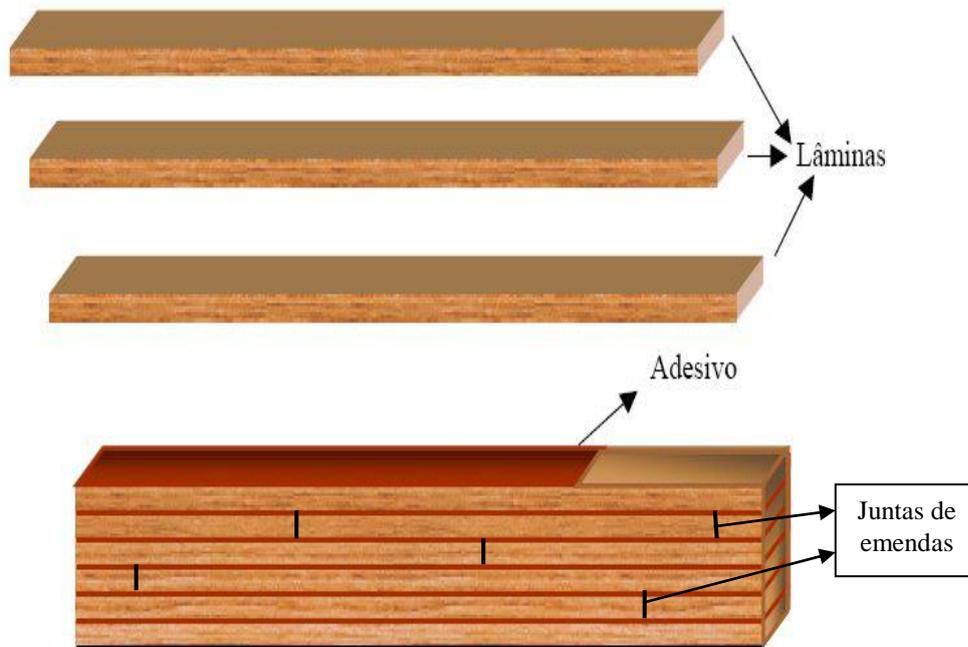


Figura 12 - Montagem de uma viga de madeira laminada colada (MLC)
 Fonte: Zangiácomo (2003 apud TELES 2009)

A MLC permite um melhor aproveitamento da madeira, os nós são distribuídos aleatoriamente ao longo da peça, evitando peças comprometidas como defeitos, rachaduras, etc. (PFEIL; PFEIL, 2003).

O interesse de usar essa tecnologia de madeira laminada colada é diminuir a variabilidade do produto e torná-lo menos afetado pelo crescimento de características naturais, como nós. Além disso, a tecnologia oferece à MLC possibilidades quase ilimitadas de forma e design para a construção, e é amplamente usado para estruturas de suporte de carga em casas, armazéns, estruturas de cobertura, elementos estruturais principais para pontes, torres de transmissão, edifícios, embarcações, corrimão, equipamentos decorativos planos ou em relevos, esquadrias e móveis, etc (ANSHARI et al., 2012).

Segundo Zangiácomo (2003), a MLC pode adaptar-se a uma significativa variedade de formas e apresentar alta resistência a solicitações mecânicas em função de seu peso próprio relativamente baixo.

Seguem conforme Figura 13 (a e b), alguns exemplos da utilização de estruturas da Madeira Laminada (glulam).

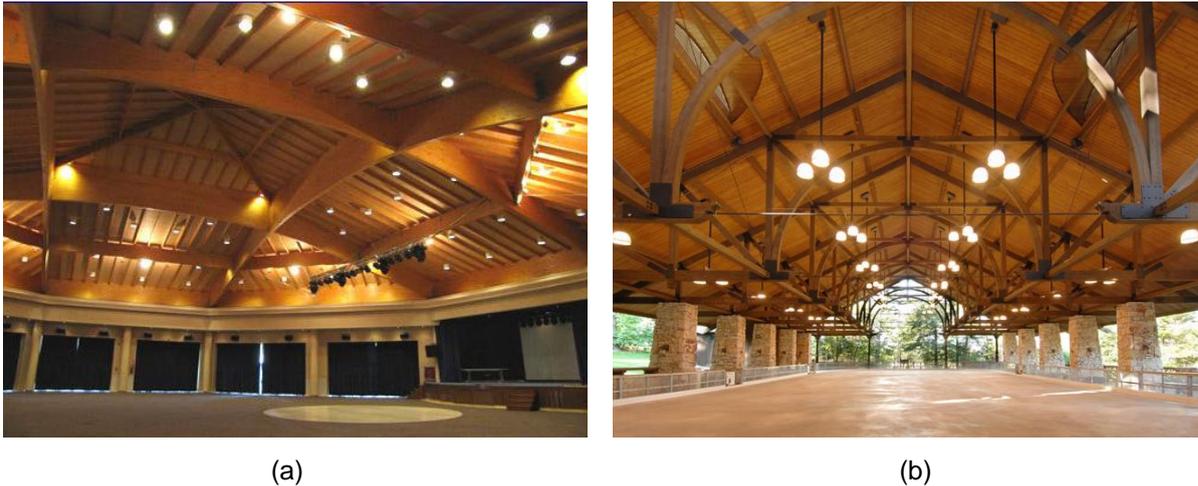


Figura 13 - MLC no Hotel San Valentim, Chiclana / Espanha (a); MLC utilizada em cobertura de barracões(b)

Fontes: Tecno 3 Representações (2001) (a); Unadilla (2011) (b)

2.6 Adesão na madeira

Segundo a *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 1994) o adesivo é uma substância capaz de unir materiais a partir do contato de suas superfícies.

Adesivos são capazes de transferir e distribuir forças, também responsáveis em aumentar a resistência e a espessura do compósito. Para uma efetiva transferência de forças de uma parte para outra, depende da força dos elos de uma cadeia imaginária de uma junta adesiva colada. Assim, o desempenho da aderência depende de quão bem podemos compreender e controlar a complexidade de fatores que constituem as ligações individuais - madeira, adesivo e regiões de interfase - que determina a força da cadeia.

Um adesivo líquido deve molhar e espalhar livremente para fazer contato íntimo com ambas às superfícies da madeira, a fim de obter a força máxima do conjunto. Moléculas do adesivo devem difundir em cada uma das superfícies para fazer o contato com a estrutura molecular da madeira, de modo que a força de atração intermolecular entre o adesivo e a madeira possa tornar eficaz.

As superfícies de madeira podem parecer lisas e planas vistas a olho nu, mas através de exame microscópico é observado a real aparência da madeira, aparecendo picos e vales repletos de fibras soltas e outros detritos. Tais condições de superfície podem causar bolsas de gás e bloqueios que impedem o umedecimento completo do adesivo e introduzir as concentrações de tensões após a

cura do mesmo. Assim, o adesivo líquido deve ter molhabilidade elevada, combinada com uma viscosidade de modo a produzir o fluxo capilar ideal para penetrar na estrutura de madeira, ao mesmo tempo deslocando e absorvendo água, ar e contaminantes em sua superfície.

A pressão no conjunto é muito importante e é utilizada para melhorar a molhabilidade, forçando o adesivo líquido a fluir sobre as superfícies, deslocando os bloqueios de ar e fazendo com que o adesivo penetre na madeira.

O umedecimento da superfície ocorre quando o ângulo de contacto (o ângulo formado entre a borda de uma gota de adesivo e a superfície de madeira) se aproxima de zero. O ângulo de contato se aproxima de zero em três situações:

- quando a superfície tem uma energia de atração elevada;
- quando o adesivo tem uma afinidade para a aderência;
- quando a tensão de superfície do adesivo é baixa.

Se uma gota de adesivo se espalha e torna uma fina película, aproximando do ângulo de contato à de zero, o adesivo se espalhou bem e fez contato íntimo com a superfície (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 1999).

As diferenças na capacidade de molhabilidade das superfícies de madeira diferentes são ilustrados por um teste simples gota de água, mostrados na Figura 14.

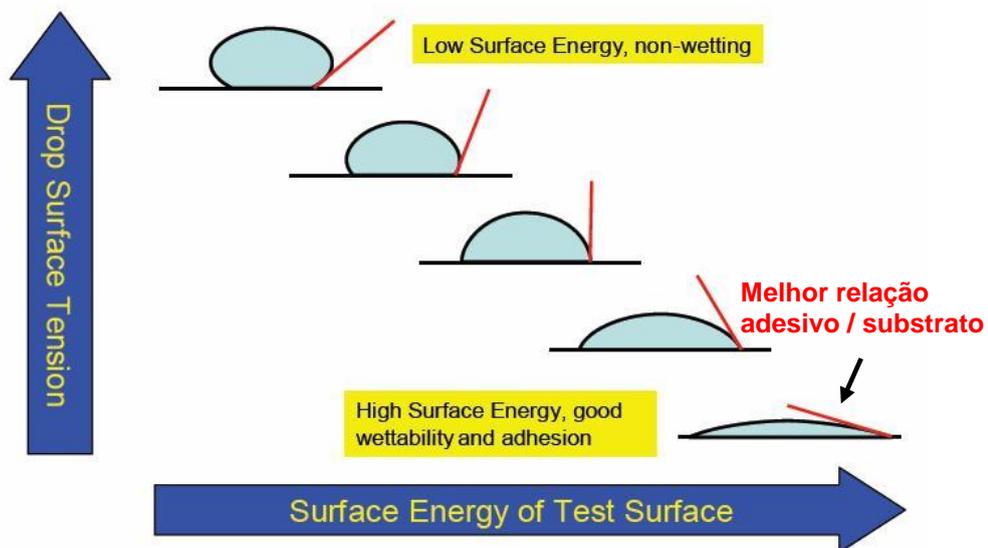


Figura 14 - Relação entre a molhabilidade de superfície de acordo com seu ângulo de contato
Fonte: AST PRODUCTS (2010)

O adesivo necessita, além de obter a resistência de colagem suficiente para manter as partes unidas, também necessita ter o tempo de vida esperado para o produto fabricado em suas condições de uso (AZAMBUJA, 2006). Inicialmente, manter uma alta resistência da linha de cola é um processo relativamente fácil, porém, mantê-la a longo prazo exposta a condições ambientais severas, é um processo muito mais difícil. A longo prazo a madeira, adesivos e produtos colados deterioram a uma taxa determinada pelos níveis de temperatura, umidade, tensão e em alguns exemplos, por concentrações de certas substâncias químicas e a presença de micro-organismos. O desempenho a longo prazo é comparado com a habilidade de um produto resistir à perda de uma propriedade mecânica medida sobre o tempo de exposição. Um produto durável é aquele que não mostra perdas de propriedade em serviço maiores que de madeiras da mesma espécie e qualidade (FOREST PRODUCTS LABORATORY, 1999).

Segundo Parra-Serrano, (2009), o adesivo precisa ser capaz de:

- espalhar sobre a superfície a ser colada;
- transferir para a outra parte que está sendo colada;
- solidificar (curar);
- minimizar o custo final do produto.

2.6.1 Tipos de adesivos utilizados na madeira

Segundo Eckelman (2012), dentre os adesivos mais utilizados em madeira destacam-se os de origem orgânica. Eles se distinguem entre adesivos de origem animal e sintético. Os adesivos de origem sintéticos são os mais empregados na indústria madeireira por apresentarem grande resistência a água e por não sofrerem ação de microorganismos. Os mesmos são classificados em termofixos e termoplásticos.

Dentre os adesivos termofixos, podem-se destacar: fenol-formaldeído, ureia-formaldeído, poliuretanos, epóxi e resorcinol-formaldeído.

Dentre os termoplásticos, onde se caracterizam pela sua cura irreversível, podemos destacar o tanino e caseína, porém não são resistentes a ambientes agressivos.

2.6.1.1 Características do adesivo resorcinol-formaldeído

Segundo Teles (2009), o resorcinol-formaldeído é uma resina de cura a frio, sendo necessário o uso de catalisador e, além da utilização em peças de madeira laminada colada, é usado em construções navais, aviação e outros.

O resorcinol-formaldeído conhecido comercialmente como Cascophen, possui características típicas, como fato de proporcionar alta adesão, excelente resistência à água e intempéries quando exposto a condições climáticas adversas. Porém este tipo de adesivo é quimicamente muito caro, é produzido em alguns países e o seu alto valor agregado faz com que pesquisas utilizando outros tipos de adesivos economicamente mais viáveis e preocupados com o meio ambiente (devido à alta toxicidade do formaldeído) ganhem um destaque no setor madeireiro (PIZZI, 1994).

Segue na Tabela 5 as propriedades físicas da resina de resorcinol-formaldeído

Tabela 5 - Características da resina resorcinol-formaldeído

Resorcinol-formaldeído	Característica
Tipo de cura	À frio
Coloração	Marrom
Viscosidade	500 a 800 cP
Validade	1 ano
Toxicidade	Alta

Fonte: Pedrosa et al. (2005)

Chugg (1964 apud TELES, 2009) afirma que a peça de madeira a ser colada com adesivos à base de resorcinol-formaldeído não deve ultrapassar 15% de teor de umidade no momento da colagem, pois existe a possibilidade de falha nas linhas de cola se a madeira ficar exposta a uma baixa umidade relativa. Isto se deve ao fato de que todos adesivos são menos resistentes em tração do que em cisalhamento, e a medida que as peças vão perdendo água, elas se contraem e tensões de tração são formadas ao longo da peça, as quais podem ser fortes suficientes para que ocorra a delaminação, falha na linha de cola ou perda de colagem.

2.7 Madeiras utilizadas para fabricação da Madeira Laminada Colada

Segundo Azambuja (2006), para a fabricação de Madeira Laminada Colada, é muito importante fazer o corte a fim de aproveitar o máximo de madeira adulta com maior densidade e melhores qualidades de resistência. A densidade da madeira é um dos principais fatores para a fabricação da MLC de boa qualidade, pois interfere na qualidade da adesão.

Lobão e Gomes (2006) mostraram que madeiras de alta densidade são de difícil colagem, pois permite pouca penetração do adesivo, ocasionando baixa resistência da linha de cola, formando uma junta de qualidade inferior quando comparado a madeiras de baixas densidades.

Atualmente as indústrias de madeira no Brasil utilizam na maioria das vezes madeira do gênero *Pinus*, que possuem densidade em torno de 500 kg/m³ (NBR 7190/97). Porém alguns estudos incluem outros gêneros de madeira como *Eucalyptus*, *Schizolobium amazonicum* Huber ex. Ducke (parica), *Sextonia rubra* (louro vermelho) como alternativas na indústria de MLC. Estudo como o de Melotto (2007) mostra a vantagem de utilizar a madeira de reflorestamento *Eucalyptus grandis* neste segmento. Ele estudou tempo de adesão, da temperatura e pressão de colagem na tensão de limite de cisalhamento desta espécie colada com adesivo sem solvente. Ele concluiu que, por ser uma espécie de média densidade, suas propriedades mecânicas a torna adequada para fins estruturais.

Teles (2009) avaliou MLC produzidas com espécie de Louro vermelho, avaliando a adesão da cola a base de resorcinol-formol em ensaios mecânicos não destrutivos, concluindo também uma grande viabilidade de produção de MLC com esta espécie.

Também estudos com outros tipos de madeira como parica foram propostos por Terezo e Szucs (2010). Eles avaliaram esse tipo de madeira para utilização em estruturas para MLC, por se tratar de uma das espécies pioneiras em reflorestamento, onde obtiveram resultados satisfatórios de ensaios de resistência e módulo de elasticidade, quando fabricadas com adesivos a base de resorcinol-formol e emulsão polimérica.

2.7.1 Madeiras utilizadas neste estudo

A fim de desenvolver alternativas para indústria moveleira, para este estudo foram selecionadas três espécies de madeira, sendo elas a *Corymbia maculata* - Maculata, *Cupressus lusitanica* Mill - Cupressus e *Hevea brasiliensis* (Willd. ex Adr. de Juss. Muell.-Arg) clone RRIM 600 - Seringueira, espécies ainda não exploradas e não utilizadas para utilização em MLC.

a) *Corymbia maculata*, comumente pode ser conhecido como Eucalipto maculata

O gênero *Eucalyptus* é considerado como a maior possibilidade para produzir produtos na substituição de espécies (folhosas) nativas no Brasil. Segundo Austrália (2008), a espécie *Corymbia maculata*, é originária da Costa Leste da Austrália. Esta árvore cresce bem em locais favoráveis, geralmente atingindo 35 a 45 m de altura e 1 a 1,3 m de diâmetro à altura do peito (DAP), com árvores excepcionalmente grandes chegando a 70 m e superior a 3 m (DAP). Seu cerne é castanho claro à castanho escuro. O alburno é claro e pode alcançar até 8 cm de diâmetro.

Possui boa trababilidade. É utilizada atualmente em engenharia de construção pesada e também utilizada como molduras, pisos, cabos de ferramentas (pois esta espécie possui alta resistência ao choque), na construção naval e utilizada para uso em produtos de compensados de madeira.

O alto teor de extrativos pode ser um problema quando a colagem de adesivos for do tipo fenólico.

Propriedades da madeira:

Densidade básica: ~790 kg/m³

Contração radial: 4,3%

Contração tangencial: 6,1%

Esta madeira ainda pouco estudada em termos de propriedades estruturais. Interramnense (1998) avaliou o comportamento dessa madeira para utilização em compensados e constatou que esta espécie possui alto potencial para a utilização em escala comercial na indústria moveleira e laminadora, devido sua boa estabilidade dimensional.

b) *Cupressus lusitanica* Mill.

Cupressus lusitanica Mill. foi derivada do México e Guatemala. Apresenta crescimento rápido, com produtividade média de até 30 m³/ha.ano, e pode ser cultivado mesmo em terrenos rasos, nos quais seu crescimento pode superar o de *Pinus elliottii* var. *elliottii*.

Segundo Estados Unidos (2003 apud PEREIRA e HIGA, 2003), a madeira *Cupressus* tem cor amarelada, às vezes marrom pálida ou ligeiramente rosada. A grã é reta e a textura, fina e uniforme. Medianamente estável, empena muito pouco e seca rapidamente ao ar, com pouca ou nenhuma rachadura superficial ou de topo.

Possui grande quantidade de nós, o que implica na redução de sua resistência mecânica.

A madeira é de fácil trababilidade, aceita bem vernizes, colas e pinturas. É empregada para produção de postes, mourões, em carpintaria de obra, na produção de alguns tipos de móveis, caixotarias e construções rurais.

De acordo com Pereira e Higa (2003), *Cupressus lusitanica* Mill. comparada ao *Pinus elliottii*, possui estabilidade dimensional semelhante e em relação à composição química, apresenta maiores teores de lignina e extrativos totais.

Propriedades da madeira:

Densidade básica: 434 kg/m³

Contração radial:3,5%

Contração longitudinal:5,6%

A escolha desta espécie foi influenciada pela semelhança ao gênero de *Pinus* comumente utilizada na indústria de MLC.

c) *Hevea brasiliensis* (Willd. Ex ADR de Juss.) Muell. Arg.

A *Hevea brasiliensis*, conhecida comumente como seringueira tem como principal finalidade a produção de látex aqui no Brasil. Já no sudeste da Ásia, eles já utilizam essa madeira como matéria prima para indústria moveleira, obtendo uma cultura de grande importância econômica com aptidão dupla látex/madeira.

As árvores de seringueira de São Paulo chegam a apresentar um DAP de 30 a 35 cm podendo ser aptas para o corte de madeiras serradas com aproximadamente 200 árvores/hectare, obtendo-se uma produção de até 1m³ de

madeira por árvore, possibilitando a extração de 130 a 180 toneladas de madeira/ha em um seringal no final do seu ciclo produtivo (INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS - IAC, 2008).

A madeira recém-serrada apresenta uma coloração clara do branco ao bege e às vezes com um tom rosáceo e tende a amarelar quando é submetida à secagem. Não apresenta diferenciação entre cerne e alburno. Possui densidade básica ~560 a 650 kg/m³.

Parra - Serrano et al. (2012) destacam o bom comportamento na usinagem da madeira de Seringueira em processos de corte longitudinal e transversal, serrado, furação, torneamento, pregação, colagem e ausência de defeitos, como nós. Pode ainda ser facilmente tingida e curvada com o uso de vapor.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Preparação das sementes para posterior extração do óleo

Para este estudo, foram utilizados 2 tipos de sementes de espécies diferentes, sendo elas:

- Semente selvagem (sem origem)
- Semente IAC 80 (fornecida pelo IAC)

Para a semente selvagem, houve o cultivo desde a produção de mudas a partir das sementes até a etapa final de extração do óleo, de acordo com a sequência mostrada abaixo:

Plantio → Colheita → Secagem → Armazenamento → Extração do óleo → Filtragem do óleo → Testes físicos → Óleo para ser utilizado como matéria-prima para o adesivo poliuretano

A semente IAC 80 foi adquirida no Instituto Agronômico de Campinas - IAC, não houve acompanhamento da produção e o processo iniciou-se a partir da extração do óleo.

Para os testes no poliuretano, foram avaliados três tipos de óleos extraídos:

- Óleo da semente selvagem - OMS
- Óleo da semente IAC 80 – OM80
- Óleo de mamona adquirido comercialmente - OMC

3.1.1 Manejo da semente selvagem

Para assegurar um alto volume de sementes para a extração do óleo, foram adotadas algumas técnicas de cultivo.

a) As mudas oriundas das selvagens foram plantadas aleatoriamente na área em frente ao LEM, 60 dias após serem semeadas em tubetes para garantir maior rendimento de todas as sementes plantadas, como mostra a Figura 15 (a). As sementes foram replantadas sem nenhum tipo de preparo do solo, como tipo de adubação e espaçamento entre as mudas mostrados na Figura 15 (b), com tempo estimado para a produção dos frutos de cerca de 6 meses.



Figura 15 – Mudanças de Mamona nos tubetes (a); mudanças já plantadas (b)

b) Além da plantação de mudas novas, houve o aproveitamento das sementes retiradas das mamoneiras já nascidas naturalmente em torno do LEM (Figura 16(a) e (b)):



Figura 16 - Mamoneiras selvagem crescidas naturalmente sem manejo (a) e (b)

c) Também foram colhidas sementes de diferentes locais da cidade, a fim de haver um mix de variedades e uma maior massa de sementes para o momento da extração conforme Figura 17 (a) e (b):



(a)



(b)

Figura 17 - Colheita das sementes de mamona em vários locais da cidade (a); colheita manual (b)

3.1.2 Reconhecimento dos cachos prontos para a colheita

Foi desenvolvida uma metodologia no laboratório de Engenharia da Madeira com o objetivo de conhecer o ciclo vegetativo de cada cacho e saber o tempo exato da colheita que foi totalmente manual.

Foram estabelecidos 5 estágios para os cachos de mamona a fim de avaliar o melhor estágio para a retirada dos cachos como observado na Figura 18.

1° estágio: Início do ciclo. Aparecem os primeiros brotos de mamona, ainda alaranjados;

2° estágio: Todos os frutos do cacho estão formados, porém ainda muito verdes;

3° estágio: Alguns frutos já se apresentam secos, melhor período para a retirada dos cachos;

4° estágio: Todos os frutos já estão secos, sendo grandes os riscos de perder sementes;

5° estágio: O cacho já foi perdido, pois não há mais frutos.



Estágios 1

2

3

4

5

Figura 18 – Ciclo dos cachos de mamona para identificação do melhor estágio para a colheita

Após estabelecido o estágio 3 como o ideal para a colheita dos cachos, houve um acompanhamento do ciclo de vida dos cachos de mamona, avaliando o tempo de vida de cacho e avaliou-se as melhores épocas do ano para a colheita.

3.1.3 Estratégias de controle de dispersão das sementes de mamona

O objetivo foi evitar que as sementes deiscantes se dispersassem, causando prejuízos com a perda das sementes.

A primeira tentativa (Figura 19 (a)), foi a de envolver os cachos da mamoneira com sacos de polietileno de baixa densidade (PEBD) furados com a ajuda de uma tesoura para facilitar a saída de água das sementes do fruto.

Na segunda tentativa (Figura 19 (b)), o material utilizado para envolver os cachos foi um tecido tipo tule (furos com 3 milímetros), a fim de não prejudicar o desenvolvimento do cachos e reter as sementes de forma desejada.

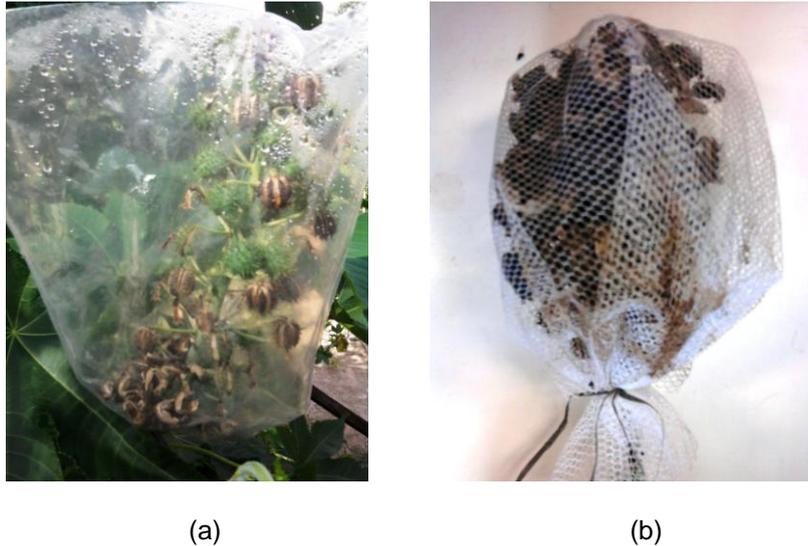


Figura 19 - Controle da dispersão das sementes com saco de polietileno (a); com tecido tule (b)

3.1.4 Teste com diferentes temperaturas no processo de secagem dos frutos

A secagem dos cachos foi realizada ao ar livre e em estufa.

A secagem das sementes ao ar livre consistiu em espalhar os frutos (cachos e cocos) em uma superfície plana aberta seca e que recebia altos níveis de insolação. Cobriram-se os cachos com uma tela fina (sombreiro), para evitar que as sementes não se espalhassem no momento em que os frutos deiscentes estouraram (Figura 20 (a)).

A estufa utilizada (Figura 20 (b)) foi sem circulação de ar e a secagem dos frutos foram realizadas nas temperaturas de 40°C, 60°C e 80°C e tempo de 3 horas.



Figura 20 - Secagem do fruto ao ar livre (a); secagem do fruto em estufa (b)

3.1.5 Armazenamento

Após secas as sementes, as mesmas foram armazenadas em sacos simples para posterior extração do óleo. O tempo do armazenamento foi de 45 dias.

3.2 Propriedades do Cultivar IAC 80

O IAC desenvolveu um cultivar de porte alto, denominado IAC 80, Figura 21 (a) e (b) com o objetivo de inserir no cultivo pequenas propriedades familiares, disponibilizando colheita em várias etapas do ano. O cultivar foi obtido por seleção massal, coletada em Pirapozinho, SP no ano de 1976.



(a)

(b)

Figura 21 - Plantação (a) e Semente IAC 80 (b)
Fonte: IAC (2012)

Características do cultivar IAC 80:

- Ciclo: 240 dias
- Espaçamento: 2,50 x 1,00m
- Gasto de sementes: 4 a 5 kg / ha
- Porte: 2,50 a 3,00m
- Fruto: deiscente, com espinhos.
- Produtividade média: 1.500 a 4.000 kg / ha
- Reação a doenças: Fusariose e bacteriose (S), mofo-cinzento (MS)
- Colheita: manual e parcelada
- Teor de óleo: 47-49%

Vantagens do cultivar IAC 80:

A semente está adaptada às condições ecológicas paulistas, tendo também bom desempenho em culturas realizadas no Centro-Oeste e algumas regiões do Nordeste e possibilita alta produção de mamona concomitantemente à produção de culturas alimentícias precoces em consórcio de fileiras duplas, através de pequenas modificações no sistema (IAC, 2012).

3.3 Extração do óleo das sementes de mamona selvagem (OMS) e sementes IAC80 (OM80)

Para extração do óleo de mamona, foi desenvolvida juntamente com a empresa Tecnal Equipamentos para laboratório, uma extratora de óleo a frio com características semelhantes às do modelo indicado por Drummond et al.(2006) (Figura 22). O conjunto consiste nas seguintes peças:

- êmbulo: consiste na junção de duas partes totalizando 21 cm de altura e diâmetro de 10 cm, com finalidade de prensar as sementes no interior do cilindro extrator

- cilindro extrator: tubo com 30 cm de comprimento, 11 cm de diâmetro interno e 3 mm de espessura de parede, acessório onde foram colocadas as sementes para serem prensadas pelo êmbulo. Após a prensagem, sobra no tubo um resíduo de sementes esmagadas chamado de torta residual que pode ser prensada novamente até atingir o maior rendimento possível;

- placa perfurada: suporta toda a massa sob prensagem e deixa o óleo fluir pelos furos de 1mm de diâmetro;

- prensa: com capacidade de 100 toneladas foi utilizada para prensagem total. O conjunto foi acoplado à prensa, onde através de acionamento mecânico o óleo foi extraído sob força aproximada de 20 toneladas (Figura 23 (a, b e c)).

Todo o processo foi realizado com as sementes em temperatura ambiente, com o objetivo de efetuar a extração sem alterar as características do óleo.

Após a prensagem, além do óleo extraído também sobrou como sub-produto a torta de mamona, composta por semente triturada + óleo não extraído. Esse material foi inutilizado, por se tratar de um produto tóxico (Figura 23 (d)).



Figura 22 - Componentes do extrator de óleo de mamona



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 23 - Conjunto Prensa + Extrator (a); Detalhe do óleo jorrando (b); óleo extraído à temperatura ambiente (c); Torta restante do processo (d)

O cálculo do rendimento foi obtido pela relação entre a quantidade de sementes que entraram na prensa (em gramas) pela quantidade de óleo obtido por prensagem (em gramas).

Após extraído, o óleo passou por um processo de filtragem em tecido de algodão para maior purificação e retirada de grãos maiores, mostrado na Figura 24



Figura 24 - Filtragem do óleo recém extraído

3.4 Características físicas e físico-químicas dos óleos extraídos

Foram caracterizados os óleos extraídos para comparação com o óleo de mamona comercial.

3.4.1 Aspecto visual

Os dois tipos de óleos extraídos foram comparados ao óleo comercial. Foi observada a quantidade de partículas a olho nu bem como aspecto geral incluindo a coloração das amostras.

3.4.2 Densidade

É a relação entre a massa de uma substância e o seu volume medido nas mesmas condições.

A densidade é importante para determinar a pureza do material, já que os resultados podem indicar a presença de água ou contaminantes na amostra.

Metodologia:

Foi colocado 100 ml de óleo em uma proveta previamente tarada. Foi anotado o seu peso. A densidade foi calculada através da eq.(1):

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (1)$$

ρ = densidade, g/cm³;

m = massa da amostra, g;

v = volume da amostra, cm³.

3.4.3 Índice de acidez

Técnica empregada: (MORETTO; FETT, 1989)

Procedimento: Pesaram-se dois gramas da amostra em um erlenmeyer de 125 ml. Foi adicionado 25 ml de solução de éter etílico + álcool (2+1) e agitou-se a solução. Foi adicionada duas gotas de indicador de fenolftaleína, titulou com solução de hidróxido de sódio 0,1 N até a coloração rósea. Em seguida foi feito o cálculo seguindo a eq.(2)

$$IA = \frac{v \times f \times 5.61}{p} \quad (2)$$

IA = Índice de acidez, % ;

v = volume de hidróxido de sódio 0,1 N gasto na titulação, ml;

f = fator da solução de hidróxido de sódio;

p = peso da amostra, g.

O óleo de mamona comercial (OMC) foi utilizado tal/qual, de acordo com o certificado de análise do fornecedor n° 0408/11.

3.5 Seleção das três espécies de madeira

a) *Corymbia maculata* (Maculata)

Neste estudo foram utilizadas árvores desta espécie escolhidas aleatoriamente dentro de um talhão na estação experimental de Ciências Florestais de Anhembi no município de Anhembi – SP. Localizado de 100 a 400 m de altitude, com 26°00' de latitude S e 151°00' a 152°00' de longitude E.

Após o desdobro mostrado na Figura 25 (a) foram retiradas 60 peças com dimensões 2,5 x 7,5 x 47,0cm Figura 25 (b) de tábuas aleatórias, submetidas à secagem em estufa até atingir um teor de umidade médio de 12%.



(a)

(b)

Figura 25 - Desdobro de *Maculata* (a); Peças após o desdobro (b)

b) *Hevea brasiliensis* (Seringueira)

Neste estudo foram utilizadas árvores de seringueira do clone RRIM 600 escolhidas aleatoriamente dentro do tratamento de campo instalado em 1989 no município de Mococa – SP. Localizado a 665m de altitude, com 21°28' de latitude S e 47°01' de longitude E; com temperatura de 24,5°C e precipitação média anual de 1500 mm. Das árvores foram retiradas 60 peças com dimensões 2,5 x 7,5 x 47,0cm (Figura 26 (a) e (b)), submetidas à secagem em estufa até atingir um teor de umidade médio de 12%.

Efetuuou-se a avaliação visual das diferentes peças a serem utilizadas excluindo-se aquelas com defeitos como nós e rachaduras.



(a)

(b)

Figura 26- Peças de seringueira após o desdobro (a) e (b)

c) Cupressus lusitanica Mill (Cupressus)

Neste estudo foram utilizadas árvores desta espécie escolhidas aleatoriamente dentro do estado do Paraná. Das árvores foram retiradas 80 peças com dimensões 2,5 x 7,5 x 47,0cm (Figura 27 (a) e (b)) submetidas à secagem em estufa até atingir um teor de umidade médio de 12%.

Foram retiradas 20 peças a mais do que o número adotado para as outras árvores devido à quantidade de nós presentes na amostra, característica da espécie.



(a)



(b)

Figura 27- Peças de Cupressus após desdobro (a) e (b)

Efetou-se a avaliação visual das diferentes peças a serem utilizadas excluindo-se aquelas com maior quantidade de defeitos (principalmente nós).

3.6 Caracterização das amostras de madeira

Nesta etapa, foram efetuadas análises de teor de umidade e densidade básica aparente dos lotes das espécies de Maculata, Cupressus e Seringueira.

3.6.1 Teor de umidade

O teor de umidade das amostras das três espécies estudadas foram calculadas segundo a norma NBR 7190/97 ((eq.(3)) que estabelece a relação entre o peso inicial da madeira e peso após secagem em estufa a $103 \pm 2^\circ\text{C}$ durante 48 horas até atingirem peso constante.

$$U(\%) = \frac{m_i - m_s}{m_s} \times 100 \quad (3)$$

U = teor de umidade da amostra, %;

m_i = massa inicial da madeira, g;

m_s = massa da madeira seca, g.

Após determinação do teor de umidade, as amostras foram acondicionadas em estufa com circulação de ar a 30°C e foram efetuadas medições com o medidor elétrico de umidade durante três dias até atingirem o teor de umidade de 12%.

3.6.2 Densidade aparente

A determinação da densidade das madeiras foi calculada segundo a norma NBR 7190/97. A densidade é definida pela razão entre a massa e o volume de corpos de prova com teor de umidade a 12% e calculada com a equação eq.(4):

$$\rho_{ap} = \frac{m_{12}}{V_{12}} \quad (4)$$

ρ_{ap} =densidade aparente, Kg/m^3 ;

m_{12} = massa da madeira a 12% de umidade, Kg;

V_{12} =volume da madeira a 12% de umidade, m^3 .

3.7 Características do adesivo comercial Resorcinol-formaldeído

Segundo o fabricante, o Cascophen RS-216-M é um adesivo a base de Resorcinol-formaldeído, especialmente desenvolvido para colagens de madeira, chapas duras e outros materiais a fim de proporcionar liga bastante durável.

Este adesivo é utilizado em conjunto com o Preparado Endurecedor FM-60-M, onde misturados asseguram maior eficácia da colagem.

A receita padrão de preparação do adesivo final é 100 partes de Cascophen tal/qual e 20 partes de Preparado Endurecedor tal/qual. A receita preparada tem duração de 1 hora em temperatura de 30°C.

A aplicação pode ser feita com pincel e aconselhada aplicar nas duas faces a serem unidas para melhor eficiência da colagem. A gramatura para estruturas de madeira variam de 300 a 500g/m² de mistura por plano de cola.

O tempo mínimo de prensagem à 28°C é de 6 a 8 horas e atingirão a cura total do conjunto madeira + adesivo após 10 dias (MOMENTIVE, 2011).

3.8 Procedimento experimental da produção do poliuretano em laboratório

3.8.1 Reagentes e Equipamentos

Foram utilizados os seguintes materiais para a preparação dos adesivos:

- Óleo de mamona, dentre eles:

a) OMC do fornecedor Aboissa, com funcionalidade OH: 2.7

b) OMS e OM80

- Isocianato MDI, cedido pela empresa BASF

- Nitrogênio gasoso

Equipamentos: Agitador mecânico, balança semi-analítica, sistema de lavador de gás adaptado, proveta, balão de fundo redondo 250mL, aparelho de ultrassom, cronômetro e termômetro.

3.8.2 Aparato experimental

Os adesivos foram preparados todos em sistema mono-componente, onde foi variada a formulação de acordo com a razão molar desejada [NCO/OH]. Esta razão foi determinada através de relação molar entre os grupos NCO do isocianato MDI, sendo para cada 2 mols de NCO consiste em 1 mol de MDI e os grupos de óleo de mamona, sendo para cada 2.7 mols de OH consiste em 1 mol de óleo.

Somani et al. (2003) realizaram uma experiência de poliuretano com três tipos de poliols provenientes de óleo de mamona, a fim de avaliar a resistência ao cisalhamento com diferentes razões molares do adesivo. O adesivo com a relação NCO/OH igual a 1,3 foi o que possibilitou a melhor resistência ao cisalhamento. Essa razão foi tomada como base para a metodologia do presente estudo.

Sendo assim, para a 1ª etapa do desenvolvimento, variaram-se as razões molares para identificar algumas propriedades dos adesivos, dentre elas: tempo em aberto, quantidade de bolhas e resistência mecânica.

Foram calculadas a quantias de óleo e isocianato a serem pesadas em cada batelada conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Quantidade de cada material (g) para síntese do adesivo

Razão Molar	0.6	1.0	1.4	1.8	2.2
Massa OM	140,00	142,00	129,00	120,00	110,00
Massa MDI	30,45	51,48	65,47	78,30	87,73

O óleo de mamona e o isocianato MDI foram previamente pesados e adicionados lentamente no balão em atmosfera dinâmica de Nitrogênio (comum sem purificação prévia). Para substituição do lavador de gás adaptou-se um frasco (tipo erlenmeyer) de fluxo de baixa vazão na linha de gás contendo mercúrio e glicerina para remover ou diminuir as quantidades de água e oxigênio, tanto do gás quanto do interior do balão de reação. O sistema foi mantido em agitação a 60 rpm em temperatura ambiente (28 °C) com tempo reacional de 45 minutos para todos os óleos de mamona avaliados. Foi utilizado ultrassom para auxiliar na diminuição de bolhas. O aparato está mostrado na Figura 28.

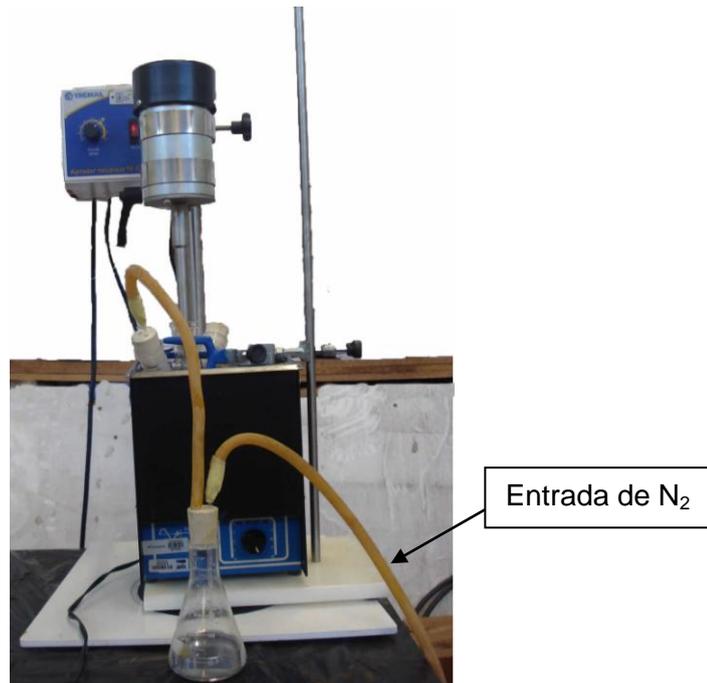


Figura 28- Ilustração da pré - montagem do sistema de reação com o frasco lavador de nitrogênio já acoplado ao sistema

Durante o período reacional foi observada a quantidade de bolhas visualmente através do aumento do volume do balão e o aspecto geral do adesivo.

Após o término da reação, o adesivo foi despejado em um recipiente e cronometrado o tempo em aberto em segundos (tempo em que se consegue trabalhar com o adesivo antes de endurecer) de cada experiência.

3.9 Preparação do poliuretano com óleos de mamona extraídos no laboratório LEM (OMS e OM 80) e adquirido comercialmente (OMC)

a) Síntese do PU com óleo de Mamona selvagem (OMS) e óleo de mamona da semente IAC 80 (OM80), com razões molares $[NCO/OH]= 0.6, 1.0, 1.4, 1.8$ e 2.2 , descritos na Figura 29, enfatizando os principais problemas que ocorreram durante o processo.

Tipo de óleo	Tempo de reação	Tempo em aberto	Quantidade de bolhas	Situação no momento da reação química
OMS RM 0.6	180 segundos	-	Alta (reprovado)	 A three-necked reactor containing a yellow, foamy substance. A blue clamp is visible on the top neck.
OMS RM 2.2	120 segundos	-	Alta (reprovado)	 A three-necked reactor containing a yellow, foamy substance. A blue clamp is visible on the top neck.
OM80 RM 0.6	300 segundos	-	Alta (reprovado)	 A three-necked reactor containing a yellow, foamy substance. A blue clamp is visible on the top neck.
OM80 RM 2.2	220 segundos	-	Alta (reprovado)	 A person's hands are holding a three-necked reactor containing a yellow, foamy substance. The reactor is being held over a white sink.

Figura 29 - Poliuretano fabricado com óleo de mamona selvagem (OMS) e óleo da semente IAC 80 (OM80)

Foram realizadas as sínteses com as Razões Molares NCO/OH: 0.6 e 2.2, porém não foi possível completar o tempo reacional dessas razões molares, contudo não prosseguimos as reações com as demais razões molares NCO/OH: RM 1.0, RM 1.4 e RM 1.8.

Os poliuretanos obtidos com óleo de mamona selvagem e proveniente da semente IAC 80 não deram continuidade para a próxima etapa do desenvolvimento

(colagem das amostras de madeira), pois foram reprovados ainda nesta fase inicial por apresentar alta quantidade de bolhas (observadas a olho nu), aumento significativo do volume no balão e cura rápida, apresentando um filme rígido impossibilitando o manuseio do adesivo antes dos 10 minutos de reação para todos os tratamentos.

b) Síntese do PU com óleo de Mamona Comercial com razões molares $[NCO/OH]= 0.6, 1.0, 1.4, 1.8$ e 2.2 , descritos na Figura 30, enfatizando as principais características que ocorreram durante o processo.

OMC	Tempo de reação	Tempo em aberto	Quantidade de bolhas	Situação no momento da reação
RM 0.6	45 minutos	8 horas	Baixa	
RM 1.0	45 minutos	2 horas	Baixa	
RM 1.4	45 minutos	360 segundos	Baixa	
RM 1.8	45 minutos	170 segundos	Baixa	
RM 2.2	45 minutos	15 segundos	Média	

Figura 30 - Poliuretano fabricado com óleo de mamona comercial (OMC)

Foram realizadas as sínteses com todas as Razões Molares NCO/OH (RM 0.6, RM 1.0, RM 1.4, RM 1.8 e RM 2.2), atingindo o tempo para a reação completa (45 minutos) .

Pode-se notar a variação significativa do “tempo em aberto” das diferentes razões molares avaliadas. Segundo Silva (2006), isso ocorre, pois a maior razão molar [NCO/OH] do adesivo facilita uma maior densidade das reticulações, acelerando o processo de cura. A presença dos grupamentos NCO em excesso reagem com a umidade do ar, facilitando a cura do poliuretano. O aumento da razão molar reduz o tempo em aberto do adesivo.

Somente o poliuretano proveniente do óleo comercial foi aprovado para as etapas de colagem e teste de cisalhamento no plano de cola das amostras de madeira.

3.10 Colagem dos adesivos nas amostras de madeira

Serão apresentados os procedimentos de colagem dos adesivos de mamona das razões molares [NCO/OH]: 0.6, 1.0, 1.4, 1.8 e 2.2 nas espécies selecionadas, procedimento de colagem do adesivo aplicado em 1 face da amostra, 2 faces e face úmida após definida a melhor razão molar encontrada dentre as cinco razões testadas em termos de resistência e procedimento de colagem do adesivo comercial resorcinol-formaldeído em 1 face e 2 faces do corpo de prova.

3.10.1 Procedimento de colagem do adesivo de mamona fabricado em laboratório

Após o término da reação, os adesivos de mamona foram despejados em um recipiente e aplicados imediatamente com a ajuda de uma espátula de madeira em sarrafos previamente selecionados sem defeitos e nós, de cada espécie, com dimensões de 40,0 x 5,2 x 2,0 cm a fim de diminuir o erro experimental e variância incontrolada dos tratamentos.

O procedimento de aplicação do adesivo para as 5 razões molares estudadas foi o mesmo, bem como o procedimento de aplicação para a colagem em 1 face. Após estipulada a razão molar considerada ótima em termos de resistência, o

adesivo foi aplicado em uma das faces da amostra, segundo Figura 31 (a, b e c). Em seguida os adesivos de mamona aplicados nas duas faces a serem unidas nas três espécies conforme Figura 31 (d).

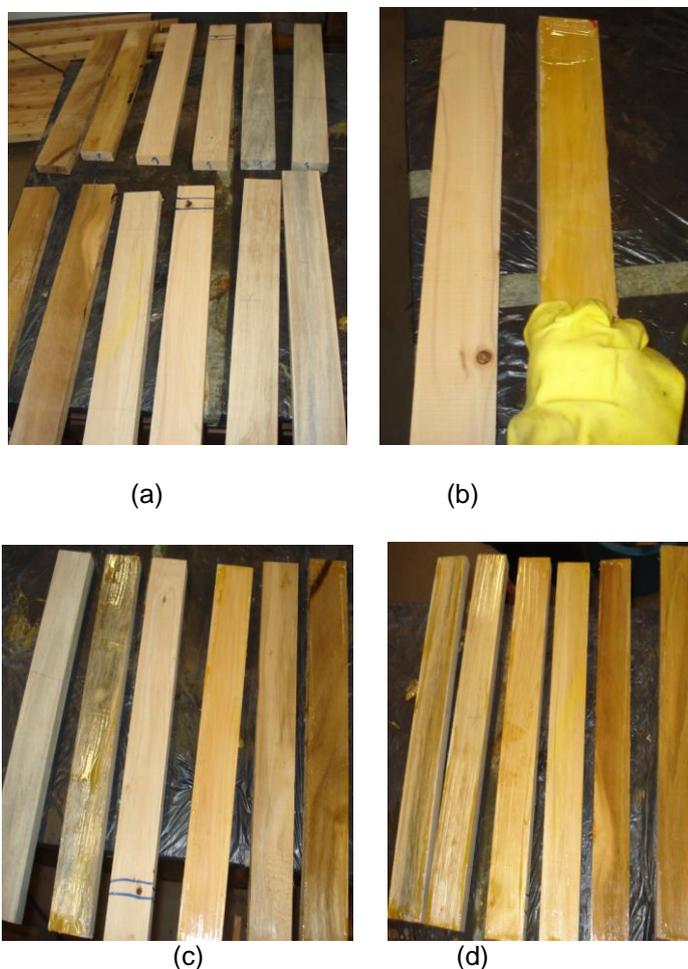


Figura 31 - Amostras de Maculata, Cupressus e Seringueira pré selecionadas (a); Procedimento de aplicação do PU mamona em uma das faces (b); peças já com o PU aplicado em uma das faces (c) e peças com o PU aplicado nas 2 faces e preparadas para serem unidas duas a duas

Também foi avaliada a interferência da umidade na superfície das amostras, para verificar se o adesivo de mamona é susceptível a esse tipo de situação devido a presença do isocianato, com a mesma relação [NCO/OH] das experiências com adesivo de mamona aplicado nas duas faces. A aplicação foi feita através de um pulverizador, molhando aleatoriamente as amostras de madeira (Figura 32 (a) e (b)). O adesivo de mamona foi aplicado após 5 minutos nas três espécies, conforme (Figura 32 (c, d e e)).

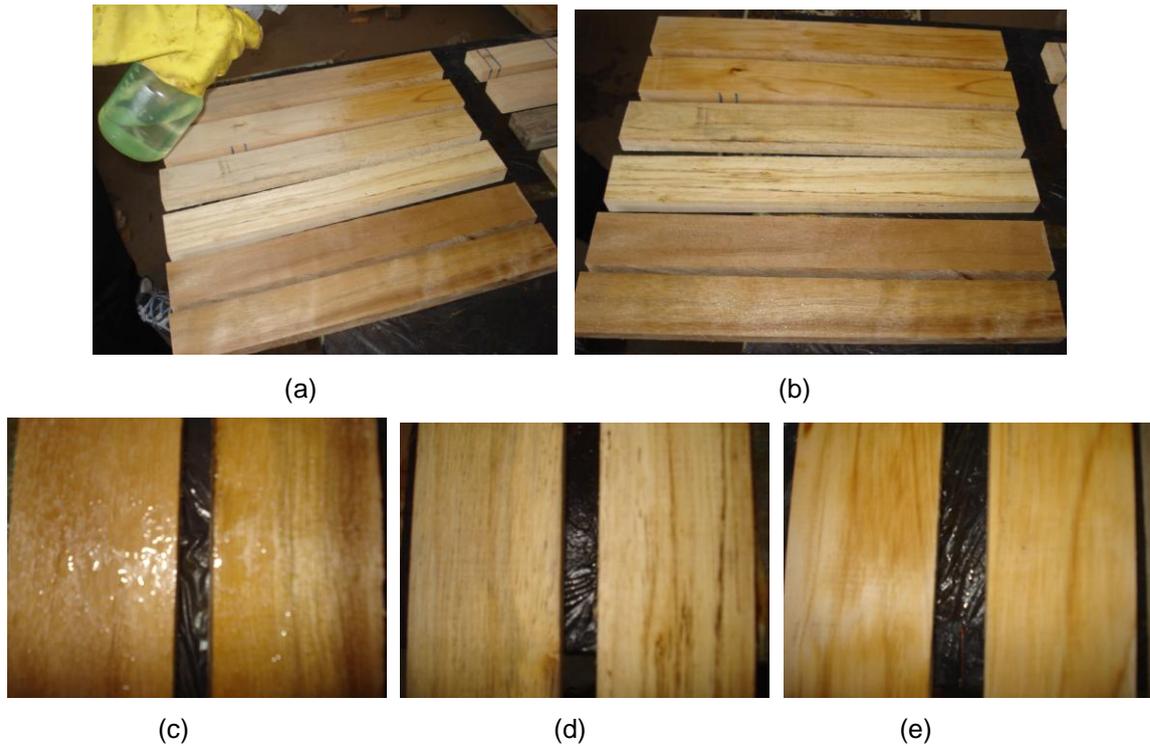


Figura 32 - Detalhe do pulverizador (a); amostras com as duas faces molhadas (b); detalhes do Maculata (c); da Seringueira (d); detalhe do Cupressus (e)

3.10.2 Procedimento de colagem do adesivo resorcinol-formaldeído

O adesivo a base de resorcinol-formaldeído (Cascophen –RS – 216) foi previamente preparado e aplicado seguindo a orientação do fabricante nas duas faces da amostra com a ajuda de um pincel (Figura 33 (a, b e c)) com gramatura de 250g/m² em cada face e aplicado esta gramatura em uma das faces das três espécies para efeito de comparação (Figura 33 (d)).

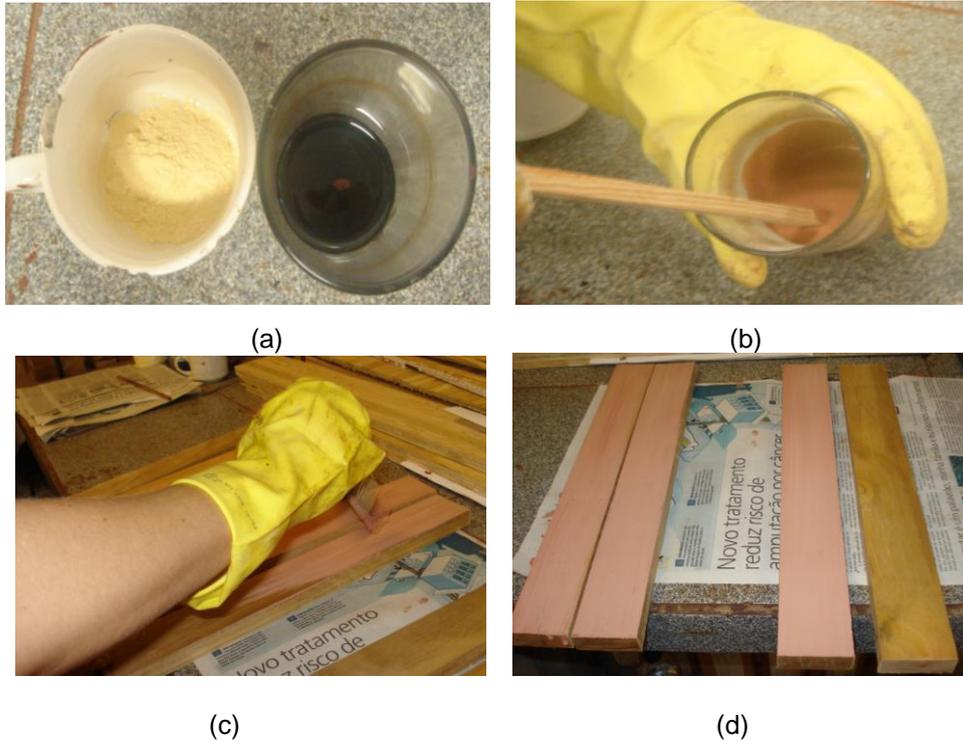


Figura 33 - Preparação do adesivo Cascophen e Endurecedor (a); mistura dos dois componentes (b); aplicação de adesivo resorcinol-formaldeído nas duas faces (c) e peças com o adesivo em ambas as faces e em 1 face (d)

3.11 Procedimento de prensagem

Para cada batelada, foi adotado um padrão de 3 pares de sarrafos empilhados, totalizando 18 tratamentos, conforme mostrado na Figura 34 (a) e (b). Foi utilizado um manômetro para o controle da pressão, bem como calço de madeira com um grampo de marceneiro para fixação das amostras. A pressão exercida sobre o sistema foi de 2.000 Kgf/cm². Como se trata de prensa hidráulica, a pressão tende a diminuir ao longo do tempo, com isso foi adotado um procedimento padrão, onde após 30 minutos de prensagem de cada batelada, foi dada uma carga até totalizar novamente 2.000Kgf/cm² de pressão no conjunto.

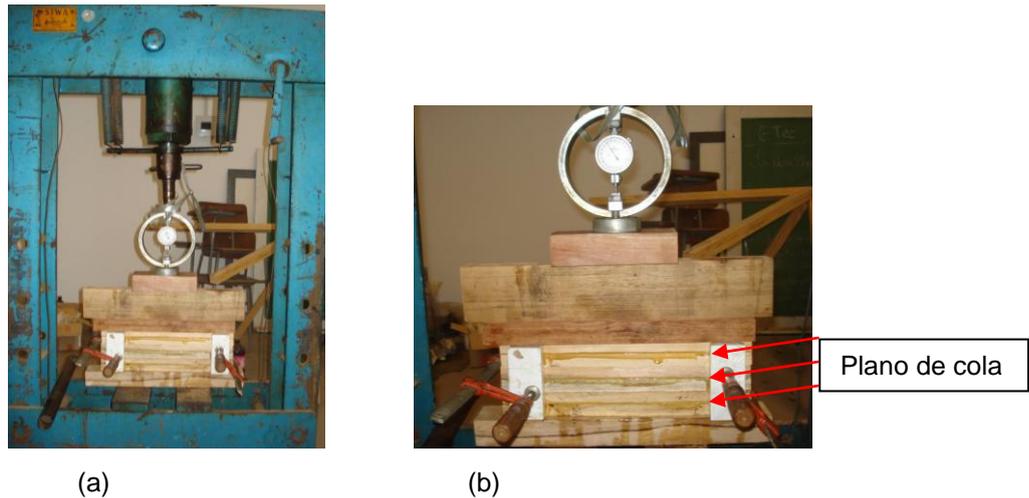


Figura 34 - Prensagem das amostras (a); Detalhe dos 3 pares de sarrafos e 3 linhas de cola (b)

O tempo de prensagem para todas as experiências foram de 48 horas devido ao tempo de cura lento do adesivo de PU, sendo um tempo bem superior ao tempo recomendado pelos fabricantes de adesivos em geral, que são em torno de 3 horas. Depois de prensadas, as amostras de madeira foram mantidas em condições controladas (22° C e 50% de umidade relativa). Respeitado o tempo de cura previamente estabelecido, os corpos de prova foram serrados nas dimensões exigidas pela norma e realizado o teste de resistência ao cisalhamento no plano de cola paralelo às fibras.

3.12 Ensaio de resistência ao cisalhamento (fv0)

Dentre os ensaios utilizados para determinação de propriedades mecânicas de madeira, podemos destacar o teste de cisalhamento paralelo onde é muito utilizado para a caracterização de MLC. Neste ensaio, o resultado é a tensão máxima de cisalhamento que pode ser sustentada por um material antes de sua ruptura.

O valor da resistência ao cisalhamento é calculada através da (eq. 5)

$$f_{v0} = \frac{F_{\text{máx}}}{A} \quad (5)$$

fv0 = resistência ao cisalhamento, N/mm² ou MPa

F_{máx} = máxima força cisalhante aplicada ao corpo-de-prova, N;

A = área inicial da seção crítica em um plano paralelo às fibras, mm².

3.12.1 Preparação dos corpos de prova para ensaio de cisalhamento

Para cada adesivo avaliado, foram utilizados 6 corpos de prova retirados de um mesmo sarrafo (Figura 35). Também foram retiradas amostras de madeira maciça de cada espécie para posterior comparação.



Figura 35 - Retirada dos 6 corpos de prova de cada experimento

Os corpos de prova foram confeccionados segundo a norma americana ASTM D 905-08 (Figura 36), com área média cisalhada de 190 mm².

Os ensaios de cisalhamento foram conduzidos a um carregamento na velocidade de 0,6 mm/min até a ruptura, em máquina universal de ensaios (Figura 37 (a e (b))), Para o cálculo foi anotado o valor máximo de carga. Também foi avaliado o tipo de falha ocorrido na ruptura (Figura 37(c)).

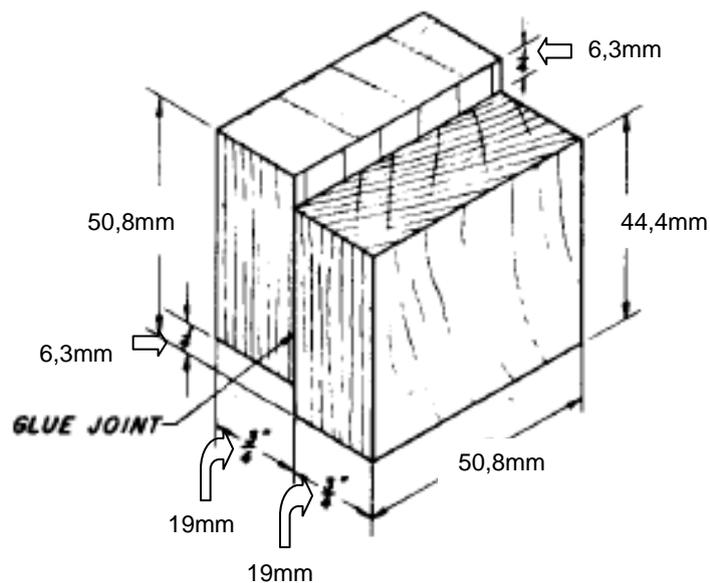


Figura 36- Corpo de prova segundo a norma ASTM D 905-08

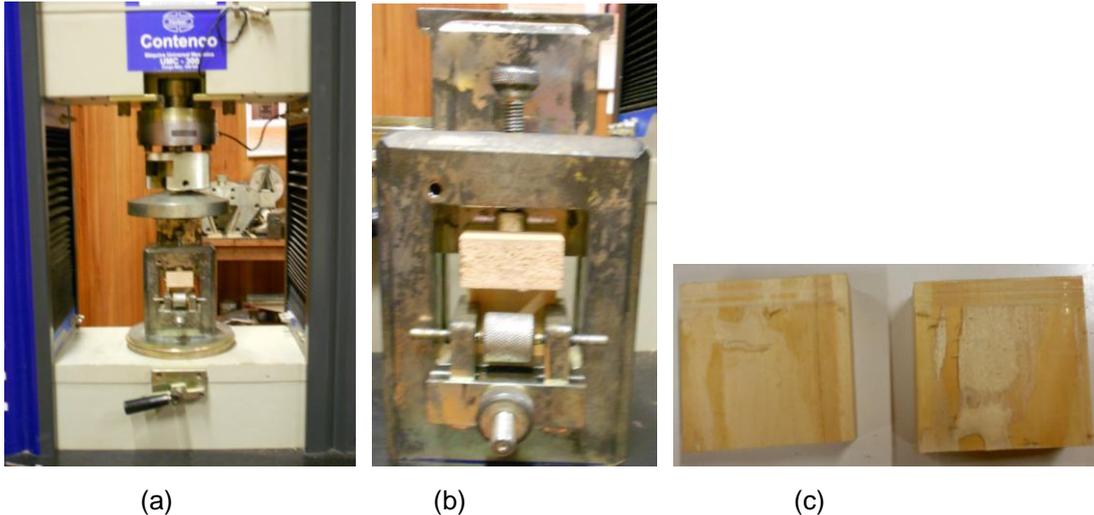


Figura 37 - Máquina de Ensaio Universal (a); detalhe do cabeçote para teste de cisalhamento (b);
Corpos de provas após o ensaio (c)

3.13 Delineamento experimental e análises estatísticas

Os dados foram analisados em experimento fatorial inteiramente casualizado, com 6 repetições por tratamento. Os dados foram obtidos através da análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade e erro. Os parâmetros dos modelos, tais como teste de homogeneidade de variância e distribuição normal dos resíduos foram checados usando o teste de Bartlett e Shapiro – Wilk. As análises foram realizadas usando o software R versão 2.14.2.

As análises estatísticas ocorreram para três situações:

1ª Situação: Adesivo de mamona em três espécies, a fim de avaliar o comportamento do adesivo, segundo sua aderência entre faces das amostras (corpos de provas colados em uma ou duas faces e colados nas duas faces com superfície da amostra úmida)

O arranjo estatístico utilizado nesta análise foi fatorial 3 x 3 sendo três espécies avaliadas (Maculata, Cupressus e Seringueira) e três condições de colagens (em 1 face, 2 faces e colagem em 2 faces úmidas) conforme Tabela 7.

Tabela 7 - Análise de variância para estudo entre adesivo de mamona

Causa de variação	Graus de liberdade
Espécie	2
Faces	2
Espécie * Faces	4
Tratamentos	(8)
Resíduo	44
Total	52

2ª Situação: Avaliação dos adesivos de mamona e adesivo resorcinol-formaldeído, variações entre tipos de espécies e aplicados os adesivos em uma face ou duas faces das amostras.

O arranjo estatístico utilizado nesta análise foi fatorial 3 x 2 x 2 sendo três espécies avaliadas (Maculata, Cupressus e Seringueira), dois tipos de adesivos (Adesivo de Mamona e Cascophen RS (Resorcinol-formaldeído) e 2 condições de colagem (colagem em 1 face, colagem em 2 faces) conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Estudo adesivo de mamona x adesivo Resorcinol-formaldeído

Causa de variação	Graus de liberdade
Espécie	2
Tipo de Adesivo	1
Faces	1
Espécie * Tipo de Adesivo	2
Espécie * Faces	2
Tipo de Adesivo * Faces	1
Espécie * Tipo de Adesivo * Faces	2
Tratamentos	(11)
Resíduo	54
Total	65

3ª Situação: Avaliação do adesivo de mamona, adesivo Cascophen (Resorcinol-formaldeído) e madeira maciça, a fim de avaliar diferenças entre os tipos de adesivos. Todas as amostras foram coladas nas duas faces. Foi admitido que a “cola” existente na madeira maciça é sua própria lignina, para efeito de comparação.

O arranjo estatístico utilizado nesta análise foi fatorial 3 x 3 sendo três espécies avaliadas (Maculata, Cupressus e Seringueira) e três tipos de adesivos (adesivo de mamona, adesivo resorcinol-formaldeído e Madeira Maciça) conforme Tabela 9.

Tabela 9 - Comparação entre adesivos

Causa de variação	Graus de liberdade
Espécie	2
Tipos de Adesivos	2
Espécie * Tipos de adesivos	4
Tratamentos	(8)
Resíduo	41
Total	49

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise Geral

Fluxograma das etapas do projeto evidenciando as principais situações que ocorreram durante o desenvolvimento (Figura 38)

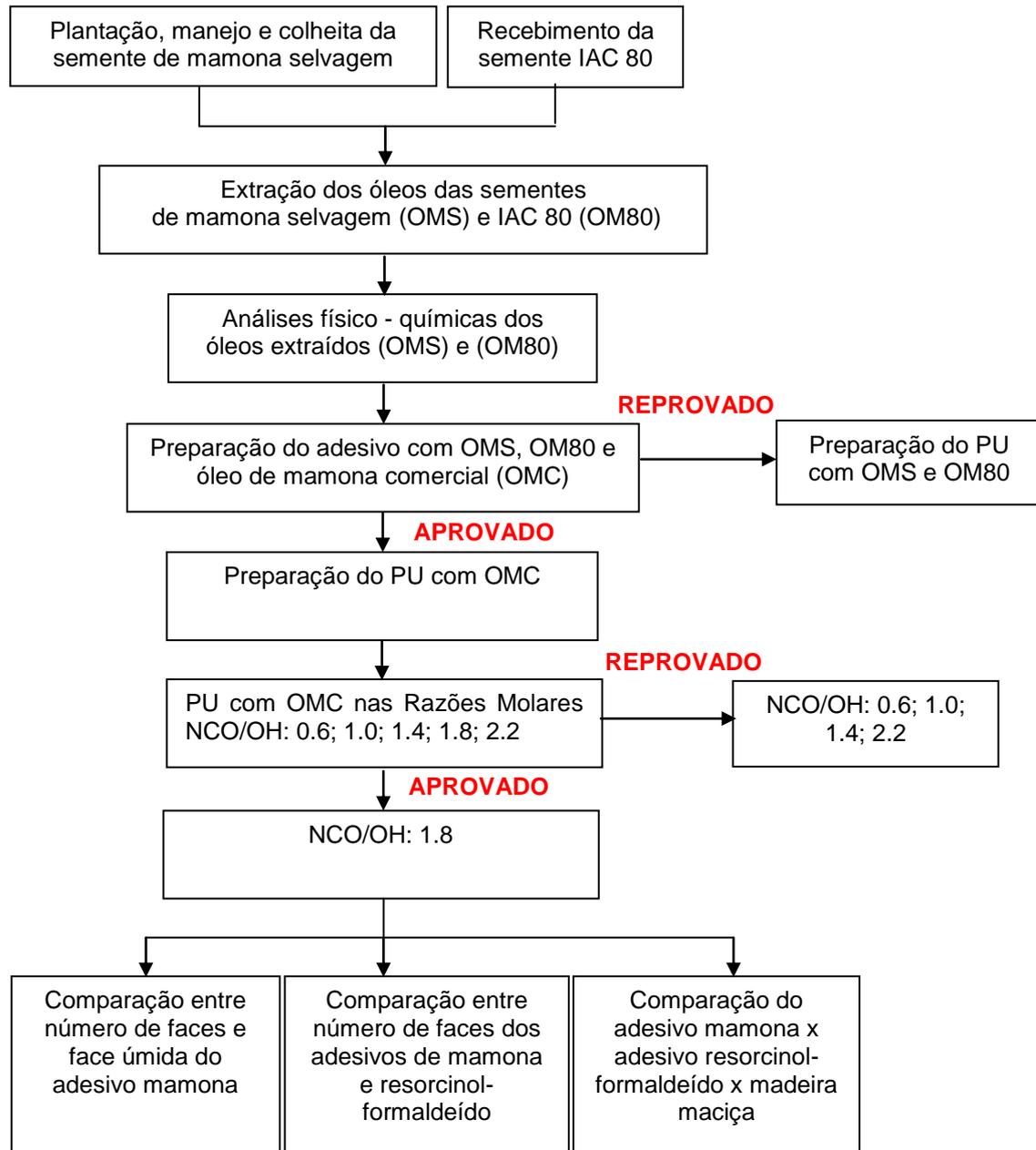


Figura 38 - Fluxograma das etapas do desenvolvimento da pesquisa

4.2 Resultados do manejo da semente de mamona

Foi analisado o período de maturação das sementes de mamona plantadas no laboratório LEM e o estágio número 3 foi considerado o melhor para a retirada dos cachos, tendo ciclo médio de vida de 45 dias, incluindo todas as estações do ano nesta média, como mostra na Figura 39.

N° do cacho	Data								Vida do cacho (dias)
	9/5/11	18/5/11	26/5/11	1/6/11	20/6/11	5/7/11	14/7/11	27/7/11	
1	1	2	2	2	2	3			56
2	1	2	2	2	3				42
3	2	2	2	2	3				33
4				1	1	3			56
5				1	1	2	2	3	43
6				1	1	2	3		37
7					1	1	2	2	23
8							1	2	13
9							1	1	13
10							1	2	13

Legenda:  finalizados
 em acompanhamento

Figura 39 - Exemplo de acompanhamento dos cachos de mamona

Segundo Savy Filho (2001), a época de plantio deve ser determinada de forma a aproveitar ao máximo o período chuvoso, mas sendo a colheita feita em época seca. Para isso, deve-se observar o ciclo da cultivar a ser plantada e o início e fim do período chuvoso. De uma maneira geral, deve-se plantar a mamona entre outubro e novembro, ocorrendo queda de produtividade com o afastamento dessa época.

Foi acompanhado somente o período de maturação dos cachos de mamona. Savy Filho (2001) relata que o ciclo vegetativo completo da variedade IAC 80 é de 240 dias.

Estratégias de controle de dispersão das sementes de mamona

A primeira tentativa foi utilizar sacos de polipropileno, a segunda de utilizar tecido permeável tule.

Na primeira tentativa, apesar dos sacos estarem furados, a umidade dentro deles causava o apodrecimento dos frutos, pois a permeabilidade do saco plástico não foi suficiente para a drenagem da água.

Na segunda tentativa envolvendo os cachos de mamona com o tecido tule, os resultados foram satisfatórios, entretanto possui difícil inserção nos cachos dos pés de mamona pelo fato de ser um método manual, impossibilitando a aplicação deste método em uma grande plantação, por exemplo.

Processo de secagem dos frutos - testes em diferentes temperaturas

A secagem dos cachos foi realizada através de secagem ao ar livre e secagem em estufa

O procedimento de secagem ao ar livre foi o mais lento, pois variou de acordo com as condições climáticas do local. Na média a secagem ocorreu de quatro a oito dias para que todos os frutos liberassem completamente as sementes.

A secagem de sementes na estufa foi o processo mais produtivo, pois demandou menos tempo (4 horas), porém exigiu maquinário específico (estufa). A temperatura ideal para secagem dos frutos foi 40°C, pois evitou o ressecamento e garantiu maior aproveitamento dos frutos.

4.3 Rendimento dos óleos de mamona extraídos

O rendimento em óleo extraído de mamona selvagem e IAC 80 foram respectivamente 34,2% e 33,1%. Segundo Fornazieri Jr. (1986), uma ótima extração de óleo de mamona possibilita um rendimento de 45%.

Savy Filho (2001) relata que o teor médio de óleo da variedade IAC 80 é de 47 %. Em laboratório o rendimento foi considerado bom, mesmo porque o extrator foi adaptado, não foi realizada a reprensagem da torta e não houve extração por solventes.

4.4 Características dos óleos utilizados neste estudo

O laudo técnico do óleo de mamona comercial (Tabela 9) e os resultados das análises químicas e físico-químicas realizadas no LEM dos óleos de mamona extraídos (OMS e OM80) estão apresentados nas Tabelas 10 e 11 respectivamente.

Tabela 10 - Laudo obtido pelo fornecedor do óleo de mamona tipo 1

Certificado de análise n° Lote 0408/11	Método	Especificação	Resultado
Apresentação 25°C	Visual	Líquido oleoso	Conforme
Índice de Hidroxila	AOCS Cd 13-60	Min. 159,0	162
Densidade 20°C	AOCS Cc 10 a 25	0,940 a 0,970	0,950
Cor Iovibond 5 ¼	AOCS Cc 13 b-45	Max 20,0 a/2,0 v	18,0a/1,8 v
Acidez (FFA %)	AOCS Cd 3d-63	Max. 1,0	0,64
Índice Saponificação	AOCS TI 1a-64	176-186	182
Teor de Umidade(%)	Karl Fisher	Max.0,16	0,10
Índice de Iodo	AOCSTI g1a-64	82,0 a 90,0	86
Viscosidade Gardner 25°C	Gardner Holdt	U a V	U a V

Fonte: Aboissa óleos vegetais (2011)

Tabela 11 - Análise das amostras segundo método Moretto e Fett (1989)

	Método	Especificação	Resultado OMS	Resultado OM80
Apresentação 25°C	Visual	Líquido oleoso	Conforme	Conforme
Densidade 20°C	Moretto e Fett (1989)	0,940 a 0,970	0,97	0,97
Acidez (FFA %)	Moretto e Fett (1989)	Max. 1,0	0,42	2,50

Não foi possível realizar todas as análises de classificação dos óleos extraídos devido por falta de equipamentos sofisticados e específicos para as análises.

Segundo Moretto e Fett (1989), o índice de acidez é definido como o número de mg de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres da amostra. Este teste indica o estado de conservação do óleo, ou seja, a validade do mesmo uma vez que com o tempo, pode provocar hidrólise na amostra. Ribeiro e Seravalli (2004) revelaram que o estado de conservação do óleo está totalmente relacionado com a natureza e qualidade da matéria-prima, com a qualidade e o grau de pureza do óleo, com o processamento e, principalmente, com as condições de conservação, pois a decomposição dos glicerídeos é acelerada por aquecimento e pela luz.

Análise do resultado de acidez

A acidez do OM80 apresentou valores quase três vezes superiores ao OMC e OMS. Devido a esse resultado o óleo proveniente da variedade de mamona IAC 80, foi reprovado no desenvolvimento do poliuretano. Não foi possível realizar a síntese química do adesivo em todas as razões molares NCO/OH: 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.2 devido a alta quantidade de bolhas produzidas e o consequente aumento do volume no balão da reação.

O resultado do índice de acidez do OMS foi inferior ao OMC (praticamente a metade), porém o óleo foi também reprovado no desenvolvimento na síntese do poliuretano em todas as razões molares NCO/OH: 0.6, 1.0, 1.4, 1.8, 2.2.

O que pode ter contribuído para o não cumprimento da síntese completa para os dois tipos de óleo foi o fato de não se ter feito uma filtragem fina logo depois da extração. O óleo extraído bruto, de acordo com Rittner (1996) tem um teor variável de ácidos graxos livres. Essa acidez ocorre devido à hidrólise dos glicerídeos, provocada pela enzima lipase presente na semente; nas sementes o óleo é contido em bolsões proteicos que protegem da ação dessa lipase, a qual somente tem oportunidade de agir quando esses bolsões são rompidos, seja por manipulação inadequada, durante o seu processamento ou até mesmo durante sua extração.

O óleo extraído no laboratório LEM foi somente filtrado em um tecido de algodão para a retirada de grãos maiores. A filtragem em escala industrial é mais eficaz, pois é feita através de filtros-prensa e maquinários específicos que contribuem para a purificação do óleo.

Devido a essa purificação, foi possível realizar a síntese das 5 razões molares somente com o óleo de mamona comercial (OMC).

4.5 Caracterização das amostras de madeira

Foram avaliadas as densidades aparentes e teores de umidade das espécies Maculata, Cupressus e Seringueira.

4.5.1 Densidade aparente

Os valores encontrados nos lotes para as espécies Maculata, Cupressus e Seringueira foram respectivamente 980, 460 e 685 kg/m³.

4.5.2 Teor de umidade

Os resultados obtidos das espécies Maculata, Cupressus e Seringueira foram respectivamente, 18,2, 15,5 e 15,5 %.

4.6 Teste preliminar de cura do poliuretano de mamona

Antes de dar início ao estudo dos adesivos, foi avaliado na madeira de Cupressus o tempo de cura e o comportamento do adesivo de mamona com razão molar 1.4 (Figura 40 (a)).

Pode-se notar a tendência geral dos primeiros quatro pontos e o último ponto indicando que o sistema entrou em regime de saturação da propriedade a partir do 32º dia devido à formação de um patamar paralelo ao eixo x. Porém o sistema ainda não está completamente saturado pelo fato de ainda possuir leve tendência ao aumento de resistência como observado na Figura 40 (b).

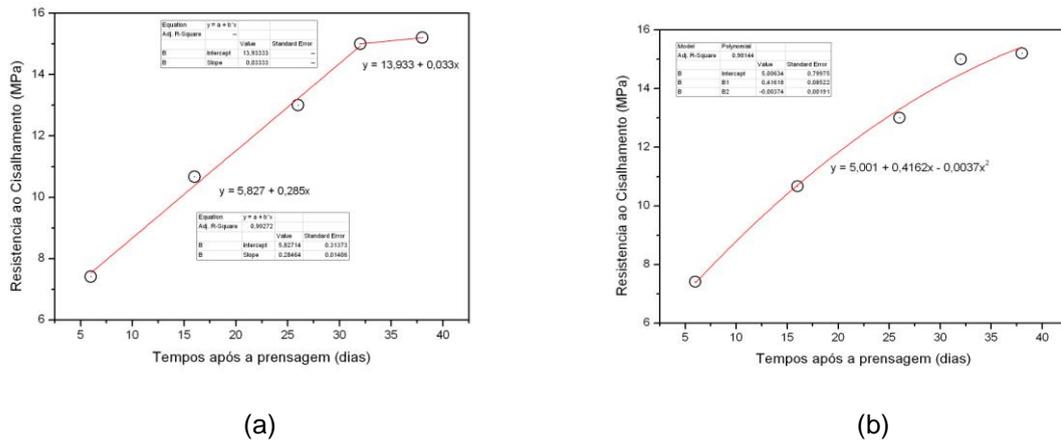


Figura 40 – Resistência ao cisalhamento no plano de cola em função do tempo pós-prensagem (a); ajuste polinomial (b)

Com base nessa afirmação, foi definido o tempo mínimo para a realização dos ensaios de cisalhamento para todas as razões molares [NCO/OH] de 35 dias.

4.7 Identificação da melhor razão molar [NCO/OH] em relação à resistência nas três espécies

Para este estudo, foram analisadas as cinco razões molares de adesivo de mamona com óleo comercial, sendo elas NCO/OH = 0,6, 1,0, 1,4, 1,8 e 2,2 nas espécies de Maculata, Cupressus e Seringueira, a fim de identificar a melhor razão molar em termos de resistência ao cisalhamento da madeira (Figura 41).

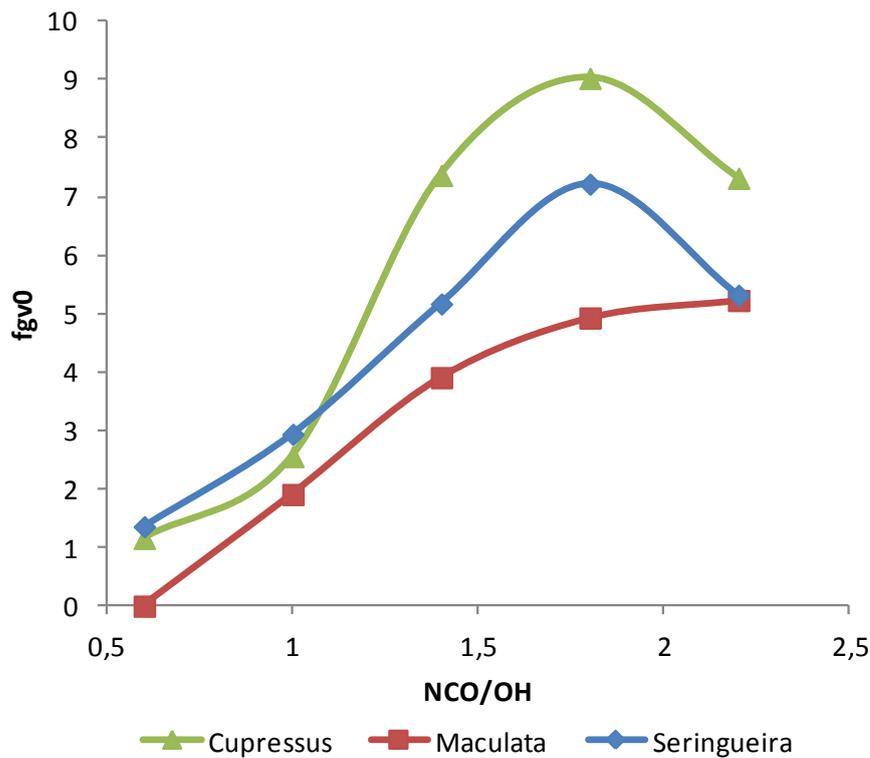


Figura 41 - Resistência ao cisalhamento no plano de cola (fgv0, MPa) em função da razão molar NCO/OH

A melhor razão molar encontrada foi 1,8, que possibilitou a melhor resistência para as três espécies, porém essa razão foi considerada alta em termos de sustentabilidade. Mesmo assim essa razão foi tomada como base definida para as etapas subsequentes da pesquisa.

Observou-se que a espécie Cupressus apresentou maiores valores de resistência ao cisalhamento (fgv0) em todas as razões molares avaliadas, identificado a princípio como a espécie de maior potencial para produtos engenheirados quando utilizado o adesivo de mamona.

4.8 Identificação dos tipos de falhas pós ruptura encontrados em diferentes razões molares [NCO/OH]

Segundo Parra-Serrano (2009), pode-se identificar os tipos de ruptura de emendas ocorridas durante o teste de resistência ao cisalhamento, a fim de tentar entender as relações entre as características do processo em questão, qualidade do

adesivo empregado e as interações madeira/substrato. Para isso a autora definiu 3 tipos possíveis de falha que podem ocorrer durante o processo.

- Falha na cola: a ruptura ocorre na cola sem envolver fratura na madeira;
- Falha na madeira: a ruptura ocorre na madeira sem envolver fratura na cola;
- Falha mista: a ruptura ocorre na madeira e parcialmente na cola, envolvendo uma ou as duas partes do corpo de prova.

Para uma boa eficiência do adesivo, o melhor tipo de falha que pode ocorrer é tipo FALHA NA MADEIRA, pois caracteriza o plano de cola como tendo um comportamento mecânico equivalente ao da madeira maciça.

4.8.1 Tipos de falhas encontrados nas madeiras

Nas Figuras 42, 43, 44, 45 e 46, pode-se observar o aspecto do adesivo de mamona em corpos de provas após os ensaios de resistência nas diferentes razões molares NCO/OH (0.6, 1.0, 1.4, 1.8 e 2.2), bem como os tipos de falhas encontrados nas espécies de Maculata, Cupressus e Seringueira.

Vale ressaltar que para a Maculata, na razão molar 0.6 não ocorreu a adesão do adesivo na madeira, impossibilitando até mesmo a confecção dos corpos de prova para os ensaios de cisalhamento.

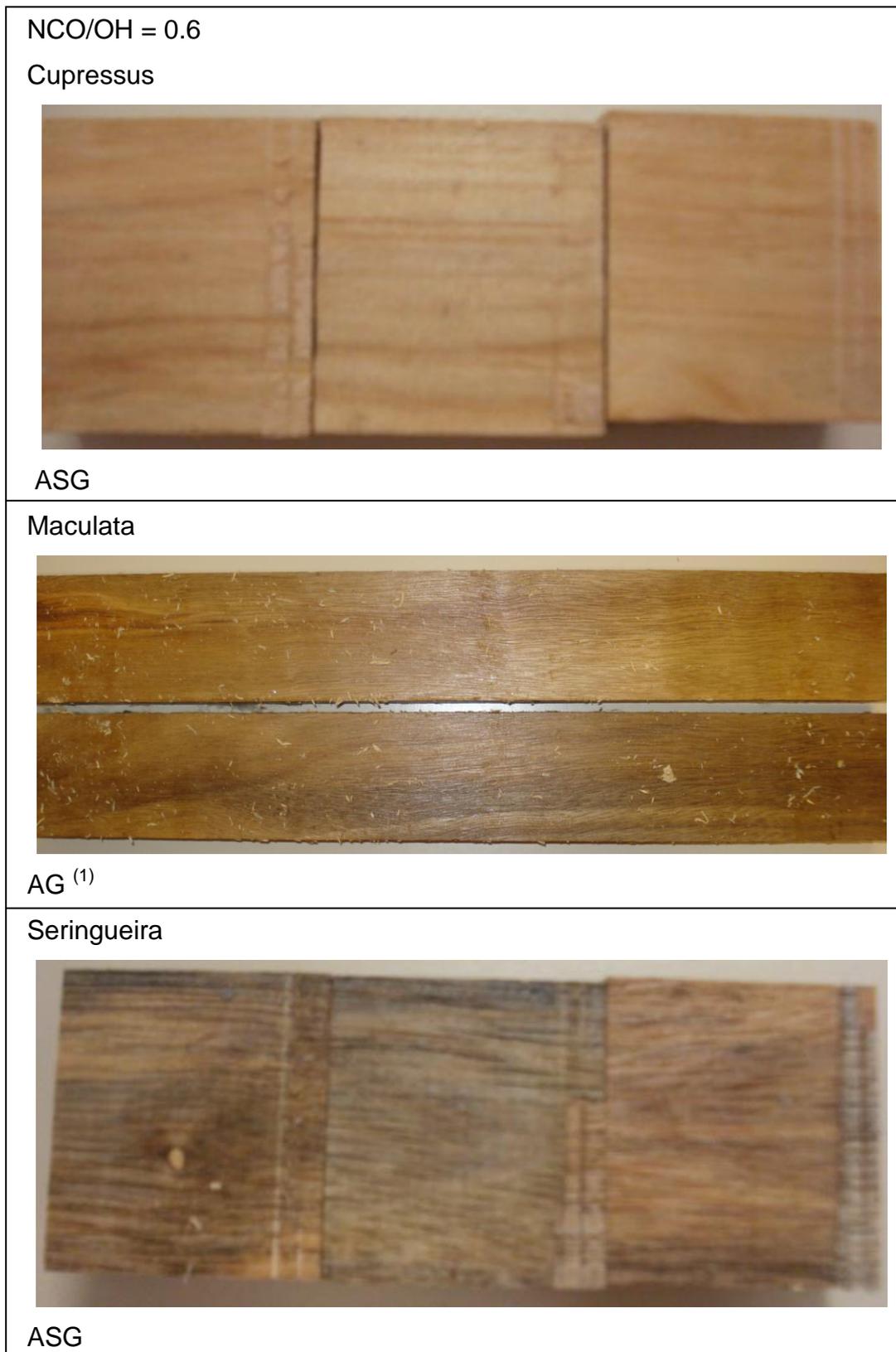


Figura 42 - Características das falhas observadas depois da ruptura ao cisalhamento dos corpos de prova das três espécies colados com o adesivo de mamona sintetizado co NCO/OH=0.6

^(*): não ocorreu a adesão

AG: Adesivo com aspecto gelatinoso

ASG: Adesivo sem aspecto gelatinoso



Figura 43 - Características das falhas observadas depois da ruptura ao cisalhamento dos corpos de prova das três espécies colados com o adesivo de mamona sintetizado co NCO/OH=1.0

AG: Adesivo com aspecto gelatinoso
ASG: Adesivo sem aspecto gelatinoso



Figura 44 - Características das falhas observadas depois da ruptura ao cisalhamento dos corpos de prova das três espécies colados com o adesivo de mamona sintetizado co NCO/OH=1.4

ASG: Adesivo sem aspecto gelatinoso

NCO/OH = 1.8
Cupressus



ASG

Maculata



ASG

Seringueira



ASG

Figura 45 - Características das falhas observadas depois da ruptura ao cisalhamento dos corpos de prova das três espécies colados com o adesivo de mamona sintetizado co NCO/OH=1.8

ASG: Adesivo sem aspecto gelatinoso

NCO/OH = 2.2
Cupressus



ASG

Maculata



ASG

Seringueira



ASG

Figura 46 - Características das falhas observadas depois da ruptura ao cisalhamento dos corpos de prova das três espécies colados com o adesivo de mamona sintetizado co NCO/OH=2.2

ASG: Adesivo sem aspecto gelatinoso

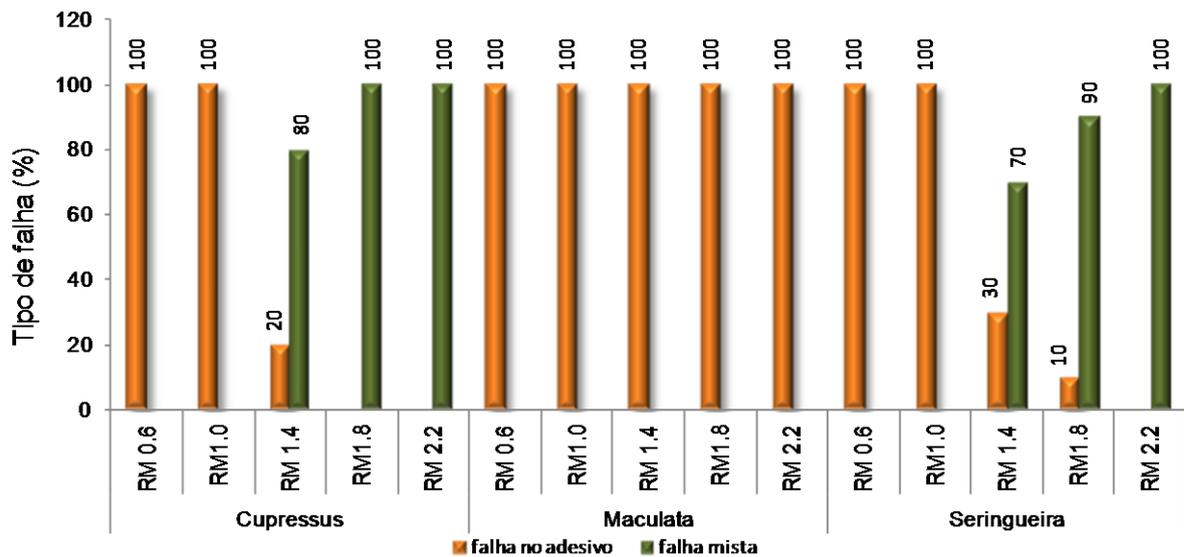


Figura 47- Características das falhas observadas depois da ruptura ao cisalhamento dos corpos de provas colados com o adesivo de mamona sintetizado

Para as espécies de Cupressus e Seringueira nas razões molares NCO/OH 1.8 e 2.2 ocorreram tipo de falha mista, evidenciando os ótimos resultados de resistência ao cisalhamento devida à grande afinidade do adesivo com a madeira de Cupressus.

Para a espécie de Maculata, todas as condições molares na espécie foram observadas a frequência de 100 % de falha no adesivo. Isto mostrou que não houve afinidade da madeira com o adesivo de mamona para essa espécie. Isso pode influenciar nos resultados de resistência mecânica (cisalhamento) dos tratamentos em que essa madeira foi utilizada.

4.9 Avaliação do adesivo de mamona segundo sua aderência entre faces

Foi avaliada a eficiência do adesivo fabricado com óleo de mamona comercial e com razão molar NCO/OH: 1.8, no que se refere ao seu comportamento quando aplicado em apenas 1 das faces de contato, nas 2 faces de contato e nas duas faces previamente umedecidas com água. No quadro de análise de variância apresentado da Tabela 12 verifica-se que houve diferença estatística entre espécies, mas não houve influência importante do número de faces e nem da umidade adicionada nelas. A interação entre os tratamentos não foi significativa ao nível mínimo de 5% de probabilidade, indicando que o comportamento do número de faces foi o mesmo para todas as espécies.

Tabela 12 - Componentes de variância referentes à resistência ao cisalhamento da madeira de Cupressus, Maculata e Seringueira com adesivo de mamona

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Valor de F	Pr (>F)
Espécie	2	788,9	394,4	110,655	$< 2 e^{-16}$
Número de faces	2	15,9	7,9	2,226	0,120 ns
Espécie * faces	4	7,6	1,9	0,535	0,711 ns
Resíduo	44	156,8	3,6	-	-

Nível de confiança: 95%

Coeficiente de Variação: 20,53%

Os resultados de resistência ao cisalhamento (f_v0) de madeira maciça (MM_{lit}) foi adotado como referência o estudo de Nogueira et al.,(2012) onde os autores estudaram a MLC com variações entre adesivos e espécies. Os valores correspondentes de resistência ao cisalhamento de madeira maciça foram respectivamente de 10,4 MPa para *Eucalyptus grandis* (MM_{lit}) e 9,2 MPa para *Pinus elliottii* (MM_{lit}).

Parra-Serrano et al. (2012) estudou a Seringueira para fabricação de vigas laminadas coladas e constatou que a resistência da madeira maciça (MM_{lit}) foi 10,4MPa.

A espécie de Maculata não possibilitou boa ancoragem do adesivo, a resistência ao cisalhamento no plano de cola dessa espécie foi inferior quando comparada às outras duas espécies (cerca de 300%) e 250% menor quando comparada à madeira maciça do *Eucalyptus grandis* (MM_{lit}), como mostra a Figura 48.

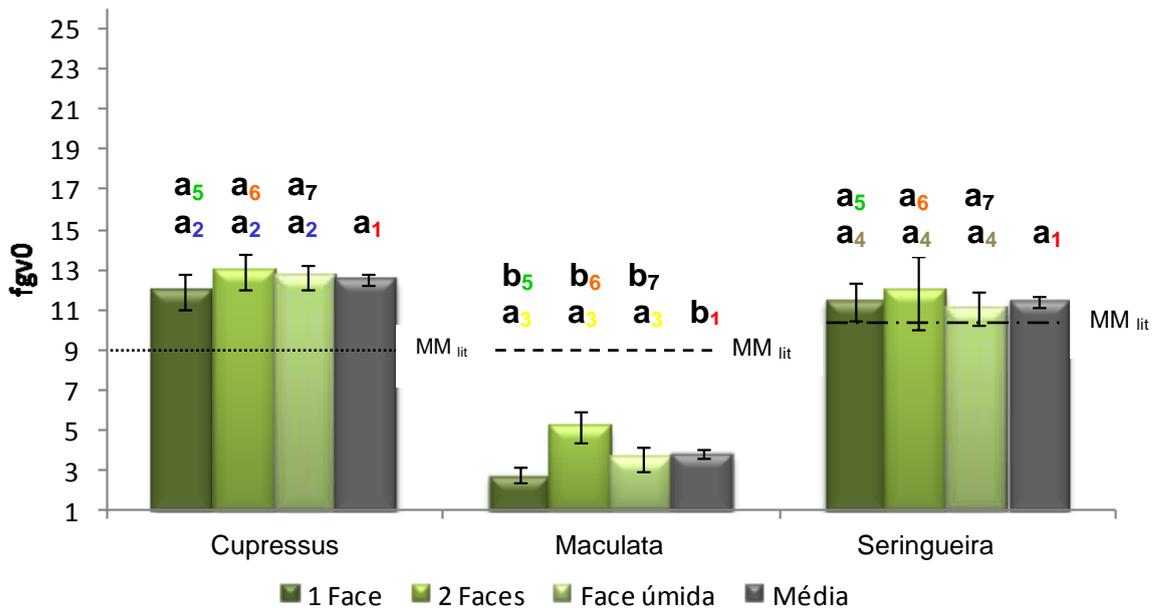


Figura 48 – Resistência ao cisalhamento paralelo às fibras (fgv0) com índices indicativos das médias em comparação sendo 1 para o grupo de espécies, 2 para faces no Cupressus, 3 para faces no Maculata, 4 para faces na Seringueira, 5 e 6 para 1 e 2 faces no grupo de espécies e 7 para face úmida no grupo de espécies
 MM_{lit} Madeira maciça de literatura de conífera *Pinus elliottii*
 - - - - MM_{lit} Madeira maciça de literatura de *Eucalyptus grandis*
 - · - · MM_{lit} Madeira maciça de literatura de Seringueira

As causas da não significância entre as condições de colagem podem ser:

Tempo em aberto muito curto para que ocorra a interação face/adesivo (em 1 face) e face/adesivo/adesivo/face (nas 2 faces)

Cola em excesso que escoar na lateral da madeira no momento da prensagem proporciona a mesma gramatura final para as amostras de 1 face e 2 faces.

Isso mostra uma vantagem muito positiva ao adesivo de mamona na aplicação somente em uma das faces da amostra, pois implica em ganho de tempo durante o processo de produção do produto engenheirado e em ganho no próprio adesivo (dosagem em torno de 50% a menos), o que interfere significativamente no custo final do produto, já que o fabricante do resorcinol-formaldeído indica a aplicação do produto nas duas faces da amostra.

4.10 Comparação entre adesivos de mamona e resorcinol-formaldeído segundo aderência entre faces

Foi avaliada a eficiência do adesivo fabricado com óleo de mamona comercial e com razão molar 1.8, no que se refere ao seu comportamento quando aplicado em apenas 1 das faces de contato, nas 2 faces de contato e eficiência do adesivo resorcinol-formaldeído nas mesmas condições. No quadro de análise variância apresentado na Tabela 13 verifica-se que houve diferença estatística entre espécies e no comportamento dos adesivos nas diferentes espécies.

Tabela 13 - Análise de variância para as espécies Maculata, Cupressus e Seringueira com adesivo de mamona e resorcinol-formaldeído em 1 e duas faces

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Valor de F	Pr (>F)
Espécie	2	304.1	152.1	25.009	0
Faces	1	4.5	4.6	0.749	0.390 ^{ns}
Tipos de Adesivos	1	11.8	11.8	1.934	0.169 ^{ns}
Espécie * Faces	2	66.4	33.2	5.462	0.006 ^{ns}
Espécie * T Ad	2	201.8	100.9	16.590	0
T Ad * Faces	1	12.1	12.1	1.996	0.1634 ^{ns}
Espécie*T Ad*Faces	2	28.7	14.3	2.359	0.104 ^{ns}
Resíduo	54	957.9	6.1	-	-

T Ad: Tipo de Adesivo
 Nível de confiança: 95%
 Coeficiente de Variação: 51,46%
 Dados transformados com x^2

Como na análise anterior, a espécie Maculata apresentou baixos valores de resistência, principalmente quando utilizado o adesivo de mamona com aplicação somente em 1 face da amostra (Figura 49).

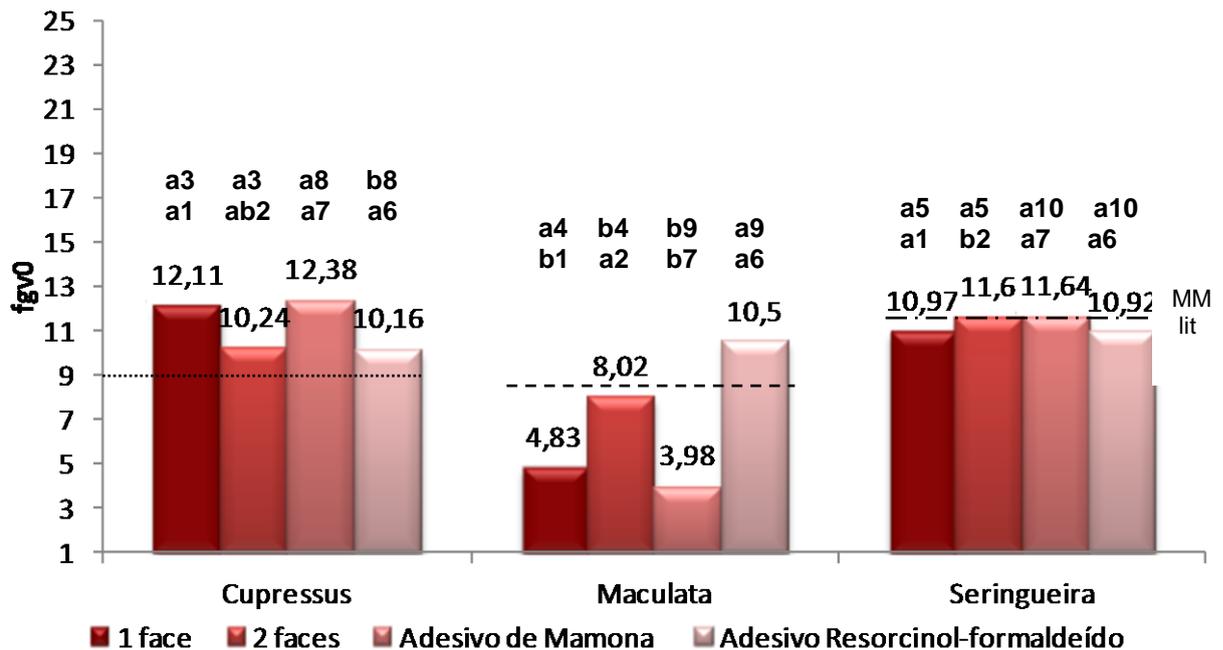


Figura 49 – Resistência ao cisalhamento paralela às fibras(fgv0) com índices indicativos das médias em comparação sendo 1 no grupo de espécies em 1 face, 2 para 2 faces no grupo de espécies, 3 para 1 e 2 faces na Cupressus, 4 para 1 e 2 faces no Maculata, 5 para 1 e 2 faces na Seringueira, 6 para espécies no adesivo resorcinol-formaldeído, 7 para espécies no adesivo de mamona, 8 para adesivo resorcinol-formaldeído e de mamona na Cupressus, 9 para adesivo resorcinol-formaldeído e de mamona no Maculata e 10 para adesivo resorcinol-formaldeído e de mamona na Seringueira
 MM_{lit} Madeira maciça de literatura de conífera *Pinus elliottii*
 - - - - MM_{lit} Madeira maciça de literatura de *Eucalyptus grandis*
 - · - · MM_{lit} Madeira maciça de literatura de Seringueira

As possíveis causas para a baixa resistência do Maculata podem ser o elevado teor de extrativos, a alta densidade e fissuras invisíveis.

As características anatômicas do gênero *Eucalyptus* em geral influenciam na qualidade da adesão da madeira. Em especial os extrativos podem afetar as reações de polimerização do adesivo. A frequência e tamanho desses elementos influenciam diretamente a colagem, em relação à resistência ao cisalhamento no plano de cola e porcentagem de falhas na madeira (LIMA et al., 2007).

Segundo Ruy (1998 apud LIMA et al., 2007), a densidade da madeira é uma característica diretamente relacionada com a sua porosidade também exerce influência na penetração do adesivo na madeira. Devido a essa afirmação, uma das causas para a espécie de Maculata apresentar os menores resultados de cisalhamento é a sua alta densidade (980 kg/m³), enquanto que as madeiras de Cupressus e Seringueira obtiveram valores de densidades 460 kg/m³ e 685 kg/m³.

Em estudo feito por Lorenzi et al., (2003) destaca a anatomia do Eucalipto contendo fissuras finas longitudinais que é um outro indício da deficiência da ancoragem do adesivo nesta espécie.

Apesar de a literatura (AUSTRALIA, 2008) indicar o alto teor de extrativos como um problema para a colagem do Maculata, estudos como o de Pereira e Higa (2003) mostraram que o *Pinus elliottii* e *Cupressus* apresentaram boa colagem mesmo tendo elevado teor de extrativos (5,0% e 7,5 % respectivamente).

Estados Unidos (2004) também estudou as características do *Cupressus* e identificou as vantagens dessa madeira em possuir baixos índices de contração volumétrica total, ser medianamente estável, empenar muito pouco, secar rapidamente ao ar e possuir pouca ou nenhuma rachadura superficial e de topo.

4.11 Comparação entre adesivos de mamona, resorcinol-formaldeído e madeira maciça

Foi avaliada a eficiência do adesivo fabricado com óleo de mamona comercial e com razão molar 1.8, no que se refere ao seu comportamento quando comparado ao adesivo resorcinol-formaldeído aplicado nas duas faces de contato e a resistência ao cisalhamento da madeira maciça de cada espécie. No quadro de análise de variância apresentado da Tabela 14 verifica-se que houve diferença significativa entre tipos de adesivos. A interação entre espécie e tipo de adesivo também foi significativa indicando que o adesivo tem comportamento diferente dependendo da espécie. O Maculata foi o responsável por essa significância porque nele o resorcinol-formaldeído obteve melhores resultados, já que para a espécie *Cupressus*, a eficiência do adesivo de mamona predominou. Na Figura 46 estão mostradas as comparações de médias de tratamentos, bem como resultados de madeira maciça de dados de literatura de outras espécies.

Tabela 14 - Análise de variância para as espécies Maculata, Cupressus e Seringueira com adesivo de mamona, adesivo a base de resorcinol-formaldeído e madeira maciça

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Valor de F	Pr (>F)
Espécie	2	29.55	14.77	2.450	0.0988 ^{ns}
Tipo de Adesivo	2	415.78	207.89	34.465	0.0000
Espécie * T Ad	4	442.32	110.59	18.330	0.0000
Resíduo	41	247.31	6.03	-	-

Nível de confiança: 95%

Coefficiente de Variação: 20,57%

Se tratando de madeira maciça, o Maculata mostrou-se estatisticamente superior às espécies de Cupressus e Seringueira, porém mais uma vez o resultado da espécie quando colada foi considerado inferior quando comparado às outras duas espécies. Em comparativo entre adesivos, o Maculata obteve melhor resultado quando colada com adesivo resorcinol-formaldeído (Figura 50).

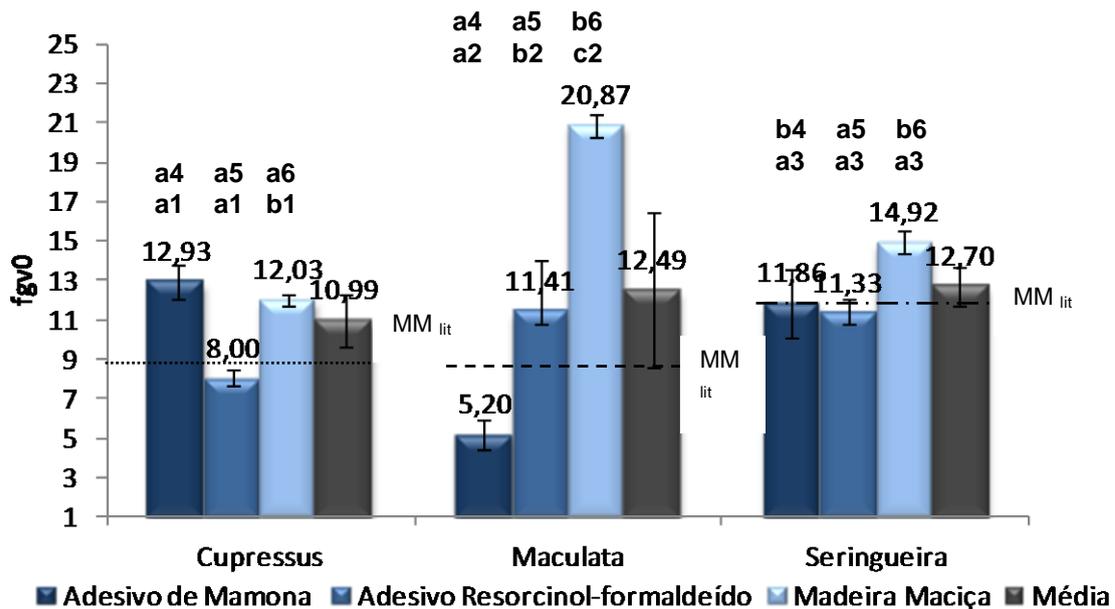


Figura 50 - Resistência ao cisalhamento paralelo às fibras (fgv0) com índices indicativos das médias em comparação sendo 1 para adesivos de mamona, resorcinol-formaldeído e madeira maciça para Cupressus, 2 adesivos de mamona, resorcinol-formaldeído e madeira maciça para Maculata, 3 adesivos de mamona, resorcinol-formaldeído e madeira maciça para Seringueira, 4 grupo de espécies para adesivo de mamona, 5 grupo de espécies para adesivo resorcinol-formaldeído, 6 grupo de espécies para madeira maciça
 MM_{lit} Madeira maciça de literatura de conífera *Pinus elliotii*
 - - - - MM_{lit} Madeira maciça de literatura de *Eucalyptus grandis*
 - · - · MM_{lit} Madeira maciça de literatura de Seringueira

Para avaliar a real condição dos adesivos, foi mostrada a eficiência relativa dos adesivos calculada como a relação entre a resistência ao cisalhamento no plano de cola de corpos de prova e a resistência ao cisalhamento dos corpos de prova maciços (Figura 51).

Pode ser observado que a resistência ao cisalhamento no plano de cola da Seringueira foi de cerca de 80% da resistência da madeira maciça tanto para o adesivo de mamona quanto para o resorcinol-formaldeído. A colagem no Cupressus pode ser considerada excelente quando utilizado o adesivo de mamona, mas também obteve um bom desempenho quando comparado ao adesivo resorcinol-formaldeído (66%). No Maculata houve uma inversão no comportamento dos adesivos e a colagem pode ser considerada boa com o resorcinol-formaldeído (pois teve uma eficiência em torno de 55%). Ficou bem clara a interação entre espécie e adesivo discutida anteriormente.

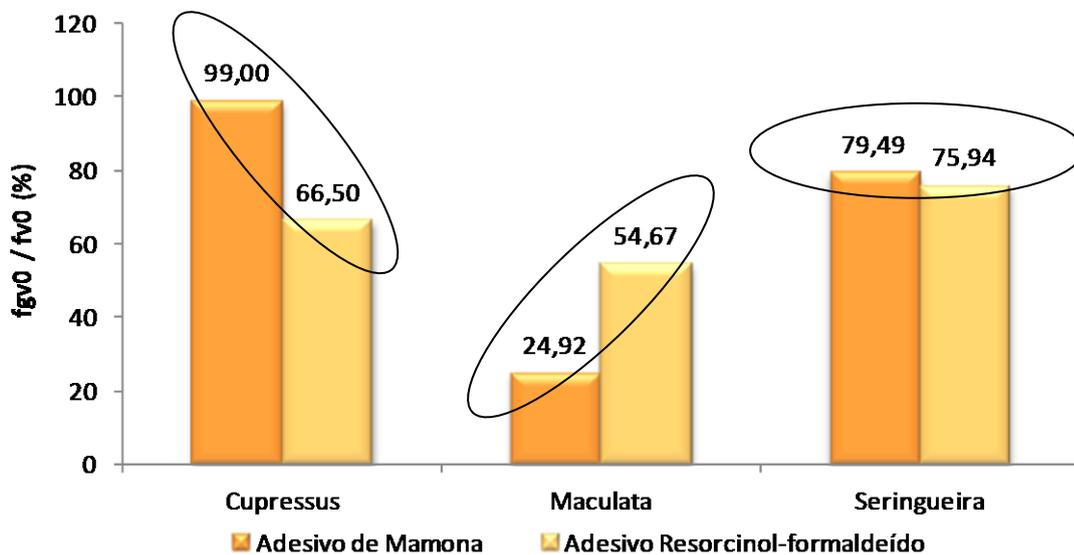


Figura 51 – Eficiência relativa da resistência ao cisalhamento no plano de cola ($fgv0$) em relação à resistência da madeira maciça ($fv0$)

5 CONCLUSÃO

É possível sintetizar um poliuretano à base de óleo mamona monocomponente em pequena escala utilizando o isocianato MDI como reagente principal e sem adição de nenhum tipo de aditivo, principalmente catalisador. A cura do poliuretano de mamona é, entretanto, muito rápida, cerca de 3 minutos e dificulta sua aplicação na montagem de produtos engenheirados que demandem longo tempo de montagem. O adesivo fabricado com óleo de mamona é excelente para colagem de madeira e possibilita maior ou menor resistência ao cisalhamento quando comparado ao tradicional adesivo resorcinol-formaldeído porque ambos são dependentes da espécie em que são aplicados;

A síntese do adesivo de mamona em pequena escala e em laboratório é dependente da qualidade do óleo de mamona. O adesivo não pode ser produzido com óleo extraído localmente e sem purificação porque a mistura em reação se torna uma massa expandida, com muitas bolhas e rígida;

A razão molar [NCO/OH] é a variável mais importante na qualidade do poliuretano produzido. Para um óleo de mamona de boa qualidade a razão ótima para a melhor resistência mecânica é de 1,8. Essa razão molar pode ser considerada alta em termos de sustentabilidade devido à grande proporção de isocianato presente, porém quando aplicada à uma viga, ou seja a uma estrutura de MLC, o percentual de isocianato no conjunto final não chega a ultrapassar 2%, o que permite a viabilidade da razão molar;

O comportamento do adesivo de mamona é dependente da espécie de madeira em que é aplicado. Na presente pesquisa foi superior ao adesivo resorcinol-formaldeído no Cupressus, inferior no Maculata e similar para a Seringueira;

Não há diferença em aplicar o adesivo de mamona em uma ou nas duas faces a serem colocadas em contato na colagem e isso é independente da espécie, o que representa redução de custo do produto final, já que propicia uma redução de 50% na quantidade de adesivo aplicado na MLC;

O reagente isocianato do poliuretano de mamona reage melhor em meio moderadamente úmido e assim produz melhor adesão entre peças de madeira, mas na presente pesquisa o umedecimento da superfície antes da aplicação do adesivo de mamona não produziu ganho significativo;

As espécies de Cupressus e Seringueira podem ser consideradas aptas para a produção de produtos engenheirados porque são de alta resistência ao cisalhamento e de excelente comportamento na adesão. Superam tanto na madeira maciça quanto no plano de cola muitas espécies tradicionais utilizadas na atualidade.

REFERÊNCIAS

- ABOISSA ÓLEOS VEGETAIS. **Óleo de mamona Tipo 1**. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/produtos/view/670/oleo_de_mamona_tipo_1>. Acesso em: 22 jun.2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 905-08 strength properties of adhesive bonds in shear by compression loading1**. West Conshohocken, 2008. 5 p.
- _____. **Anual book for A.S.T.M.standards**. Philadelphia, 1994. 608p.
- ANSHARI, B.; GUAN, Z. W.; KITAMORI, A.; JUNG, K. KOMATSU, K. Structural behaviour of glued laminated timber beams pre-stressed by compressed wood. **Construction and Building Materials**, Guildford, v. 29, p. 24-32, Apr. 2012.
- ASSEMBLÉIA LEGISLATIVA DO RS, COMISSÃO DE EDUCAÇÃO, CULTURA, DESPORTO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA: **Petróleo Verde – Uma alternativa para o Rio Grande**, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7190**: projeto de estruturas de madeira. Rio de Janeiro, 1997. 107p.
- AST PRODUCTS. **Surface energy**: its relation to contact angle analysis and its importance to your business. 2010. Disponível em <<http://www.astp.com/archives/1138>>. Acesso em: 10 nov. 2010.
- AUSTRÁLIA. Department of Agriculture and Food. **Spotted gum: *Corymbia maculata* (formerly *Eucalyptus maculata*)**. 2008. Disponível em <http://www.agric.wa.gov.au/PC_92546.html?s=1001>. Acesso em: 12 jan. 2011.
- AZAMBUJA, M.A. **Estudo experimental de adesivos para fabricação de madeira laminda colada**: avaliação de resistência da emendas dentadas, da durabilidade e de vigas. 2006. 124 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- AZEVEDO, D.M.P.; BELTRÃO, N.E.M. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Campina Grande: Embrapa Algodão; Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2007. 506 p.
- BREYER, D.E.; FRIDLEY, K.J.; COBEEN, K.E. **Design of wood structures**. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 1998. 966 p.
- CHUGG, W.A. **Glulam**: the theory and practice of the manufacture of glued laminated timber structures. London: E. Benn, 1964. 423 p.
- DRUMMOND, A. R. F.; GAZINEU, M. H. P.; ALMEIDA, L.; SOUTO MAIOR, A. Metanol e etanol como solventes na extração de óleo de mamona. In: CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 1., 2006, Brasília. Brasília, 2006. 1 CD-ROM.

ECKELMAN, C.A. **Brief Survey of wood adhesives: forest and natural resources.** Disponível em: <<https://www.extension.purdue.edu/extmedia/FNR/FNR-154.pdf>>. Acesso em: 10 jul. 2012.

ESTADOS UNIDOS. Department of Agriculture. Forest Service. Forest Products Laboratory. Center for Wood Anatomy Research. **Cupressus lusitanica.** Disponível em: <<http://www2.fpl.fed.us/TechSheets/SoftwoodsNA/htmlDocs/cupressuslusitanica.html>>. Acesso em: 03 mar. 2011.

EUROPEAN DIISOCYANATE & POLYOL PRODUCERS ASSOCIATION. ISOPA – Linha de orientação de segurança para carregamento, descarga e armazenamento do transporte de MDI e TDI a granel. 2006. Disponível em: <<http://www.isopa.org/isopa/uploads/ns/Guidelines-Portugees.pdf>>. Acesso em: 05 mar. 2012.

FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood handbook:** wood as an engineering material. Madison: U.S. Department of Agriculture, 1999. 463 p.

FORNAZIERI JR., A. **Mamona uma rica fonte de óleo e de divisas.** São Paulo: Ícone, 1986. 71 p.

HABLOT, E.; ZHENG, D.; BOUQUEY, M.; AVÉROUS, L. Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties. **Macromolecular Materials and Engineering**, Weinheim, v. 293, p. 922–929, 2008.

IGNÁCIO, H. **Utilização do cimento derivado do polímero da mamona no preenchimento de falha óssea:** estudo experimental em coelhos. 1995. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ortopedia e Traumatologia) - Faculdade de Medicina de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 1995.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS. **A importância da borracha.** 2008. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/UniPesquisa/Seringueira/QuemSomos/ImportanciaBorracha.asp>>. Acesso em: 01 fev. 2011.

_____. Centro de Grãos e fibras. Disponível em: <<http://www.iac.sp.gov.br/areasdepesquisa/graos/mamona.php>>. Acesso em: 10 maio 2012.

INTERRAMNENSE, M. T. **Utilização das madeiras de *Eucalyptus cloeziana* (F. MUELL), *Eucalyptus maculata* (HOOK) e *Eucalyptus punctata* DC var. *punctata* para produção de painéis compensados.** 1998. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1998.

JESUS, J.M.H.; CALIL, C.C.; CHIERICE, G.O. Resistência ao cisalhamento do adesivo poliuretano à base de mamona: parâmetros de colagem. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRAS E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA. 7., 2000. São

Carlos. **Madeira Laminada Colada**: trabalhos... São Carlos: USP, EESC, 2000. 1 CD-ROM.

JOHN, J.; BHATTACHARYA, M.; TURNER, R.B. Characterization of polyurethane foams from soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 86, p. 3097–3107, 2002.

KAUSHIK, A.; SINGH, P. Castor oil/trimethylol propane-based polyurethane reactions: Modeling in a batch reactor. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 125, p. 51-60, 2012.

LIMA, C.K.P.; MORI, F.A.; MENDES, L.M.; CARNEIRO, A.C.O. Características anatômicas e química da madeira de clones de *Eucalyptus* e sua influência na colagem. **Cerne**, Lavras, v. 13, n. 2, p. 123-129, 2007.

LOBAO, M.S.; GOMES, A. Qualidade da adesão de madeira de eucalipto em corpos-de-prova colados em dois diferentes planos e densidades. **Cerne**, Lavras, v. 12, n. 2, p. 194-200, abr./jun. 2006.

LORENZI, H.; SOUZA, M.; TORRES, M.A.V.; BACHER, L.B. **Árvores exóticas no Brasil**: madeireiras, ornamentais e aromáticas. Nova Odessa, São Paulo: Instituto Plantarum, 2003. 382p.

MACEDO, A.N. **Estudo de emendas dentadas em madeira laminada colada (MLC)**: avaliação de método de ensaio. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Estruturas) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1996.

MELOTTO, M.A. **Estudo do tempo de adesão, da temperatura e da pressão de colagem na tensão limite de cisalhamento de uniões de madeira de *Eucalyptus grandis* coladas com adesivos sem solventes**. 2007. 123p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

MOMENTIVE. **Resorcinol-based adhesives**. Disponível em: <<http://www.momentive.com/Products/Main.aspx?id=7534>>. Acesso em: 05 out. 2011.

MORETTO, E.; FETT, L. **Óleos e gorduras vegetais processamento e análises**: 1ª parte. 2. ed. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1989.

NASCIMENTO, M.A.; LELIS, R.C.C.; COSTA, D.S. Comportamento de ligações adesivas em madeiras de reflorestamento. **Floresta e Ambiente**, v.9, n.1, p54-62, jan/dez.2002.

NOGUEIRA, C.L.; PARRA-SERRANO, L.J.; GARCIA, J.N. Eficiência da colagem das espécies de *Dendrocalamus giganteus*, *Eucalyptus grandis* e *Pinnus elliottii*. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRA E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 13.; 2012, Vitória. **Anais...** Vitória: EBRAMEM 2012. 1 CD-ROM.

NORDQVIST, Y.; MELIN, J.; NILSSON, U.; JOHANSSON, R.; COLMSJO, A. Comparison of denuder and impinger sample for determination of gaseous toluene diisocyanate (TDI). **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 371, n. 1, p. 39-43, 2001.

OGUNNIYI, D.S. Castor oil: a vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, Essex, v. 97, p. 1086-1091, 2006.

OTT, M.G.; DILLER, W.F.; JOLLY, A.T. Respiratory effects of toluene diisocyanate in the workplace: a discussion of exposure-response relationships. **Critical Reviews in Toxicology**, Boca Raton, v. 33, n. 1, p. 1-59, 2003.

PARRA-SERRANO, L.J. **Resistência à tração da madeira e resistência ao cisalhamento no plano de cola, seus impactos na geometria do dente e propriedades mecânicas de emendas dentadas**. 2009. 106 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

PARRA-SERRANO, L.J.; PIVA, M.E.M.; SERVOLO FILHO, H.J.; LIMA, I.L.; GARCIA, J.N. Viabilidade do uso de madeira de *Hevea brasiliensis* para fabricação de vigas laminadas coladas. In: ENCONTRO BRASILEIRO EM MADEIRA E EM ESTRUTURAS DE MADEIRA, 13.; 2012, Vitória. **Anais...** Vitória: EBRAMEM 2012. 1 CD-ROM.

PEDROSA, A.L.; IWAKIRI, S.; MATOS, J.L.M. Produção de vigas estruturais em perfil I com painéis de madeira reconstituída de *Pinus taeda* L. e *Eucalyptus dunnii* Maiden. **Floresta**, Curitiba, v. 35, n. 3, p. 443-449, 2005.

PEREIRA, J.C.D.; HIGA, R.C.V. **Propriedades da madeira de *Cupressus lusitanica* Mill.**. Colombo: Embrapa Florestas 2003. (Boletim Técnico, 107).

PETERSEN, M. PU business set to grow. **Urethanes Technology**, Detroit, p. 12, June/July 1999.

PFEIL, W.; PFEIL, M. **Estruturas de madeira**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2003.

PIZZI, A. **Advanced wood adhesives technology**. New York: M. Dekker, 1994. 289 p.

RIBEIRO, E.P.; SERAVALLI, E.A.G. **Química de alimentos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. 194 p.

RITTNER, H. **Óleo de mamona e derivados**. São Paulo: H. Rittner, 1996. 560 p.

SANTOS, J.A.; PINHO, M. Avaliação do módulo de elasticidade à flexão como ferramenta do controlo de qualidade em Vigas Laminadas Coladas em madeira. In: 1º Congresso Ibérico CIMAD'04, 1., Lisboa, 2004. **A madeira na construção**. Lisboa, 2004. p. 651-660.

SAVY FILHO, A. Mamoneira: técnicas de cultivo. **O Agrônomo**, Campinas, v. 53, n. 1, 2001.

_____. **Mamona tecnologia agrícola**. Campinas: EMOPI, 2005. 105 p.

SAVY FILHO, A.; PAULO, E.M.; MARTINS, A.L.M.; GERIN, M.A.N. **Variedades da mamona no Instituto Agrônomo**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1999. (IAC. Boletim Técnico, 183).

SCHNEIDER, R.C.S. **Extração, caracterização e transformação do óleo de rícino**. 2003. 214 p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SILVA, B.R. **Desenvolvimento de poliuretano a base de óleo de mamona**. 2006. 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006.

SOMANI, K.P.; KANSARA, S.S.; PATEL, N.K.; RAKSHIT, A.K. Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, New Delhi, v. 23, n. 4, p. 269-275, 2003.

STROBECH, C. Polyuretane adhesives. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, Guildford, v. 3, p. 225-228, July 1990.

TECNO 3 REPRESENTAÇÕES E CONSULTORIA. Disponível em: <<http://www.tecnotres.net>>. Acesso em: 21 out. 2011.

TELES, R.F. **Propriedades tecnológicas de vigas de madeira laminada colada produzidas com louro vermelho (*Sextonia rubra*)**. 2009. 118 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.

TEREZO, R.F.; SZUCS, C.A. Análise de desempenho de vigas em madeira laminada colada de parica (*Schizolobium Amazonicum* Huber ex. Ducke). **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 87, p. 471-480, 2010.

UNADILLA LAMINATED PRODUCTS. Disponível em: <<http://www.unalam.com/projectGallery.htm>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

VILAR, W.D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. 2. ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria Técnica, 2000.

ZANGIÁCOMO, A.L. **Emprego de espécies tropicais alternativas na produção de elementos estruturais de Madeira Laminada Colada**. 2003. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Engenharia de Estruturas) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.