Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Produção sustentável de poliuretano à base de óleo de mamona e potenciais aplicações na colagem e impermeabilização de madeiras de reflorestamento

Aline Maria Faria Cerchiari

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

Piracicaba
2019

Aline Maria Faria Cerchiari
Engenheira Química

Produção sustentável de poliuretano à base de óleo de mamona e potenciais aplicações na colagem e impermeabilização de madeiras de reflorestamento

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

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

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

Piracicaba
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Cerchiari, Aline Maria Faria

Produção sustentável de poliuretano à base de óleo de mamona e potenciais aplicações na colagem e impermeabilização de madeiras de reflorestamento / Aline Maria Faria Cerchiari. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2019.

133 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Absorção de água 2. Propriedades mecânicas 3. Aditivo 4.Extração a frio 5. Tecnologia de sementes 6. Ressonância Magnética Nuclear I. Título

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Aos meus pais e exemplos de vida Aristeu e Elenice, por todo o suporte prestado, orações e dedicação nesta jornada que não foi fácil.

Ao meu esposo André e a minha filha Alícia, ambos meu alicerce de vida, pelo apoio e amor incondicional.

A minha irmã Leila, meu cunhado Diego e ao meu sobrinho Théo, pelo carinho e incentivo.

A Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", pela educação pública e de qualidade.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Nivaldo Garcia, pelos ensinamentos, por sua confiança em mim depositada e pela amizade.

Ao meu "co-orientador" prof. Dr. Francisco José dos Santos, que mais uma vez me auxiliou e transmitiu toda sua sabedoria através de sua experiência no ramo da físico-química e pela grande amizade conquistada.

Ao Programa de Pós Graduação em Recursos Florestais, por meio dos seus professores e funcionários, em especial à secretária Giovana Monteiro, pela competência, ajuda e amizade.

Aos profissionais da Biblioteca Central Vilma, Eliana, Ligiana, Thais e Sílvio pelos serviços prestados, sempre prestativos e acolhedores.

Ao técnico do Laboratório de Engenharia da Madeira - LEM Luis Eduardo Facco, pela disponibilidade em todas as etapas do doutorado.

Aos amigos do LEM Alessandra e Bruno pelo auxílio, troca de experiências e a amizade sincera, também aos colegas Mauro, Cesar, Letícia, Laerte, Lucas e Eduardo.

As amigas do departamento de Ciências Florestais Daieli e Maria, tanto pelo suporte laboratorial quanto pelos momentos de descontração.

A empresa Covestro, pela doação do isocianato.

Ao diretor da empresa Specfit Daniel Santer e ao colaborador André Ramalho pela disponibilização do equipamento e ensaios de RMN para esta pesquisa.

Ao prof. Dr. Severino de Alencar e a pós doutoranda Naiane, pela ajuda com os testes de umidade nos óleos de mamona.

A prof. Dra. Maria Madalena Camargo da UFRGS/LAPOL pela ajuda no início da etapa do projeto.

Ao prof. Dr Geraldo Bortoletto Jr, pela disponibilidade do Laboratório de Ensaios Mecânicos de Madeira – LEMMAD para os ensaios.

Ao prof. Francides Gomes Jr, do Laboratório de Química, Celulose e Energia – LQCE, pela disponibilidade da centrífuga.

Aos professores Antonio Natal Gonçalves e Juarez Benigno Paes pelas propostas e contribuições no exame de qualificação.

Ao Israel de Lima e pela pós doc. Rafaella Novaes, pela ajuda nas análises estatísticas.

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

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) –código de financiamento 001.

SUMÁRIO

RESUMO 9
ABSTRACT 10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS 11
1 INTRODUÇÃO 13
2 OBJETIVOS 15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
3.1 Espécies estudadas 17
3.1.1 O Eucalipto 17
3.1.2 O Pinus 18
3.2 Madeira Lamelada Colada 18
3.3 Mecanismos de adesão 20
3.3.1 Adesivos 22
3.3.2 Poliuretanos em geral 22
3.4 Oleoquímica 23
3.4.1 Constituintes dos óleos vegetais (ésteres vegetais) 23
3.4.2 Glicerina 24
3.4.3 Óleo de mamona 25
3.4.4 Poliuretano de mamona e aditivos 26
3.5 A mamoneira 26
3.5.1 Semente Guarani 27
3.6 Métodos para análises dos óleos 28
3.6.1 Acidez 28
3.6.2 Índice de Hidroxila 28
3.6.3 Análise cromatográfica de óleos 28
3.6.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 30
3.7 Produtos impermeabilizantes para madeira 30
4 MATERIAL E MÉTODOS 33
4.1 Fluxograma geral da produção de PU 33
4.2 Caracterização morfológica das sementes 34
4.2.1 Coleta e classificação das sementes de mamona selvagem e Guarani 34
4.2.2 Classificação morfológica das plantas e sementes de mamona 38
4.3 Extração de óleo 42

4.3.1 Pré-secagem das sementes em diferentes temperaturas 42
4.3.2 Comportamento de secagem dos óleos de mamona 44
4.3.3 Rendimento tecnológico dos óleos 46
4.4 Características físico-químicas dos óleos e da torta 47
4.4.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 47
4.4.2 Determinação do perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa (CG-FID) 49
4.5 Processo de colagem de poliuretano e sua utilização em madeiras selecionadas 49
4.5.1 Procedência das espécies, desdobro e características físicas 49
4.5.2 Preparação do poliuretano em escala laboratorial 50
4.6 Influência do tempo de prensagem na colagem de poliuretano de mamona produzido em laboratório 51
4.6.1 Colagem das madeiras 52
4.6.2 Cura do poliuretano e secção dos corpos de prova 52
4.6.3 Análise estatística 53
4.7 Influência do tipo de semente e temperatura de óleo na colagem de poliuretano produzido em laboratório 53
4.7.1 Colagem das madeiras, cura do poliuretano e secção dos corpos de prova 54
4.7.2 Análise estatística 54
4.8 Influência da gramatura do poliuretano de mamona na colagem e sua relação com o tempo de usinagem (lixamento das peças) até o ato da colagem 54
4.8.1 Colagem das madeiras 54
4.8.2 Tempo de cura e secção dos corpos de prova 55
4.8.3 Análise estatística 55
4.9 Influência da adição de aditivos no comportamento da colagem do poliuretano produzido em laboratório 55
4.9.1 Colagem das madeiras, prensagem e secção dos corpos de prova 61
4.9.2 Análise estatística 61
4.10 Estudo do melhor arranjo de corpo de prova para o ensaio de resistência ao cisalhamento (fv0) 62
4.10.1 Análise estatística 64
4.11 Avaliação do poliuretano de mamona produzido com diferentes tipos de óleos e aditivos na colagem das espécies de *P. caribaea, C. citriodora* e *E.urophylla* 64
4.11.1 Colagem, tempo de prensa e secção dos corpos de prova para as três espécies de madeira 65

4.11.2 Análise estatística 66
4.12 Preparo do poliuretano de mamona como impermeabilizante para madeira 66
4.12.1 Estudo da massa de impermeabilizante aplicado entre as demãos 67
4.12.1.1 Análise estatística 68
4.12.2 Tempo de cura (pegajozidade) dos impermeabilizantes 69
4.12.3 Estudo da absorção de água entre as demãos 69
4.12.3.1 Análise estatística 70
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 71
5.1 Classificação morfológica das sementes 71
5.2 Extração do óleo 76
5.2.1 Curva de secagem das sementes e óleos de mamona 76
5.2.2 Rendimento tecnológico dos óleos 79
5.3 Características físico-químicas dos óleos e da torta de mamona 80
5.3.1 Análise de índice de hidroxila, densidade e acidez 80
5.3.2 Determinação do teor de óleo em sementes e do teor de óleo em torta de mamona por método não destrutivo 81
5.3.3 Análise de cromatografia para diferentes tipos de óleos 83
5.4 Processo de colagem de poliuretano em madeira 84
5.4.1 Propriedades físicas das madeiras 84
5.5 Influência do tempo de prensa na colagem de poliuretano de mamona produzido em laboratório para *P. caribaea* 85
5.6 Influência do tipo de semente e temperatura do óleo para produção de poliuretano de mamona na colagem de *P. caribaea* 86
5.7 Influência da gramatura do poliuretano de mamona e sua relação com o tempo de usinagem até o ato da colagem de *P. caribaea* 87
5.8 Influência de aditivos em caráter exploratório no comportamento do poliuretano produzido em laboratório na colagem de *P. caribaea* 89
5.9 Estudo do melhor arranjo do corpo de prova para os ensaios de resistência ao cisalhamento (fv0) 91
5.10 Avaliação do poliuretano de mamona produzido a partir de diferentes tipos de óleos e aditivos na colagem das espécies de *P. caribaea*, *C. citriodora* e *E.urophylla* 96
5.11 Poliuretano de mamona na função de impermeabilizante 99
5.11.1 Estudo de massa de produto aplicado entre as demãos 99
5.11.2 Tempo de pegajozidade “tack” 103

5.11.3 Estudo de absorção de água entre as demãos.....105
6 CONCLUSÕES 115
REFERÊNCIAS.....117
ANEXOS 125

RESUMO

Produção sustentável de poliuretano à base de óleo de mamona e potenciais aplicações na colagem e impermeabilização de madeiras de reflorestamento

A busca por produtos de alta performance, juntamente com a necessidade de desenvolver produtos com baixo impacto ambiental e de processos relativamente pouco sofisticados desencadeou o desenvolvimento dessa pesquisa, onde objetivou-se melhorar o processo de produção do poliuretano à base de óleo de mamona, em laboratório piloto. Iniciou-se com a produção/coleta/seleção das sementes de mamona, passando pelo processo de extração a frio de seus óleos, até a utilização benéfica dos aditivos produzidos, de melhor composição química para uso em madeira lamelada colada (MLC). Caracterizou-se morfologicamente as sementes provenientes da variedade Guarani e de várias outras desconhecidas e entituladas, no conjunto, como variedade selvagem. O peso e volume da semente selvagem foi maior do que da semente Guarani, mas foi observado, em análises de ressonância magnética nuclear, o memso teor de óleos para os dois tipos de sementes. A temperatura ideal para extração de óleo das sementes de mamona foi de 103±2°C. Após extraídos, os óleos de ambas as variedades foram caracterizados quanto ao índice de acidez, índice de hidroxila, densidade e perfil cromatográfico. O óleo proveniente da semente selvagem apresentou maior índice de acidez que o valor observado no óleo comercial. Para o poliuretano na função adesivo, a variável analisada foi a resistência ao cisalhamento paralelo (fvg0). O tempo mínimo de prensagem quando utilizado poliuretano de mamona produzido em escala laboratorial foi de 48 h para máxima resistência mecânica das juntas coladas. A máxima gramatura aplicada do poliuretano na união de duas peças de madeira foi de 200g.m-2. Realizou-se um estudo exploratório com 15 tipos de aditivos nas sínteses de poliuretanos com óleo comercial e aditivos como fibras de madeira, goma-laca, glicerina e solução com KOH, selecionados para serem utilizados na composição do poliuretano produzido com óleos extraídos no laboratório. Foi possível produzir poliuretano de mamona a partir de sementes selvagens e Guarani, sem aditivos para a espécie P. caribaea e E. urophylla. Para a espécie C. citriodora, os resultados de resistência foram relativamente baixos, por influência de características da espécie. O poliuretano a base de mamona, produzido segundo a razão molar de metade daquela usada na síntese do adesivo, foi avaliado como impermeabilizante através de testes de absorção de água . A taxa de absorção de água em 268 horas de imersão foi estremamente baixa . Os poliuretanos sintetizados com óleo comercial e de sementes selvagens, testados como impemeabilizante nas madeiras de P. caribaea e C. citriodora apresentaram alta capacidade de impermebialização e foram melhores do que dois impermeabilizantes comerciais utilizados como referência. A taxa de absorção de água pela madeira de Pinus foi de apenas 0,0075 g de água/hora em imerção total, contra a taxa de absorção de 0,0485 ocorrida na madeira tratada com impermeabilizante comercial. Para o C. citriodora, a taxa de absorção foi de 0,0032 g de água/hora na madeira tratada com o PU de óleo comercial e selvagem, equivalente ao impermeabilizante comercial.

Palavras-chave: Absorção de água, Propriedades mecânicas, Aditivo, Extração a frio, Tecnologia de sementes, Ressonância Magnética Nuclear

ABSTRACT

Sustainable production of castor oil-based polyurethane and potential applications in adhesion and waterproofing of reforestation woods

The pursuit of high performance products, along with the need to develop products with low environmental impact and relatively unsophisticated processes, triggered the development of this research, which aimed to improve the production process of castor oil- based polyurethane in pilot laboratory. It started with the production/collection/selection of castor seeds through cold extraction of their oils until the beneficial use of additives of better chemical composition for use in Glulam. Seeds of the Guarani variety and several others unknown and characterized as a wild variety were morphologically characterized. Weight and volume of wild seed were higher than that of Guarani seed; however, the same oil content for both seed types was observed in nuclear magnetic resonance analysis. The ideal temperature for oil extraction from castor seeds was 103±2°C. After extraction, oils of both varieties were characterized by the acidity index, hydroxyl index, density, and chromatographic profile. Oil from wild seed presented higher acidity index than the commercial oil. For the adhesive function of polyurethane, shear strength in parallel to the grain (fvg0) was the variable analyzed. The minimum pressing time, using castor polyurethane at laboratory scale, was 48 h for maximum mechanical strength of glued joints. The maximum polyurethane applied at the union of two pieces of wood was 200g.m $^{-2}$. An exploratory study was conducted with 15 types of additives in the synthesis of polyurethanes with commercial oil and additives, such as wood fibers, shellac, glycerin, and KOH solution, selected for the composition of polyurethane produced with oils extracted in laboratory. It was possible to produce castor polyurethane from wild and Guarani seeds without additives for species *P. caribaea* and *E. urophylla.* For *C. citriodora*, the resistance results were relatively low, due to the influence of species characteristics. Castor oil-based polyurethane, produced at a half-molar ratio of that used in the adhesive synthesis, was evaluated as waterproofing by water absorption tests. The water absorption rate at 268 h of immersion was extremely low. The polyurethanes synthesized with commercial oil and wild seeds, tested as a waterproofer in the woods *P. caribaea* and *C. citriodora*, showed high waterproofing capacity and were better than two commercial waterproofing materials used as reference. The water absorption rate by Pinus wood was only 0.0075 g of water/hour in total immersion, compared to the the absorption rate 0.0485 in wood treated with commercial waterproofing. For *C. citriodora*, the absorption rate was 0.0032 g of water/hour in wood treated with commercial and wild oil polyurethane, equivalent to commercial waterproofing.

Keywords: Water Absorption, Mechanical Properties, Additive, Cold Extraction, Seed Technology, Nuclear Magnetic Resonance

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NBR	Norma Brasileira
MLC	Madeira Lamelada Colada
HCl	Cloreto de hidrogênio
KOH	Hidróxido de potássio
PU	Poliuretano
RMN-DT	Ressonância Magnética Nuclear – Domínio de tempo
°C	° Celsius
MPa	Megapascal
mpa.s	Milipascal segundo
rpm	Rotações por minuto
C4	Cadeia carbônica (linear) contendo 4 átomos de Carbono
C18	Cadeia carbônica (linear) contendo 18 átomos de Carbono
C22	Cadeia carbônica (linear) contendo 22 átomos de Carbono
FFA	ácido livre
FAME	Fat Acid Methyl Ester
PVA	Poli(acetato de vinila)

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o Instituto Brasileiro de árvores (2018), o setor florestal no Brasil vem crescendo a cada ano, se tratando de florestas, a área total de árvores plantadas (eucalipto, pinus e demais espécies) totalizou 7,84 milhões de hectares em 2017. O Produto Interno Bruto (PIB) Industrial do setor foi de 6,2%, a receita bruta foi de R$ 71,1 bilhões em 2017, e exportações de US$ 8,9 bilhões. As plantações são responsáveis de 91% de madeira fornecida para o setor industrial e 9% são de florestas naturais legalmente manejadas.

O setor de florestas plantadas investe em tecnologia para o desenvolvimento de alternativas na utilização de recursos fósseis e finitos a fim de se obter economia de baixo carbono. Produtos à base florestal estão presentes em nosso dia a dia, podemos destacar dentre eles como papéis, embalagens, painéis de madeira, fraldas, pisos laminados e madeiras para a construção civil em geral (INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES , 2018).

Na linha de construção civil, verificou-se nas últimas décadas uma quase total substituição da utilização da madeira como material estrutural pelo concreto e pelo aço, tendo passado a madeira apenas a ser utilizada em elementos secundários e revestimentos, principalmente devido à sua utilização inadequada.

Existe um apelo mundial pela preservação do meio ambiente e características peculiares da madeira em si, dentre elas custos relativamente baixos, aparência, conforto, vida útil que vem despertando cada dia mais o interesse de engenheiros, arquitetos e consumidores em geral para a sua utilização como componente na construção, tornando-se uma característica de escolha tão importante quanto a qualidade e o preço final do material.

No tema da sustentabilidade, um trecho do livro de Elkington, J. (2011) define que os três pilares ou o *triple bottom line* constituem-se nos aspectos ambientais, econômicos e sociais. No pilar relacionado ao aspecto ambiental faz referência ao "**capital natural** de um empreendimento ou sociedade. É importante pensar no pequeno, médio e longo prazo. A princípio, praticamente toda atividade econômica tem impacto ambiental negativo. Nesse aspecto, a empresa ou a sociedade deve pensar nas formas de amenizar esses impactos e compensar o que não é possível amenizar. Assim uma empresa que usa determinada matéria-prima deve planejar formas de repor os recursos ou, se não é possível, diminuir o máximo possível o uso desse material".

A fim de tentar minimizar os impactos ambientais com o uso sustentável da madeira e seus componentes, tem-se o produto chamado Madeira Lamelada Colada (MLC), cujo o seu desenvolvimento depende do estudo da espécie que é utilizada dos avanços tecnológicos e

desenvolvimentos de adesivos (poliuretanos) utilizados e de medidas que garantam a controle de qualidade na fabricação das estruturas (CALIL NETTO, 2011). Até 2021, estima-se que a produção mundial de poliuretanos em geral atinja 26,4 milhões de toneladas. (THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY, 2017).

Sendo assim, adesivos modificados e produzidos de recursos renováveis não poluentes e biodegradáveis tem aberto novas perspectivas no desenvolvimento de alternativas em comparação dos adesivos poliuretanos utilizados tradicionalmente para a produção de MLC.

Um das alternativas são poliuretanos (adesivos) à base de óleo vegetal, que além do apelo sustentável, tendem a ser muito mais baratos, disponíveis em grandes quantidades e pode ser obtida uma gama muito ampla de polióis ou dióis e, em alguns casos, poli ou diisocianatos a partir desses óleos (PFISTER; XIA; LAROCK, 2011). Os poliuretanos de óleo da mamona possuem propriedades térmicas e mecânicas comparáveis ou até superiores do que os poliuretanos tradicionais.

A busca por produtos de alta performance, juntamente com a necessidade de desenvolver produtos com baixo impacto ambiental provido de equipamentos e processos menos sofisticados culminou-se no desenvolvimento desse estudo, destinado para a melhoria de toda cadeia de produtos a serem utilizados na composição do poliuretano de mamona, desde a seleção das sementes de mamona, passando pelo processo de extração mecânica de seu óleo, até a utilização de aditivos para alteração da sua propriedade química quando utilizado como adesivo nas vigas (MLC) e também para ser utilizado como impermeabilizantes para madeiras.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi produzir toda a cadeia do poliuretano de mamona em processo mais sustentável e simplificada possível, possibilitando a destinação dos produtos derivados de mamona para aplicações na colagem de juntas adesivas e na função de impermeabilizante. Os objetivos específicos foram:

(i) Classificar morfologicamente as sementes de mamona oriunda de cultivar definido e indefinidos, a fim de identificar a variabilidade entre elas;

(ii) Avaliar a influência dos parâmetros de processo da extração do óleo de sementes de mamona oriunda de cultivar definido e indefinidos nas características dos poliuretanos de mamona produzidos em laboratório com estes respectivos óleos;

(iii) Verificar a influência do tempo de prensagem de poliuretanos de mamona produzidos em escala laboratorial na resistência mecânica de madeiras coladas;

(iv) Avaliar a interferência da gramatura do adesivo poliuretano de mamona na resistência das uniões coladas, bem como se o fato da face da madeira ser usinada (aplainada) no instante da aplicação do poliuretano interfere na adesão de madeiras;

(v) Desenvolver metodologia específica para ensaios de resistência ao cisalhamento da linha de cola, a fim de evitar possíveis variáveis (imperfeições) do corpo de prova a ser cisalhado, como desvio de grã, densidade, evitar que a ruptura ocorra por compressão, que poderá acarretar negativamente no real valor da carga cisalhada do ensaio.

(vi) Verificar se alterações nos parâmetros de processo da produção do poliuretano de mamona, como a adição de aditivos em sua composição, a fim de determinar um ponto ótimo entre a resistência mecânica das madeiras coladas e tempo de cura do poliuretano a serem utilizadas na fabricação de madeira lamelada colada (MLC) em espécies de *P. cariabaea, C. citriodora* e *E. urophylla;*

(vii) Produzir poliuretano de mamona como impermeabilizante para madeira com espécies de diferentes densidades (*P. cariabaea* e *C. citriodora).*

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Espécies estudadas

3.1.1. O Eucalipto

O gênero *Eucalyptus* foi trazido para o Brasil no início do século XX, porém somente a partir de 1950 começaram a se estabelecer plantios com a finalidade de fornecer matéria-prima para a indústria de celulose e papel. Hoje em dia as florestas de eucalipto estão entre as mais produtivas do mundo e a madeira é utilizada em diversas áreas, dentre elas, painéis de madeira, madeira tratada, produtos voltados à construções civis, painéis de madeira, serrados, na produção de carvão vegetal, entre outros, por este motivo há um investimento do setor florestal para aumentar ainda mais a produtividade, investindo em pesquisas nas áreas de melhoramentos genéticos, solos e nutrição (STAPE et al, 2001; MORA;GARICA, 2000).

O *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake ocorre naturalmente no Timor e Ilhas Indonésias. Sua madeira é utilizada para diversas aplicações, dentre elas a fabricação de celulose e papel, serrarias, chapas duras, etc. Outra vantagem desta espécie é que, segundo os autores, tem o maior potencial de crescimento em área plantada como decorrência de seu alto incremento médio anual (SCANAVACA; JOSÉ; GARCIA, 2005).

Corymbia citrodora é caracterizada por apresentar rápido crescimento com boa adaptabilidade do local onde ela está inserida e atende à diversos requisitos tecnológicos referentes à diversos segmentos da produção de indústria madeireira a fim de contribuir para redução da intensidade de exploração das florestas. A madeira é considerada muito boa para serraria, com boas características de usinagem e provida de ótimo acabamento. Quando cultivadas em plantações para madeireiras podem ter diferentes propriedades de crescimento e mecânicas quando comparadas com madeiras de árvores nativas (LOPES et al., 2011; BOOTLE, 2005).

Essa espécie se caracteriza por apresentar alta densidade aparente e teor de extrativos de 9,33%. Oliveira et al.(2005) afirmam que para madeiras com altas densidades aparentes e teores elevados de extrativos hidrófobos nas paredes celulares, as contrações ficam limitadas e isso redunda numa grande vantagem em relativa à estabilidade dimensional da espécie.

Dentre suas principais propriedades, as madeiras maciças de *Eucalyptus urophylla* e *Corymbia citriodora* possuem respectivamente a resistência ao cisalhamento de 10,7 e 8,3 MPa

e densidade aparente à 12% de 0,739 e 0,990 g.cm^{-2} , segundo a norma NBR 7190 (ABNT, 1997).

3.1.2. O Pinus

"*Pinus caribaea* var. *hondurensis* é uma espécie tropical que ocorre naturalmente nas terras baixas de Belize, El Salvador, Guatemala, Honduras, Nicarágua e no leste do México. Esta espécie tem sido uma das mais estudadas entre os pinos tropicais e uma das mais importantes comercialmente no centro e norte do Brasil" (MOURA; DVORAK, 2001).

As árvores adultas podem chegar até 45 m de altura e 1 m de diâmetro. Sua madeira pode ser utilizada em diversas aplicações, como serrarias, celulose, construções etc. As árvores desta espécie produzem lenho bege amarelado, com anéis anuais compostos por lenho inicial e tardio, com textura grosseira e grã do tipo direita. A árvore após a poda tende a secar lentamente, sendo propícia a conter rachaduras em suas extremidades, podendo ser atacado por alguns tipos de fungos, como os machadores ainda verde. A madeira é de fácil trabalhabilidade e outros produtos como breu e terebintina característicos desta espécie são considerados de boa qualidade (FERREIRA e TOMAZELLO FILHO, 2009; LORENZI et al., 2003).

As árvores apresentam um alto desenvolvimento, formam madeira juvenil de 5-8 anos, em relação às outras espécies de pinus. Já como madeira adulta, apresenta melhor qualidade e maior densidade. A madeira juvenil pode ter densidade até 2/3 menor do que a adulta e metade de sua resistência (FERREIRA E TOMAZELLO FILHO, 2009; PLUMPTRE, 1984). Dentre suas principais propriedades, a madeira maciça desta espécie possui resistência ao cisalhamento de 10,7 MPa, densidade aparente à 12% de 0, 579 g.cm^{-2} segundo a NBR 7190 (ABNT, 1997).

3.2. Madeira Lamelada Colada

A Madeira Lamelada Colada (MLC) estrutural é um engenheirado de madeira, atualmente utilizado em construção em uma ampla gama de aplicações. Consiste em colar lamelas finas de madeira formando elementos maiores. Desta forma, é possível obter elementos de madeira em diferentes formas e tamanhos, facilmente adaptáveis à diferentes requisitos arquitetônicos e estruturais.

O aspecto econômico deve ser considerado por causa dos custos de produção e dos adesivos indicados para uso estrutural, que na maioria das vezes é fator crucial na sua produção (DIETSCH; TANNERT, 2015). Os mesmos autores relatam que durante o processo de fabricação da MLC, podem ocorrer delaminação das camadas ligadas em particular devido ao envelhecimento sob determinadas condições de exposição (umidade, temperatura) ou erros de fabricação, relacionados à preparação da superfície, à quantidade de adesivo e as condições de cura, ou como resultado o uso de adesivos inadequados para determinadas condições de exposição.

Geralmente é aceito que a influência das rachaduras longitudinais varia com a forma e as tensões instaladas, sendo o mais importante quando associados à altos esforços de cisalhamento e tensão perpendicular à grã. A MLC é avaliada pelo estresse que consiste em duas ou mais camadas de madeira serradas coladas paralelas ao eixo longitudinal. A espessura máxima de laminação permitida é de 50 mm e quase todas as espécies podem ser usadas para esse fim, desde que as propriedades mecânicas e físicas sejam adequadas e as propriedades dos adesivos sejam aceitáveis através de um desenvolvimento tecnológico de sua sintetização (PARRA-SERRANO, 2013).

Segundo a NBR 7190 (ABNT, 1997), para fabricação dos elementos estruturais de madeira lamelada colada, as uniões devem ser resistentes e duráveis em toda a longevidade da estrutura. As recomendações dos fabricantes dos adesivos quanto à proporção, mistura, condições ambientais de aplicação, teor de umidade devem ser seguidas.

A qualidade das uniões também é influenciada pelo tipo de adesivo utilizado em sua manufatura com relação à qualidade de adesão ou à pressão necessária para causar falha sob algum tipo de carga mecânica (LU et al., 2015). O ensaio de cisalhamento vem sendo usado para determinar a qualidade de união da madeira e também a avaliação visualmente da proporção de madeira e a quantidade de adesivo exposto na face que ocorre a ruptura (PARRA-SERRANO, 2013).

Petrauski (1999) estudou o fenômeno da adesão em juntas coladas da madeira de *Corymbia citriodora*. Considerou as variáveis mais importantes no consumo de adesivo e na pressão de colagem na aplicação de poliuretanos à base e de mamona e resorcinol-formaldeído, concluindo que a resistência das juntas foram afetadas positivamente por essas variáveis.

Em um trabalho conduzido por Lu et al. (2016), os autores fabricaram Madeira Laminada Colada reforçadas com poliuretanos com fibras de carbono nas colunas e obtiveram um ganho de 24% na resistência, auxiliando na interação adesivo e madeira.

3.3. Mecanismos de adesão

Para a produção de produtos de madeira de alto desempenho é necessário o conhecimento dos materiais envolvidos. Os adesivos são capazes de transferir e distribuir forças de forma contínua e contribuem para o aumento da resistência e espessura do compósito. Eles transferem e distribuem cargas entre os componentes, aumentando assim a resistência e rigidez do sistema (MARRA, 1992).

Para avaliar o desempenho mecânico da ligação adesiva de madeira, os estudos são comumente realizados na escala macroscópica como observado na Figura 1 a e 1b. Com relação à compreensão da eficiência da transferência de tensão através da ligação adesiva, é importante estudar a formação da ligação e a interação dos componentes individuais também na escala microscópica (Fig. 1C e D) (STOECKEL; KONNERTH; GINDL-ALTMUTTER, 2013).

Como mostrado na Figura 1 d, Marra (1992) relatou que os principais componentes presentes em uma colagem adesiva de madeira são o adesivo puro, a madeira aderente e a "região de interfase"onde ocorre a interação do adesivo com a madeira. A região de interfase é uma camada irregular e pode afetar o desempenho da ligação. As juntas adesivas sob carga devem transferir o estresse de componente para componente através da região de interfase. A composição estrutural da interfase, seu volume e forma, ditarão a magnitude das concentrações de tensão e, em última instância, terão um impacto significativo no desempenho do sistema, determinando a força da cadeia.

O mesmo autor propôs uma analogia de elo de corrente para uma ligação adesiva (Figura 2). A penetração adesiva desempenha um papel vital nessa analogia. O elo 1 é a fase adesiva pura, não afetada pelos substratos. Os elos 2 e 3 representam a camada limite adesiva que pode ter sido curada sob a influência dos substratos e não é mais homogênea. Os elos 4 e 5 representam a interface entre a camada limite e o substrato e constituem o mecanismo de "adesão". Os elos 6 e 7 representam as células de madeira que foram modificadas pelo processo de preparação da superfície da madeira ou pelo próprio processo de colagem. Os elos 8 e 9 são a madeira inalterada. A camada adesiva deve ser a mínima possível localizada nesses elos, ou seja a madeira deve ser o elo mais fraco. A penetração do adesivo é influenciada pelos elos 4 ao 7.

A penetração é a capacidade de um adesivo entrar nos lúmens e nas paredes celulares como um processo de movimento fluido. Sendo assim "a fluidez e penetração do adesivo em substratos porosos levaria, de acordo com esta teoria, à formação de ganchos fortemente presos ao substrato após a cura do adesivo" (MARRA, 1992).

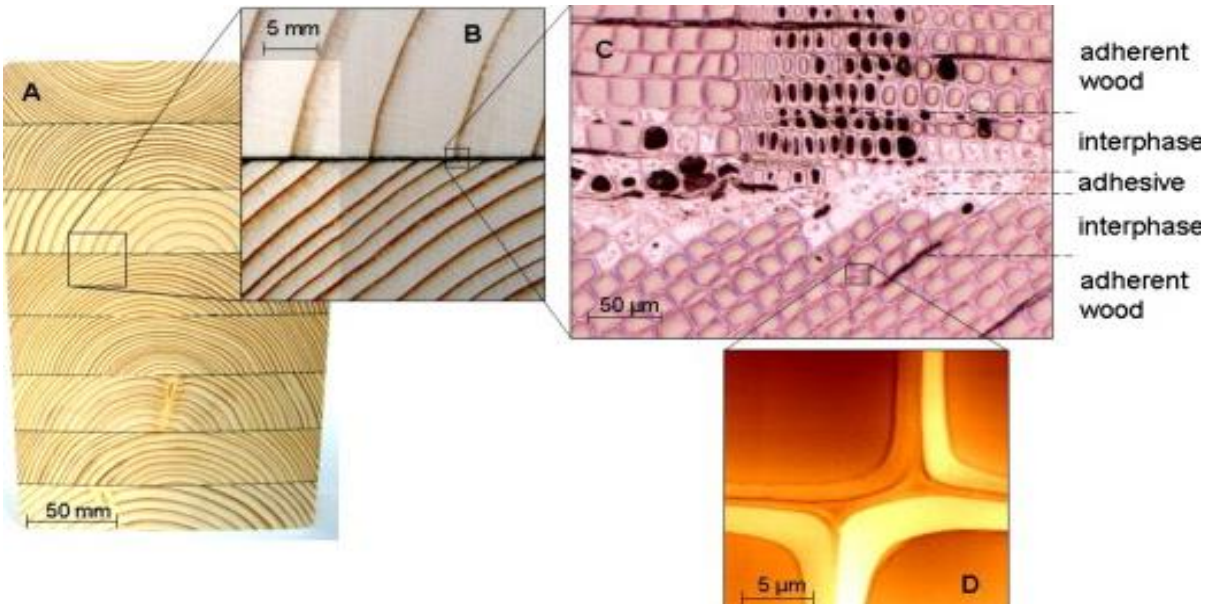


Figura 1. Escalas de adesão em madeira maciça (A), e escala macroscópica (B), escala microscópica com a região de adesão indicada (C) (MARRA, 1992), imagem de força atômica de paredes de células de madeira (D) (STOECKEL; KONNERTH; GINDL-ALTMUTTER, 2013)

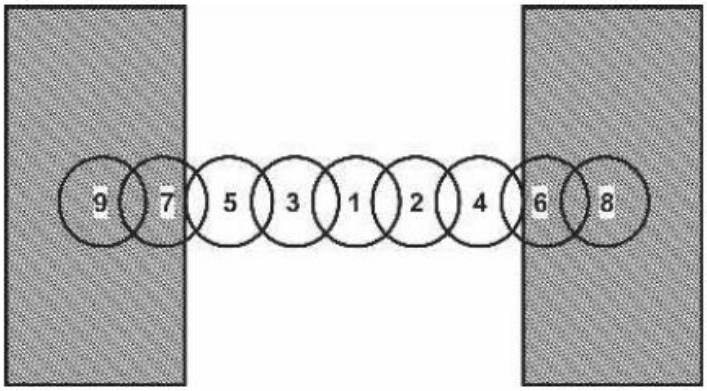


Figura 2. Detalhamento das camadas imaginárias de adesão entre duas peças de madeira (MARRA, 1992)

Forças atrativas entre moléculas de adesão e madeira contribuem muito para a adesão. Embora ligações covalentes (ligações químicas entre o adesivo e a madeira) pareça plausível em alguns adesivos, não existem evidências de que elas contribuam para a resistência das ligações adesivas. No entanto, forças atrativas moleculares como Van der Waal, dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio, ocorrem tão frequentemente e essas forças são muito importantes para a força de ligação, especialmente devido a elevada área de contato do adesivo com a madeira. (FRIHART; HUNT, 2010).

3.3.1. Adesivos

As principais classificações normalmente aplicadas aos adesivos são relacionadas à natureza do polímero base e do meio que é dissolvido. Os adesivos serão classificados em líquidos ou sólidos.

Adesivos líquidos podem se apresentar em solução de solventes orgânicos (como tolueno e hexano), na forma de dispersão aquosa ou sem solvente. Quando dissolvidos em solventes orgânicos, são chamados de adesivos base solvente e os principais polímeros utilizados são policroropreno, poliuretano, borracha natural, copolímero estireno-butadieno (SBR) e copolímero em bloco de poliestireno e polibutadieno ou poli-isopreno. Adesivos dispersos em água são feitos principalmente à base de polímeros naturais (amido, caseína) poli (acetato de vinila), (PVA), poliacrilatos, dispersões de poliuretanos, policloropreno, SBR e látex de borracha natural (SILVA, 2008).

Adesivos líquidos sem solventes possuem em sua constituição polímeros líquidos reativos, que aumentam sua massa molecular através de reação química formando um filme sólido, que confere a resistência mecânica necessária à sua utilização. Alguns exemplos são os adesivos à base de cianoacrilatos, de poliuretano reativo, de silicone, acrílicos de cura ultra-violeta e epóxi. (SILVA, 2008; ROSS e CRETON, 2004).

Adesivos sólidos também chamados de hot-melts, são fabricados e aplicados à quentes, no estado fundido. Constituem uma tecnologia em ascensão pelos ganhos econômicos e ambientais no seu uso. Os principais adesivos hot-melt são à base de poli (etileno–co-acetato de vinila), poliamida, poliuretano e poliolefina (SILVA, 2008; ROSS e CRETON, 2004).

3.3.2. Poliuretanos em geral

Os materiais poliméricos chamados poliuretanos formam uma família de polímeros completamente diferente dos outros plásticos. Eles são produzidos por reações exotérmicas entre álcoois com dois ou mais grupos de hidroxilas ativos. Os grupos uretano (-NH-C (=O)-O-) formam ligações de hidrogênio intermoleculares fortes entre o hidrogênio do grupo amina secundária e o oxigênio carbonílico que age como ligações cruzadas físicas. As propriedades de um poliuretano dependem em maior grau o tipo, peso molecular e número de hidroxilas do poliol (POLYMER PROPERTIES DATABASE, 2019). Até 2021, estima-se que a produção mundial de poliuretanos em geral atinja 26,4 milhões de toneladas. (THE ESSENCIAL CHEMICAL INDUSTRY, 2017).

Seguindo essa tendência, o intuito de produzir poliuretanos de maneira sustentável é o grande diferencial para introduzir em mercados específicos.

3.4. Oleoquímica

3.4.1. Constituição dos óleos vegetais (Ésteres vegetais)

Um importante campo de pesquisa é o desenvolvimento de novas aplicações industriais de matérias-primas renováveis. Os óleos e gorduras são exemplo, derivados de origem animal ou vegetal, são usados principalmente para alimentos e rações. Do total global de gorduras e óleos, 80% são de origem vegetal e o restante é de origem animal, sendo apenas uma fração do mercado global de óleo mineral ou da demanda mundial de matéria-prima para fins energéticos (BEHR; GOMES, 2010).

Segundo Gunstone et al.(2007) os ácidos graxos, constituintes dos triglicerídeos são ácidos monocarboxílicos alifáticos, na maioria das vezes possuem cadeia linear. A maioria dos ácidos graxos naturais tem comprimentos de cadeia ente C4 e C22, sendo os mais comuns de cadeia C18. As estruturas naturais refletem sua biossíntese comum, constituídos de duas unidades tipo cis. As duplas ligações quando presentes são inseridas em posições relativas ao carbono carboxílico. São conhecidos mais de 1000 ácidos graxos com diferentes tamanhos de cadeia, posições, tipos de instauração, e muitos constituintes de grupos laterias ao logo da cadeia alifática. No entanto, somente 20 ácidos graxos ocorrem na natureza. Destes, os ácidos oleico, linoleico e palmítico representam 80% dos óleos base.

De acordo com Behr at al.,(2010) na maioria dos casos, a clivagem da estrutura do triglicerídeo é o primeiro passo de processamento (Figura 3), quer por hidrólise com água para obter os ácidos graxos, quer por transesterificação com metanol para obter os correspondentes ésteres metílicos. Nestas duas reações, o glicerol é formado como subproduto.

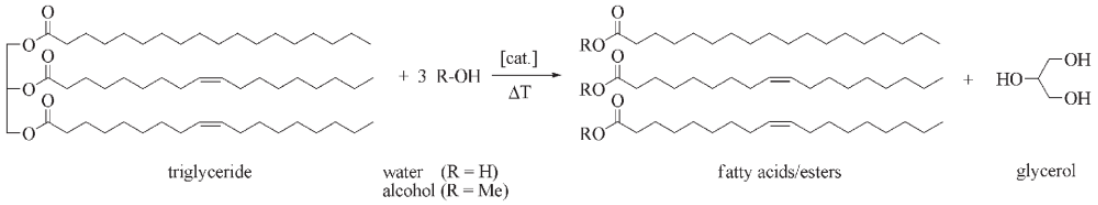


Figura 3. Conversão química do trigricerídeo por hidrólise ou transerificação por metanol (BEHR; GOMES, 2010)

Ácidos graxos ou (metil ésteres) e glicerol, podem ser usados diretamente após as unidades de separação como matérias-primas em diversos segmentos industriais. Dentre eles pode-se destacar lubrificantes, estabilizadores, surfactantes, polímeros (poliamidas, poliésteres e poliuretanos) e produtos farmacêuticos apresentados na Figura 4 (BEHR; GOMES, 2010; BIERMANN et al., 2000).

Os óleos vegetais atraíram interesse das indústrias químicas pois tendem a ser baratos, são renováveis e estão disponíveis com alta pureza e em grandes quantidades. Estima-se que a produção mundial de óleos vegetais cresça a uma taxa de 3,3% ao ano (PFISTER; XIA; LAROCK, 2011).

3.4.2. Glicerina

Um grande número de estratégias de síntese de novos derivados de glicerol foi desenvolvido nos últimos anos devido ao mercado mais ou menos saturado. Entretanto, já existem mercados clássicos mostrados na Figura 4. Através de reações orgânicas clássicas na funcionalidade carboxílica, podem ser preparados cloretos, amidas ou mesmo sabões em geral (BEHR; GOMES, 2010; D. GELOSA et al., 2003).

Outro processo de produção de glicerina é a produção de biodiesel, onde ela é principal co-produto gerado, representando 10% de todo o biodiesel produzido. De acordo com a Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocumbustível (2018), o Brasil é o principal produtor de biodiesel mundial, responsável por gerar mais de 374.000 toneladas de glicerina em 2017.

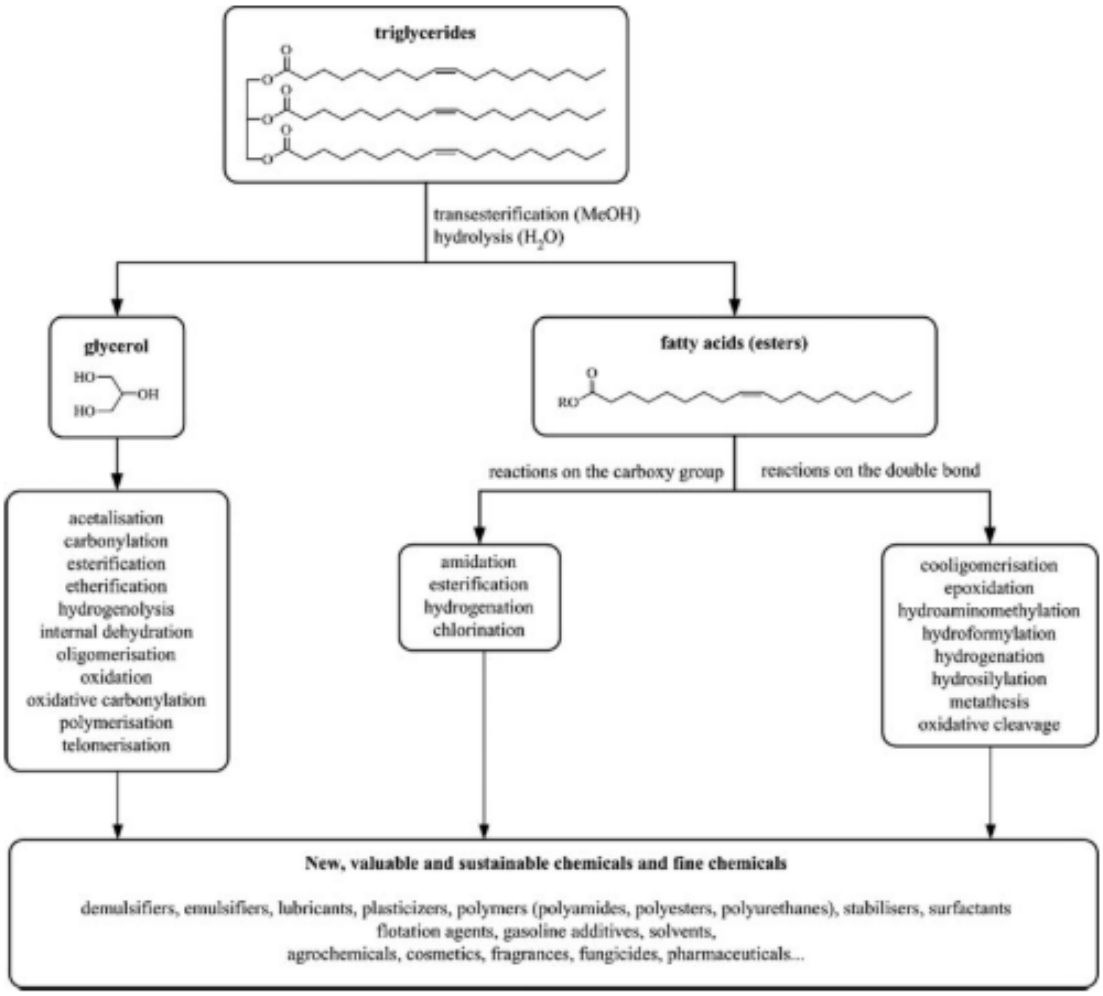


Figura 4. Vista geral de possíveis reações na oleoquímica. (BEHR; GOMES, 2010)

3.4.3. Óleo de mamona

De acordo com Gunstone et.al, (2007), óleo de mamona é único entre os óleos que é rico em um ácido hidróxido (ricinoleico, 12 – hidroxioleico). Óleo de mamona hidrogenado e ácidos de mamona hidrogenados com maior ponto de fusão que os materiais não hidrogenados são usados em cosméticos e revestimentos. As diferenças físicas e propriedades químicas desse óleo dependem de uma química natural peculiar desse ácido. O grupo hidroxila fornece uma funcionalidade adicional e polaridade na posição da cadeia-média. Seu ácido graxo é 12-hidroxioctadeic-cis-9 enoato, comumente chamado ricinolar. Comparado com óleos vegetais comuns, o óleo de mamona é mais viscoso, possui menor solubilidade em hexano, maior solubilidade em etanol, ativo opticamente a sua miscibilidade com componentes polares e apolares (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

3.4.4. Poliuretanos de mamona e aditivos

Os poliuretanos de mamona são formados pelo poliol óleo de mamona (que é um componente polihidroxi formador de polímeros com agentes de ligações cruzadas que reagem com o grupo hidroxil) e pelo isocianato (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

O poliol natural de óleo de mamona contém 70% de triricinoleino, com o restante quase todo sendo di-ricinoleino (Figura 5). Ele é responsável por pesquisas renováveis, nas quais podem ser substituir os polióis derivados do petróleo, como polieteres, e algumas aplicações específicas, como espumas, termoplásticos e em aplicações de engenharia, setores automotivos, revestimentos e componentes estruturais (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

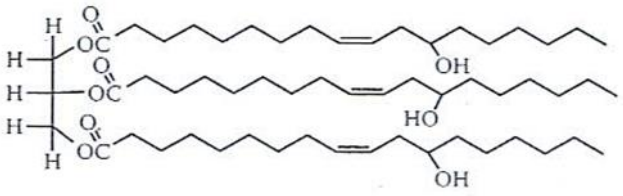


Figura 5. Triricinoleino, maior componente do óleo de mamona com 70% de triacilglicerol (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007)

Os aditivos podem ser utilizados em poliuretano como modificadores das suas propriedades mecânicas e térmicas, auxiliando na diminuição do custo do produto final e/ou modificando a biodegradabilidade do material (KINLOCH, 1987).

Dentre alguns componentes utilizados, a presença de fibras de origem vegetal em espumas de poliuretano é a presença de grupos hidroxila em sua superfície, que podem reagir com o isocianato para produzir ligações covalentes no meio que ele é aplicado, podendo aumentar a sua resistência (SILVA et al., 2010).

3.5. A mamoneira

A mamona (*Ricinus communis* L.) é uma planta social e economicamente importante, possui mais de 400 utilidades industriais principalmente em razão do seu óleo e contém mais de três mil cultivares já identificadas no mundo (AZEVEDO; BELTRÃO, 2007).

Existem altas variabilidades nas características da mamoneira, como formas de crescimento, coloração da copa e dos caules, teor e cor do óleo das sementes e ocorrência de cera no caule e frutos. As plantas são geralmente cultivada como culturas anuais e apresentam portes variados

de 0,8 m a plantas com mais de 5 m de altura (AZEVEDO; BELTRÃO, 2007). As cultivares de mamona são classificadas nos tipos de maturação precoce (120-140 dias), média (140-160 dias) e tardia (> 160 dias) com base na duração do plantio até a maturidade do racemo primário (ANJANI, 2010).

O fruto da mamona se assemelha a uma cápsula que pode ser lisa ou com espinhos. Pode ser deiscente ou indeiscente. O fruto pode apresentar cor verde ou vermelha e também com colorações intermediárias. No amadurecimento, ele vai passando à cor cinza. As sementes sofrem diversas alterações relacionadas à sua cor, forma, tamanho, peso e à proporção de seu tegumento (BELTRÃO; AZEVEDO, 2007).

Com relação à produtividade da planta em sementes, as divergências genéticas e o manejo da irrigação nos cultivares provocam respostas de diferentes maneiras ao meio em que são cultivadas. O potencial produtivo da mamoneira possui alta relação com as suas variáveis de produção, destacando dentre elas o número de racemos (cachos) por planta, frutos por racemo, comprimento do racemo e massa das sementes (SOUZA et al., 2007).

Um exemplo de como o meio interfere na produtividade é o estudo conduzido por Savy Filho et al.(2007), onde demonstrou-se que a produtividade média de cultiva IAC Guarani sob o cultivo sequeiro foi de 986 kg ha-^{1} em Pindorama, município paulista. Já no estudo de Freitas et al.(2010) a produtividade foi superior sob cultivo irrigado na região litorânea de Fortaleza, onde o mesmo cultivar atingiu a produtividade de 4.161 kg ha^{-1} .

Com relação ao período de exposição das sementes após a colheita, o ponto de maturidade fisiológica no instante da colheita interfere na deterioração do produto, ou seja possuem menor potencial de armazenamento. Em um estudo sobre tempo de armazenamento de grãos, os autores avaliaram a semente de mamona variação IAC 2028 e constataram que a semente mantém a sua qualidade fisiológica durante 12 meses após colheita (FANAN et al., 2009).

A produtividade do óleo também é uma característica quantitativa complexa pois é interligada à outros compostos estruturais e de armazenamento em sementes e também é influenciado pelo seu desenvolvimento e suas condições ambientais (ABBADI; LECKBAND, 2011).

3.5.1. Semente Guarani

A semente de mamona denominada Guarani originou-se do cruzamento dos cultivares “Campinas” e “Preta”, no ano de 1964, com uma rigorosa seleção individual em sucessivas gerações de autofecundação. Essa cultivar possui porte considerado médio de 1,8 a 2,0 m de

altura, ciclos de 180 dias, espaçamentos das plantas de 1,0 x 1,0 metro; gasto de sementes de 8 a 10 kg ha-^{1,}, produtividade média de 1500 a 2800 kg ha-^{1}e o teor de óleo das sementes em torno de 47%. A coloração das sementes tende para tonalidade preta, herdada de um de seus progenitores. A indeiscência das suas cápsulas com espinhos possibilita um melhor rendimento no beneficiamento mecânico, Depois de secos, suportam longo período no campo até a sua colheita considerada única. Também foi comprovado o alto grau de adaptação à diferentes condições e clima. (BANZATTO et al., 1977).

3.6. Métodos para análises de óleos

3.6.1. Acidez

A acidez de óleo está diretamente relacionada à proporção de seu refino. Ela é expressa como número de acidez ou teor de ácido graxo livre (FFA). O número de acidez é definido como a quantia [mg] de KOH necessária para neutralizar 1 g de óleo; sendo a razão de dois pesos (mg/g), sem dimensão. O teor de FFA é definido como a porcentagem de massa desse ácido, assumindo eles sendo oleicos com uma massa molecular relativa de 282 (peso expresso em %) (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

3.6.2. Índice de Hidroxila

O índice de hidroxila é definido como “a quantia (mg) de KOH para neutralizar a quantidade de ácido acético capaz de combinar por acetilação com 1 g do óleo”. Essa definição baseia-se como o valor de hidroxila é determinado; uma amostra de óleo é acetilada com um excesso de ácido acético indeterminado. Este excesso é permitido para hidrolisar e a quantidade de ácido acético formado durante a acetilação e a reação de hidrólise, ambos determinados por meio da titulação; o índice de hidroxila é determinado pela diferença dessas duas medidas e pelo branco (GUNSTONE; HARWOOD; DIJKSTRA, 2007).

3.6.3. Análise cromatográfica de óleos

A cromatografia é uma técnica analítica altamente aplicável em trabalhos analíticos em escala micro em uma série de áreas de pesquisa de ácidos graxo a mais de meio século (LAAKSO; HILTUNEN; SEPPÄNEN-LAAKSO, 2002). Durante esse tempo a técnica

ofereceu grandes aprimoramentos em conveniência, velocidade, ágil poder de resolução, quantificação e aplicabilidade para novos tipos de amostra (LIMA; ABDALLA, 2002).

Os ácidos graxos são os componentes básicos da maioria dos lipídios que ocorrem naturalmente em animais e plantas. As estruturas dos ácidos graxos mais comuns encontrados em óleos vegetais são dadas na Figura 6. O que distingue um óleo vegetal do outro é a composição de ácidos graxos (PFISTER; XIA; LAROCK, 2011). A diversidade do comprimento da cadeia, o grau de insaturação, a geometria e a posição das duplas ligações e a presença de diferentes tipos de radicais influenciam a composição dos lipídios e na sua origem (LIMA; ABDALLA, 2002).

Na maioria das amostras, a análise de ácidos graxos individuais é complicada pelo fato de não conter cromóforos para facilitar a detecção nos domínios UV-VIS ou fluorescente. Por esta razão, a cromatografia gasosa (GC) tem sido usada para quantificação de ácidos graxos. O uso de uma coluna capilar acoplada a um detector de ionização de chama (FID) fornece uma alta resolução para análise de ácidos graxos (LIMA; ABDALLA, 2002).

Métodos de GC atuais com colunas capilares de alta qualidade permitem análises de ácidos graxos sensíveis e reprodutíveis, bem como a caracterização de misturas de isômeros geométricos quando combinadas com outras separações cromatográficas e identificação espectroscópica. Para identificação dos componentes da amostra, as comparações são necessárias com relação aos tempos de retenção dos compostos com aqueles obtidos através da injeção de padrões contendo as substâncias a serem analisadas (PFISTER; XIA; LAROCK, 2011).

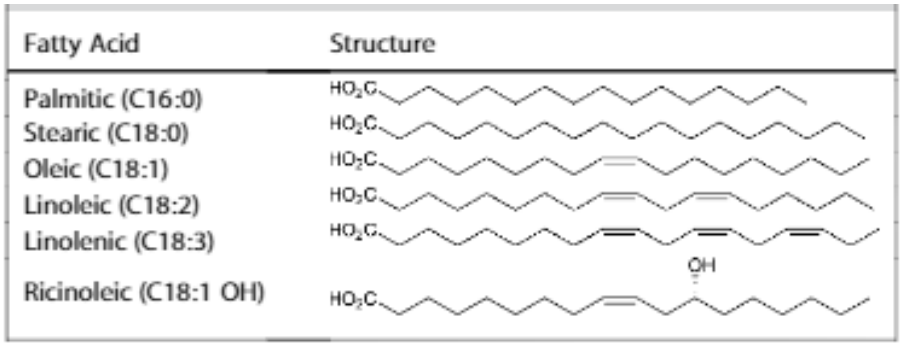


Figura 6. Ácidos graxos mais comuns encontrados em óleos vegetais (PFISTER; XIA; LAROCK, 2011)

3.6.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é utilizada em vários segmentos, dentre eles análise de qualidade de produtos industriais e o estudo de composição e estruturas químicas de ampla variedade de amostras, sejam elas sólidas ou líquidas, como óleo vegetal, alimentos, biodiesel, etc. (CONSTANTINO et al., 2019; GOMES et al., 2019; DA ROCHA et al., 2017;MARTINEZ et al., 2003).

Nos equipamentos de RMN-DT(domínio de tempo), onde é utilizado baixo campo, é baseado em ímãs de baixo campo magnético, pequenos, robustos e menos caros, o que reduz significativamente o sistema geral e os custos de operação. A relação entre as moléculas estudadas e o ambiente sonoro afetam o comportamento da molécula em termos das propriedades de mobilidade e relaxamento da ressonância. O método é baseado na medição dos tempos de relaxamento longitudinal (T1), tempo de relaxamento transversal (T2) dos núcleos ou auto difusão (D-difusometria) dos componentes da amostra, após o sistema ter sido submetido à sequência de pulso especificado (DA ROCHA et al., 2017).

Dentre as vantagens do método, podem-se destacar: i) cada núcleo da amostra é analisado, independentemente de estar na superfície ou no centro da amostra pois os sinais de RMN surgem do volume total da amostra; ii) amostra não necessita de nenhuma preparação prévia; iii) o método é eficaz é independente da cor da amostra; iv) o método é eficaz e independe da superfície da amostra; v) a curva de calibração do método inclui apenas de 3 a 5 padrões de referência; vi) os sinais do método são diretamente proporcionais as quantidades a serem analisadas, para calibração uma simples curva de regressão é aplicada; vii) a reprodutibilidade das amostras é muito alta; viii) a operacionalização do equipamento é simples, on line e in loco (MARTINEZ et al., 2003).

3.7. Produtos impermeabilizantes para madeira

A madeira é um material altamente higroscópico, retraindo-se e inchando-se de acordo com a umidade do ambiente. Se tratando de ambientes estruturais, essa umidade afeta as dimensões das peças utilizadas, interferindo em suas resistências mecânicas. Embora a umidade não seja uma característica intrínseca da madeira, o seu estudo é de fundamental importância pois está totalmente relacionada com sua estabilidade dimensional, trabalhabilidade, resistência mecânica e sua durabilidade natural. A contração e o inchamento são relacionadas às variações da quantidade de água de impregnação, ou seja, a perda ou ganho de água pela madeira abaixo

da umidade do ponto de saturação das fibras, assim especificado em 28% de teor de umidade em base seca (SILVA; OLIVEIRA, 2003 GALVÃO e JANKOWISKY, 1985).

Outro fator bastante influenciado pela umidade da madeira é sua durabilidade. Diferenças na estrutura anatômica, composição de alburno e cerne causam inevitáveis variações na degradação da madeira, visto que a resistência aos fatores bióticos e abióticos dependem das propriedades higroscópicas tanto antes e após o processo de impregnação de qualquer tipo produto. Esta é uma das razões para o risco de rachadura de elementos de madeira durante a secagem após a impregnação (MAJKA et al., 2018).

Souza et al.(2011) descreve que produtos de acabamento superficial ou mesmo impermeabilizantes têm a função de preservar o produto acabado, tornando mais agradável sob o ponto de vista estético e, ao mesmo tempo, tem a habilidade de controlar os efeitos em relação à sua variação dimensional. Os produtos de acabamentos podem ser de origem natural ou sintética, sendo os sintéticos atualmente mais utilizados na indústria moveleira, podendo-se destacar entre eles as tintas, vernizes e seladoras.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Fluxograma geral da produção de PU

O processo da produção de poliuretano a partir das sementes de mamonas com variedades desconhecidas denominadas “selvagens”, desde a coleta dos racemos e sementes até a produção do adesivo de poliuretano está representado no fluxograma abaixo (Figura 7).

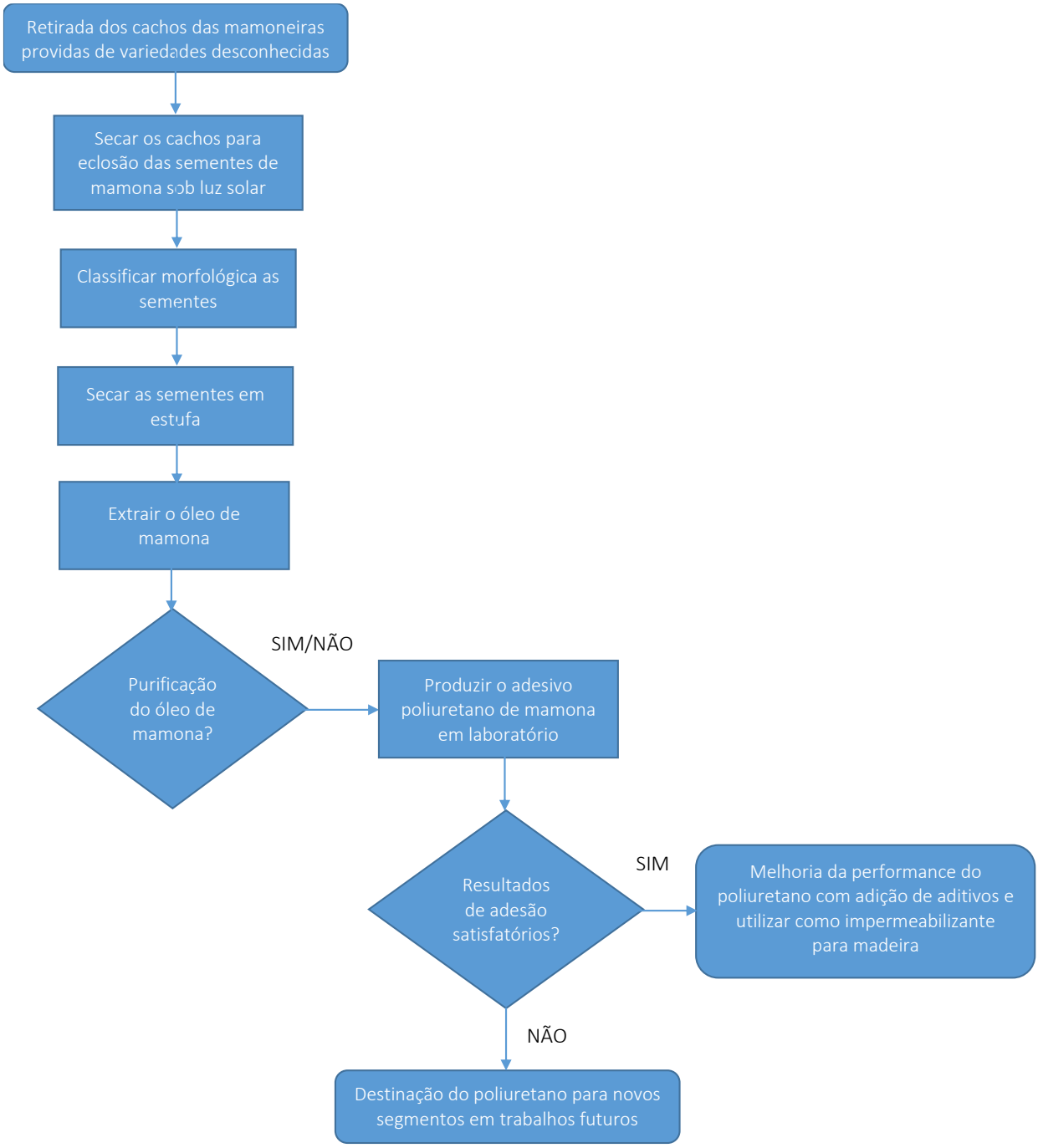


Figura 7. Fluxograma geral da metodologia

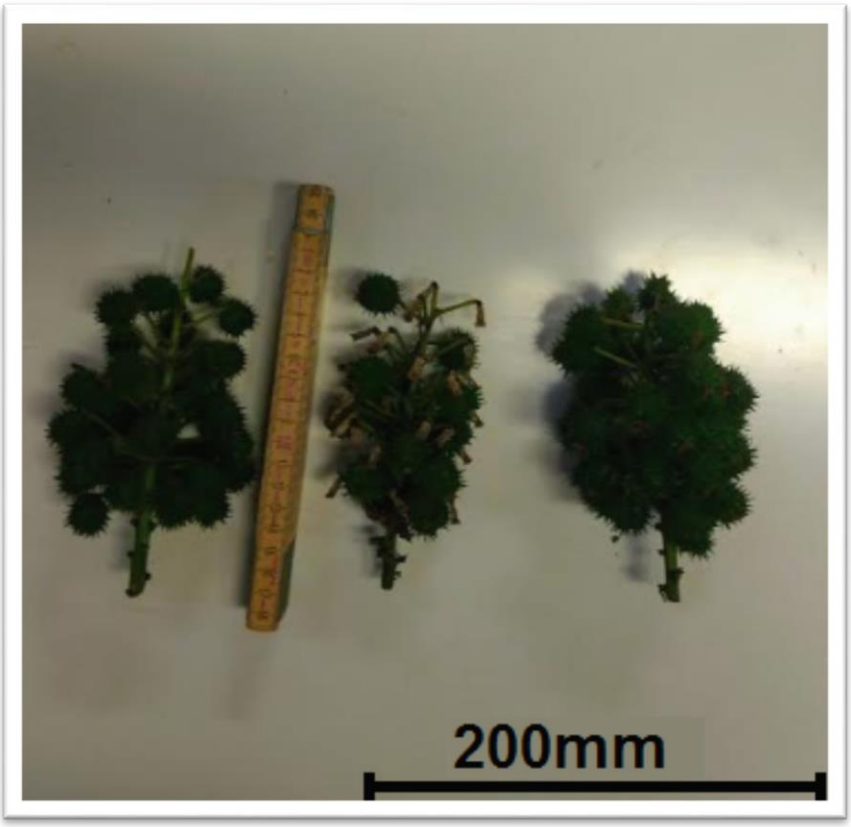
4.2. Caracterização morfológica das sementes

4.2.1. Coleta e classificação das sementes de mamona selvagem e Guarani

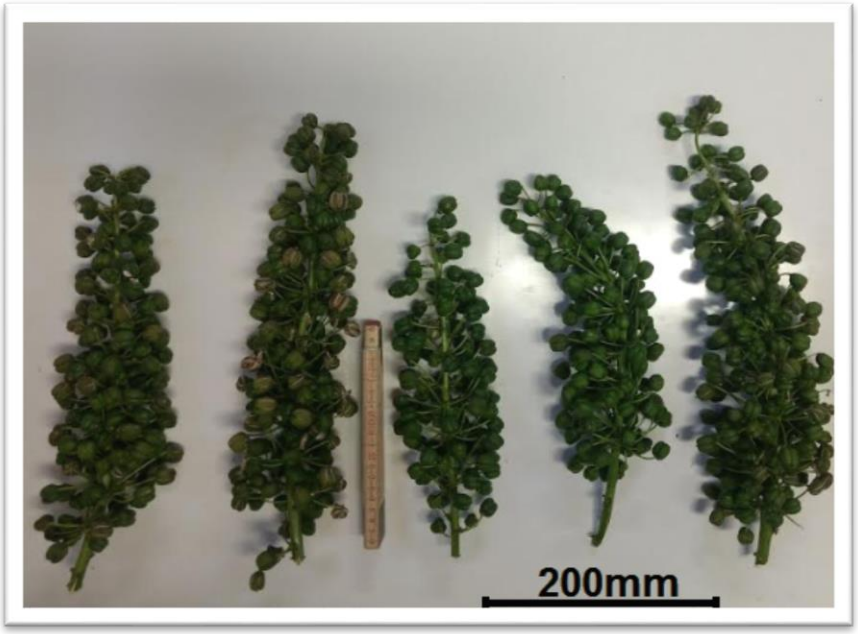
A coleta foi realizada no período de 2017 e 2018 nos entornos da cidade de Piracicaba- SP (S 22° 43′ 30″, W 47° 38′ 51″) altitude de 540 m, temperatura média de 20,8°C, pluviosidade média anual de 1255 mm. O clima da região é classificado como clima subtropical úmido (Cfa) de acordo com a Koppen (KOEPPEN, 2006).

A seleção das mamoneiras para a coleta das sementes selvagens ocorreu de forma aleatória, totalizando 30 plantas. Não foi obedecida a diferenciação da coleta dos racemos primários, secundários ou terciários. A metodologia da poda foi adotada conforme Silva (2005). Os racemos foram cortados pela base de forma manual com o auxílio de um canivete obedecendo a poda quando dois terços dos racemos estivessem secos.

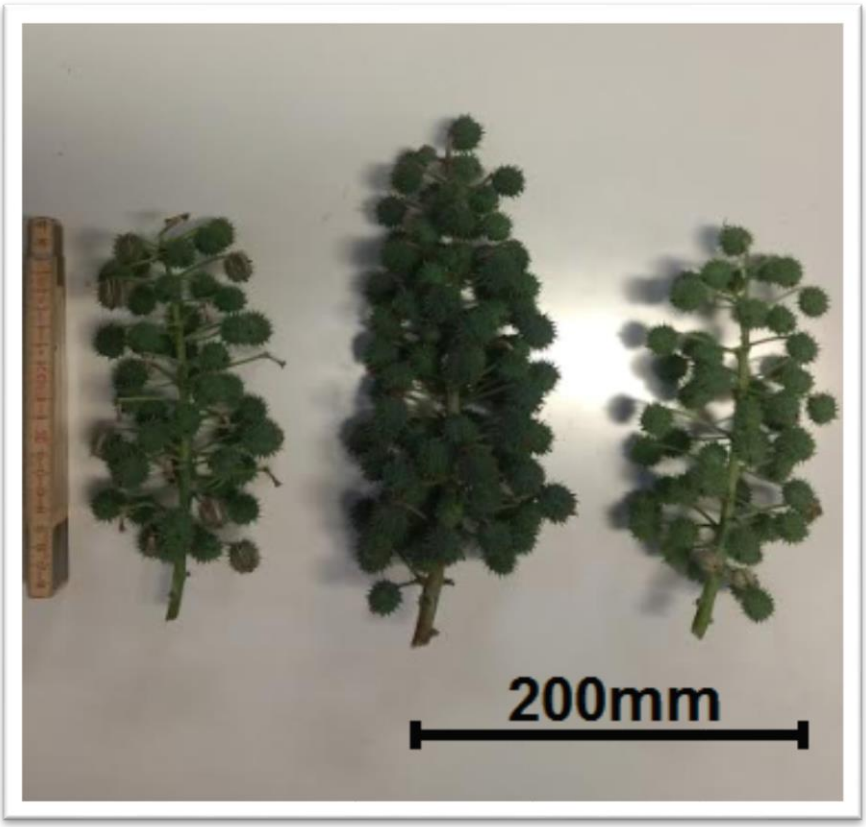
Os racemos coletados foram classificados visualmente em três grupos, sendo eles grupo de racemos 1(GR1), grupo de racemos 2 (GR2) e grupo de racemos 3 (GR3) de acordo com seu tamanho, coloração e presença de acúleos (espinhos) para posterior classificação morfológica (Figuras 8 a, 8 b e 8 c).



(a)



(b)



(c)

Figura 8. Grupos de racemos selecionados de mamona selvagem, GR1 (a); GR2 (b); GR3 (c)

Para a secagem dos racemos por meio da luz solar, utilizou - se um compartimento de madeira com dimensões de 1m x 3m e uma cobertura com tela de polietileno de alta densidade para sombreamento. A capacidade de sombreamento foi indicada para bloquear a luz solar que pode variar dependendo do tipo de utilização (Figura 9 a). É possível observar a diversidade dos racemos durante o processo de secagem pela Figura 9 b.

(a) (b)

Figura 9. Compartimento para secagem dos racemos (a); racemos e sementes durante o processo de exposição solar(b)

O tempo da secagem para 70% dos racemos foi de 15 dias. Após esse período, 10% dos racemos foram aproveitados e 20% não eclodiram em função de racemos imaturos.

Para a classificação morfológica das sementes selvagens, 5 racemos por plantas relativos ao três grupos de racemos (GR1, GR2 e GR2) foram identificados individualmente, cobertos com tela bloqueadora de luz solar (sombrite) e depositados em contato com a luz solar até eclosão total das sementes (Figura 10 a). Após a secagens, os materiais referente à sobra do racemo, como cascas, caule e sujeiras em geral foram separados das sementes (Figura 10 b).

(a) (b)

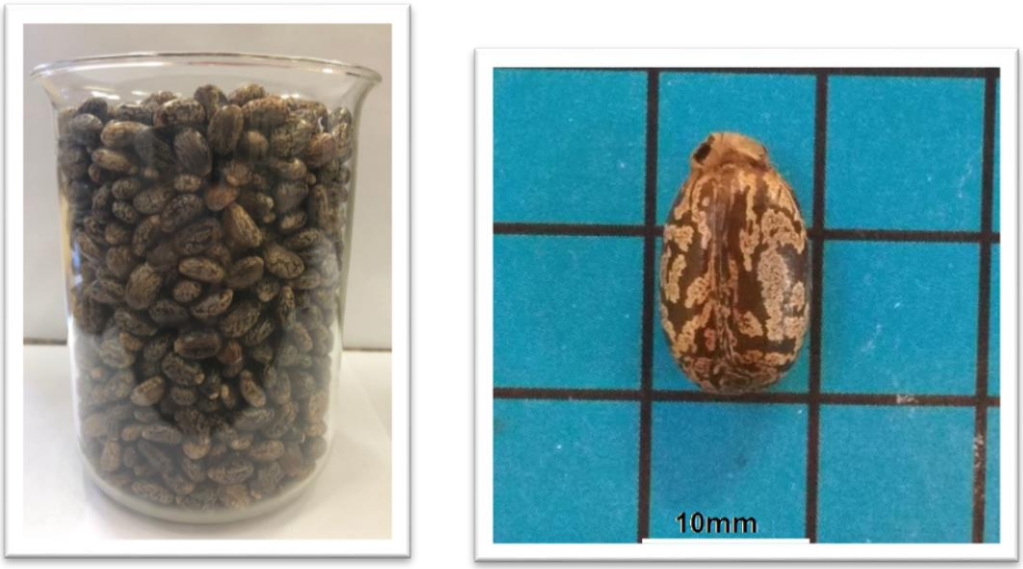
Figura 10. Exemplo de racemo de mamona coberto com tela de polipropileno aguardando sua secagem (a); Sementes já secas e separadas do restante do racemo (b).

As sementes com variedades desconhecidas foram armazenadas (Figura 11 a) e posteriormente separadas, descartando-se as impurezas como os galhos e as cascas. Essas sementes foram utilizadas para extração de óleo. As sementes individuais selvagens foram classificadas em três grupos, sendo elas grupos de sementes relativo ao racemo 1(GS1), grupo de sementes relativo ao racemos 2 (GS2) e grupo de sementes relativo ao racemo 3 (GS3) (Figura 11 b).

(a) (b)

Figura 11. Frasco com sementes selvagens após a secagem (a); Sementes com tonalidades e tamanhos diferenciados (b)

A semente de mamona variação Guarani (SG) foi selecionada como comparativo nesse estudo em razão de seu conceito de mercado (pois é produzida desde 1975) e devido seu destaque em adaptabilidade, produtividade e de ser a cultivar de mamona mais plantada no estado de São Paulo (Figuras 12 a e 12 b)(OLIVEIRA; ZANOTTO, 2008). Elas foram adquiridas do Instituto Agronômico de Campinas (IAC), estavam limpas e dispostas em sacos de 30 kg.



(a) (b)

Figura 12. Sementes Guarani (a); Detalhe da semente quanto a sua dimensão, forma e tonalidade (b)

4.2.2. Classificação morfológica das plantas e sementes de mamona

As plantas, racemos e sementes de mamona selvagens e as sementes Guarani foram caracterizadas e classificadas morfologicamente com as classes fenotípicas dos descritores apresentados no Documento 192 da Embrapa (MILANI, 2008) e (SILVA et al.,2019) pressentes no Quadro 1 e do autor desta pesquisa (Quadro 2).

Além dos grupos dos racemos (GR1, GR2 e GR3) e das sementes (GS1, GS2, GS3), o grupo de sementes Guarani (GSG) foi inserido para quantificação morfológica do estudo.

Para os descritores qualitativos foram calculadas as frequências percentuais para cada categoria. Para os descritores quantitativos foi realizada análise estatística descritiva.

Descritores	Avaliação	Classes fenotípicas
Planta Mamona		
1. Cerosidade do Caule (CEC)	Presença ou não de cera no caule	1. Ausente; 2. Presente
2. Coloração do Caule (CC)	De acordo com padrões de imagens (MILANI, 2008)	1. Verde claro; 2. Verde; 3. Verde escuro; 4. Verde rosado; 5. Rosa; 6. Vermelho; 7. Marrom-avermelhado; 8. Roxo.
3. Coloração das folhas adultas (CF)	De acordo com padrões de imagens (MILANI, 2008)	1. Verde clara; 2. Verde; 3. Verde escura; 4. Verde avermelhada; 5. Vermelha; 6. Roxa
4. Coloração dos frutos (CFR)	De acordo com padrões de imagens (MILANI, 2008)	1. Verde claro; 2. Verde; 3. Verde escuro; 4. Rosa; 5. Verde avermelhado; 6. Vermelho; 7. Amarelo; 8. Roxo.
5. Presença de acúleos (espinhos) nos frutos (PA)	Avaliações realizadas visualmente	1. Ausente; 2. Presente
6. Comprimento dos racemos (CR)	Medição efetuada com uma régua de racemos aleatórios	1. Curto (<31cm); 2. Médio (31 a 50 cm); 3. Longo (>51 cm)
7. Cerosidade do fruto (CERF)	Presença ou não de cera no fruto	1. Ausente; 2. Presente
8. Cerosidade nos acúleos (espinhos) (CERA)	Presença ou não de cera nos acúleos	1. Ausente; 2. Presente
9. Formato do racemo (FR)	Avaliações realizadas visualmente	1. Cônico; 2. Globoso; 3. Cilindrico; 4. Amorfo
10. Número de racemos por planta (NRP)	Quantidade média de racemos por planta	-
11. Número de sementes por racemo (NSR)	Contagem do número de sementes por racemo ao acaso	-

Sementes colhidas de frutos maduros (GS1. GS2 e GS3)		
12. Cor primária das sementes (CS)	De acordo com padrões de imagens (MILANI, 2008)	1. Preta; 2. Cinza; 3. Marrom avermelhada; 4.Marrom escura; 5. Marrom; 6. Bege; 7. Avermelhada; 8. Amarelada; 9. Branca
13. Cor secundária das sementes (CSS)	De acordo com padrões de imagens (MILANI, 2008)	1. Preta; 2. Cinza; 3. Marrom avermelhada; 4.Marrom escura; 5. Marrom; 6. Bege; 7. Avermelhada; 8. Amarelada; 9. Branca
14. Tipo de coloração secundária (TCS)	De acordo com padrões de imagens (MILANI, 2008)	1. Cor única; 2.Pintadas; 3.Rajadas; 4.Pontuadas
15. Formato das sementes (FS)	Avaliações realizadas visualmente	1. Arredondadas; 2. Elipsoide
16. Comprimentos das sementes (COMPS)	Comprimento medido com um paquímetro digital no sentido da rafe, de 100 sementes ao acaso	-
17. Largura das sementes (LARGS)	Largura medida com um paquímetro digital transversalmente a rafe, das 100 sementes do item 16.	-
18. Espessura das sementes (ESPS)	Espessura medida com um paquímetro digital na região mediana entre as faces superior e inferior, das 100 sementes do item 16.	-

19. Peso de 100 sementes (P100)	Pesagem individual de sementes. Utilizou-se balança digital (analítica) para pesagem das 100 sementes referente ao item 16.	-
20. Rendimento em sementes selvagens (RSS)	Porcentagem do peso das sementes em relação ao peso total do racemos, incluindo caule e cascas. Utilizou-se balança digital (analítica) para pesagem das partes (Figura 11)	1. Baixo (<60%); 2. Médio (61 a 80%); 3. Alto (>80%)

Quadro 1. Descritores de mamoneira proposto por Documento 192 da Embrapa das mamoneiras e suas sementes

Fonte: (SILVA et al., 2019); MILANI (2008)

Descritores	**Avaliação**
22. Volume de sementes (VOL)	Volume de sementes (Equação 1). Utilizou-se o paquímetro para as medições e balança digital (analítica) para pesagem das 100 sementes referente ao item 16.
23. Produtividade de semente selvagem (P_{psem})	Cálculo obtido através dos itens 10, 11 e 19, em Kg.planta^{-1}.
24. Produtividade de óleo selvagem (P_{oleo})	Pesagem da massa do óleo extraído das sementes em balança digital (semi-analítica), com cálculo obtido através do item 23, em Kg óleo.planta^{-1}
25. Produtividade de poliuretano de mamona por planta (P_{pu})	Cálculo obtido através do item 24, em Kg pu.planta-^{1}

Quadro 2.Descritores propostos pelo autor da pesquisa

O cálculo do volume de 100 sementes (V 100) foi obtido segundo a Equação 1

$$V = \frac{4}{3}\pi \cdot a \cdot b \cdot c \qquad (1)$$

a: (cm) representa o raio da altura das sementes; b (cm) representa o raio da largura das sementes e c (cm) representa o raio da espessura das sementes.

A produtividade de sementes selvagens de mamona por planta (P_{pselv}) (Kg) foi calculada levando em consideração a média do número de sementes por racemo (NSR) das sementes selvagens, multiplicado pela a quantidade de racemos por planta (NRP) e a massa relativa à 1 semente de mamona selvagem proveniente da média dos grupos de sementes GS1, GS2 e GS3 (P_{1sem}). O cálculo da produtividade das plantas selvagens (P_{pselv}) foi determinado pela Equação 2.

$$P_{pselv}=NSR \cdot NRP \cdot P_{1sem} \quad (2)$$

A produtividade do óleo selvagem por planta (P_{oleo}) foi calculada pela multiplicação da massa da P_{pselv} e o rendimento tecnológico do óleo (R_{ol}) após submetido à extração mecânica, de acordo com a equação 3.

$$P_{oleo}=P_{pselv} \cdot Rol \quad (3)$$

A produtividade de poliuretano de mamona por planta (P_{pu}) foi calculada a partir da produtividade do óleo selvagem por planta (P_{oleo}). Entre 62 e 66% de óleo de mamona é utilizado fabricar 1 Kg de poliuretano na razão molar [NCO/OH]=1.8. O cálculo foi efetuado com simples regra de três.

4.3. Extração de óleo

4.3.1. Pré-secagem das sementes em diferentes temperaturas

A fim de estudar a extração de água nas sementes e a melhor temperatura do óleo a fim de obter melhores características mecânicas do poliuretano de mamona, este estudo foi selecionado.

Escolheram-se temperaturas acima de 80°C, justamente para avaliar a diferença das características dos óleos em grandes ranges. As temperaturas escolhidas foram 103±2°C e 150±2°C. Pesaram-se as amostras de sementes Guarani (SG) e sementes selvagens (SS) em balança digital (semi-analítica) e foram alocadas em estufa nas duas condições de temperatura. A pesagem do montante ocorreu a cada 15 minutos e, a pesagem, foi considerada finalizada quando se obteve diferença de 0,02g entre duas leituras da massa.

As secagens foram realizada em triplicata e as curvas para cada temperatura foram plotadas. As médias de perda de massa em base seca ($P_{ms\%}$) foram calculadas pela equação (4):

$$Pms(\%) = \frac{Ms - Mas}{Ms} \cdot 100 \quad (4)$$

M_s (g) representa a massa das sementes in natura; *Mas* (g) representa a massa das sementes aquecidas.

Após a secagem, as sementes foram pesadas a quente e alocadas imediatamente para dentro do extrator a frio e prensadas imediatamente com uma prensa mecânica, atingindo pressão de 7 MPa, até que fosse cessado todo o gotejamento do óleo.

O extrator consiste em uma camisa de aço inox cilíndrica, com dimensões de 30 cm de altura, 10 cm de diâmetro externo e 0,5 cm de espessura. Ele foi desenvolvido inicialmente com apenas 1 saída de óleo, através da peneira da parte inferior (na ilustração denominada saída de óleo 1). A fim de garantir maior rendimento do processo de extração, a camisa foi aprimorada com 8 perfurações de 2mm de diâmetro no entorno da camisa, onde ocorreu o início da extração. A saída do óleo aconteceu na parte lateral central (na ilustração denominada saída de óleo 2) (Figura 13).

O teor de óleo presente na semente e na torta, resultante do processo da extração, foi determinado através do ensaio não destrutivo realizado no aparelho de ressonância magnética nuclear de baixo campo (RMN).

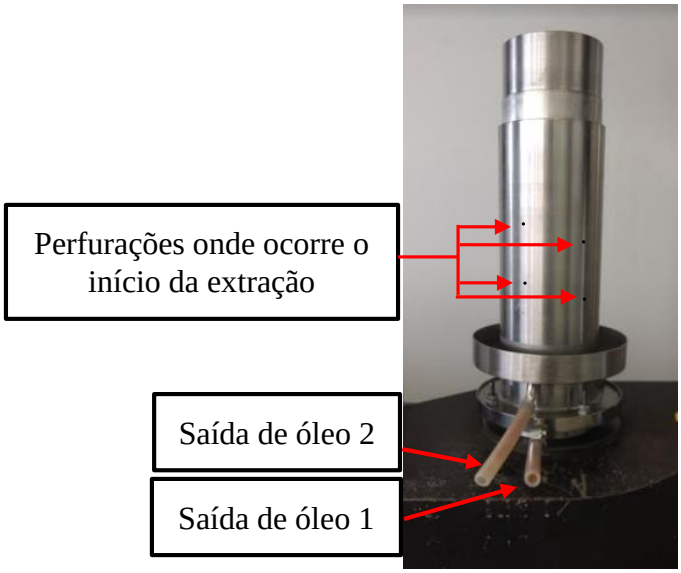


Figura 13. Extrator montado com detalhes para as saídas de óleo 1, saída de óleo 2 e o local onde ocorre o início da extração do óleo de mamona

4.3.2. Comportamento da secagem dos óleos de mamona

Este estudo foi elaborado a fim de avaliar a necessidade de aquecer ou não os óleos provenientes das sementes Guarani (OG) e óleos provenientes das sementes selvagens (OS) antes da extração. A estratégia foi feita de acordo com os tratamentos e estes tratamentos foram responsáveis pela identificação de qual o melhor processamento de extração do óleo. Estes tratamentos também propiciaram a avaliação da quantidade de água, presente ou não, no extrato oleoso final e isto foi definido qual foi o melhor tratamento a ser utilizado para a obtenção do óleo.

Os tratamentos foram divididos à partir de óleos das sementes previamente secas à temperatura de 103±2°C e 150±2°C do item 4.3.1 e de óleos extraídos a partir de sementes sem aquecimento prévio. Óleo de mamona comercial também foi utilizado para comparação, os tratamentos estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Origem das sementes, o tipo de tratamento térmico a que foram submetidas às sementes antes da extração do óleo e os óleos extraídos

	Origem da semente pré-extração		Temperatura de aquecimento dos óleos das sementes antes da extração			Óleo de mamona comercial aquecido
Tratamento	**Guarani**	**selvagem**	**103±2°C**	**150±2°C**	**Sem aquecimento**	**103±2°C**
1	**x**		**x**			
2	**x**			**x**		
3		**x**	**x**			
4		**x**		**x**		
5	**x**				**x**	
6		**x**			**x**	
7						**x**

Utilizou-se uma balança digital (semi-analítica) para pesagem dos óleos de mamona e estufa com duas temperaturas diferentes (103±2°C ou 150±2°C) para a secagem dos óleos. A pesagem para cada tratamento ocorreu a cada 15 min e a secagem foi considerada finalizada quando a diferença entre uma pesagem e outra fosse de 0,01g entre duas leituras consecutivas. A curva de perda de massa ($P_{mo\%}$) foi calculada através da equação (5)

$$Pmo(\%) = \frac{Mo - Moa}{Moa} \cdot 100 \quad (5)$$

M_o (g) representa a massa do óleo sem aquecimento; M_{oa} (g) representa a massa do óleo aquecido (g).

Após a seleção dos óleos com relação à sua umidade, utilizou-se uma centrífuga para sua purificação. O processo de centrifugação dos óleos provenientes de sementes selvagem e Guarani ocorreram durante 10 min e com rotação de 4200 rpm, sendo realizadas no laboratório de Química Celulose e Energia – LQCE, da ESALQ/USP. (Figura 14 a, 14 b e 14c).

Óleos não centrifugados também foram utilizados na produção do poliuretano de mamona, apenas respeitou-se o tempo de 15 dias para a utilização do óleo após a extração para que partículas maiores fossem decantadas. Na figura 14 (d) é apresentado os óleos selvagens com temperatura 103±2°C antes e após a centrifugação, juntamente com o óleo comercial para efeito de comparação da tonalidade.

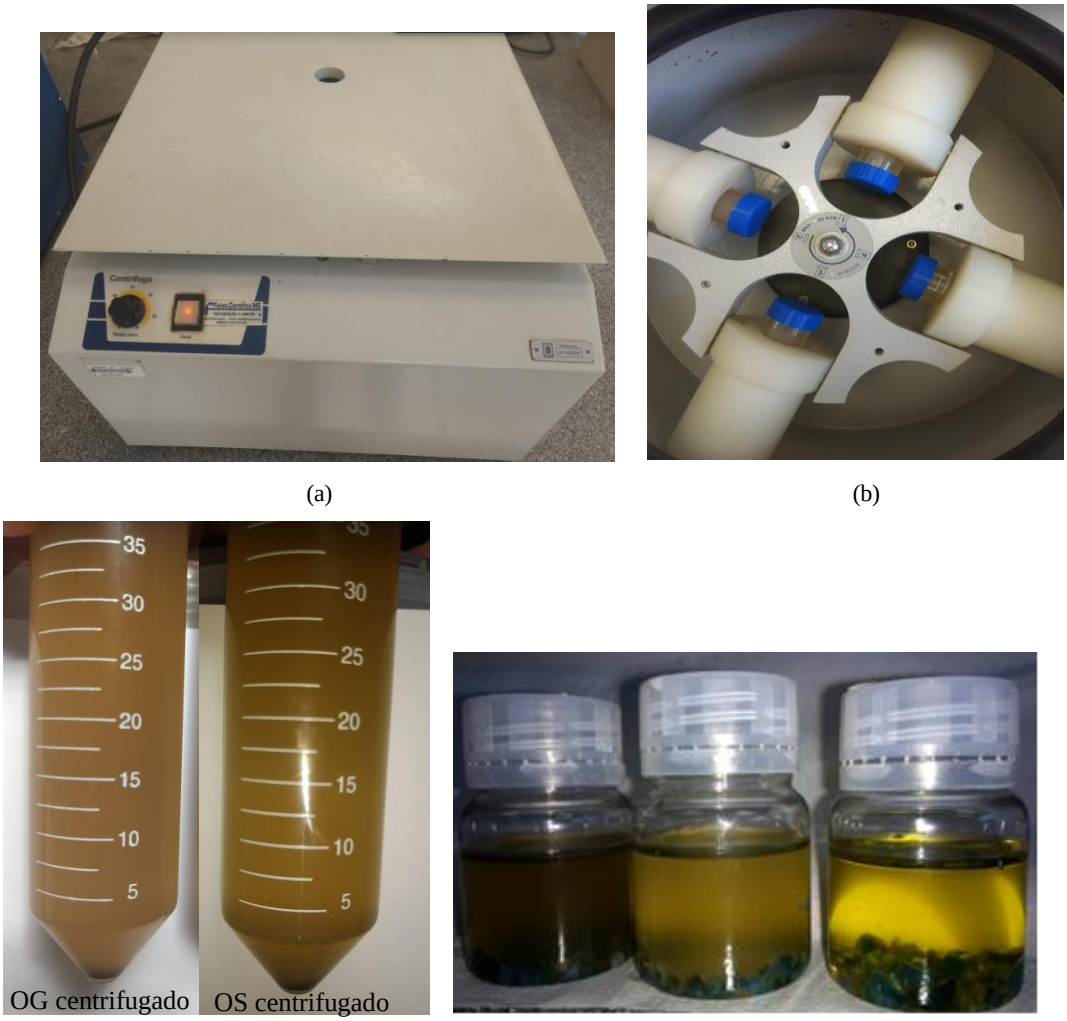


Figura 14. Centrifuga (a); óleos acoplados no interior da centrífuga (b); da esquerda para direita: óleo de semente Guarani (OG) e óleo de semente selvagem (OS) após a centrifugação (c); da esquerda para direita: óleo selvagem (OS) sem centrifugação, óleo selvagem após centrifugação e óleo comercial (d)

4.3.3. Rendimento tecnológico dos óleos

O rendimento tecnológico dos óleos extraídos (*Rol%)* Guarani e selvagens nas condições de sementes pré aquecidas a 103±2°C e 150±2°C foram calculados de acordo com a equação 6. Utilizou-se uma balança digital (semi-analítica) para a pesagem das sementes e do óleo.

$$Rol(\%) = \frac{Móleo}{Msem} \cdot 100 \qquad (6)$$

M_{sem} é a massa das sementes pré extração (g); $M_{óleo}$ é a massa de óleo extraído.

A partir do rendimento tecnológico dos óleos R_{ol} (%), foi possível determinar a massa de óleo e massa de sementes necessárias para produção de 1 kg de poliuretano, visto que para cada kg de poliuretano fabricado, a porcentagem de óleo de mamona na razão molar [NCO/OH] =1,8 utilizado é de 62 a 66% em massa. Para determinação da massa de sementes, foi utilizada regra de três simples.

4.4. Características físico-químicas dos óleos e da torta

As análises e caracterização das sementes, óleos e torta de mamona ocorreram por meio das seguintes análises: Umidade Karl Fisher – método MA-20, Densidade à 20°C – método AOCS Cc 10 a 25, Índice de acidez como ácido oleico – norma MA-09/AOCS Ca5a-40, Índice de hidroxila – método MA -17/AOCS Cd13-60, Ressonância Magnética Nuclear, norma ISO 10565:1998 e Cromatografia gasosa, conforme método AOCS (2003) Ce 1b-89. Para as análises envolvendo o óleo, foram utilizados provenientes de sementes pré aquecidas a 103±2°C e centrifugadas.

4.4.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A fim de determinar o teor de óleo de mamona provenientes de sementes Guarani, selvagem e também para verificar a quantidade de óleo retido na torta após o processo da extração, utilizou-se a técnica de determinação do óleo por ensaio não destrutivo e com rapidez. As análises foram realizadas no equipamento da empresa Fit – Fine Instrument Technology, localizada na EMBRAPA Instrumentação, no município de São Carlos /SP.

O teor de óleo em sementes de mamona foi determinado pelo aparelho SpecFIT Oil, que utiliza a tecnologia da ressonância magnética nuclear, com frequência para ^{1}H de 15,35MHz, tempo de pulso 90° = 13µs e 180° = 26µs. Empregou-se tecnologia supracitada seguindo a norma ISO 10565:1998 utilizando o equipamento mostrado na Figura 15, com detalhe para o local onde as sementes serão armazenadas. As amostras foram analisadas em triplicada.

Figura 15. Equipamento de ressonância magnética Specfit Oil, com detalhe do orifício onde as sementes foram analisadas

A calibração do equipamento foi feita adicionando massas conhecidas do óleo de mamona selvagem e óleo de mamona Guarani à temperatura ambiente, onde foram utilizados 5 pontos com as massas apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Massas de óleo utilizadas na curva de calibração

	Massa do óleo (g)	
Ponto	**selvagem**	**Guarani**
1	1,02	1,00
2	2,09	1,99
3	2,99	3,01
4	5,14	5,07
5	9,10	9,08

Após a previsão do teor de óleo nas sementes e na torta, foi possível determinar toda a cadeia do processo de extração, de acordo com o sistema (Equação 7) abaixo:

$$\begin{cases} MOe + 1T + 1P = MS \\ MOe + POTrmn(\%) + 1P = POSrmn(\%) \end{cases} \quad (7)$$

MOe= massa de óleo extraído (g); *T*=massa da torta extraída (g); *P*=perda de óleo durante o processo de extração não coletado e/ou retido no extrator (g); *MS*=massa de sementes pré-extração (g); *POTrmn*=previsão de óleo na torta pelo RMN(%); *POSrmn*=previsão de óleo nas sementes pelo RMN (%)

4.4.2. Determinação do perfil de ácidos graxos por cromatografia gasosa (CG-FID)

A determinação do perfil dos óleos de mamona selvagem e Guarani (centrifugados) e do óleo comercial foi realizado por meio do equipamento de cromatografia gasosa, pertencente ao Laboratório Multi usuário de Bioquímica e Análise Instrumental no departamento de Agorindústria, Alimento e Nutrição – LAN da ESALQ/USP.

As amostras dos óleos foram metiladas segundo método de Hartman e Lago (1973), com adaptações baseadas no método AOCS (2003) Ce 1b-89.

O perfil de ácidos graxos foi determinado em um cromatógrafo gasoso Shimadzu, Série 2010 Plus, equipado com uma coluna Restek-Wax (30m x 0,32mm x 0,25µm), acoplado a um detector de ionização de chama (FID). A programação de temperatura iniciou em 60°C e atingiu 130ºC a uma taxa de 20ºC/min, permanecendo nessa temperatura durante 7 minutos, na sequência, a uma taxa de 30ºC/min, a programação atingiu 240°C permanecendo nessa condição por 18 minutos. A temperatura do injetor e detector foi de 250°C. Como gás de arraste foi utilizado hidrogênio com velocidade linear de 21,0cm/s. O volume da injeção foi de 1,0µL no modo split de 1/10. A identificação foi feita por comparação com o mix de padrões de metil ésteres de ácidos graxos (F.A.M.E C8-C22/Sigma-Aldrich).

4.5. Processo da colagem de poliuretano e sua utilização em madeiras selecionadas

4.5.1. Procedência das espécies, desdobro e características físicas

As espécies utilizadas neste estudo foram *Pinus caribaea*, *E. urophylla* e *C. citriodora* (Figuras 16 a, 16 b e 16 c).

P. caribaea, com idade de aproximadamente 30 anos, provenientes de plantio da Fazenda Areão, pertencente à ESALQ/USP, situada no município de Piracicaba/SP (coordenadas já reportadas no item 4.2.1).

E.urophylla, com idade de 9 anos, provenientes de plantios (4ª geração da procedência de Flores) da estação experimental florestal de Anhembi (S22° 67´22´´; W48° 07´38´´). O clima é

quente e temperado, classificado como Cfa de acordo com a Köppen e com pluviosidade média anual de 1237 mm.

C.citriodora, com idade de 40 anos, provenientes de plantios do município de Pirassununga/SP (S21° 59´46´´; W47° 25´36´´). O clima é quente e temperado, classificado como Cwa de acordo com a Köppen (2006) e com pluviosidade média anual de 1238 mm.

As madeiras foram levadas à serraria do Laboratório de Engenharia da Madeira – LEM ESALQ/USP e desdobradas em tábuas com a serra-fita, permanecendo com espessura de aproximadamente 30 mm e com comprimentos variados e selecionadas com relação à isenção de defeitos, tais como nós, podridões e desvio de grã.

A densidade é uma importante propriedade para avaliação da qualidade da madeira e está relacionada com as demais características (SHIMOYAMA; BARRICHELLO, 1991). Sendo assim, foram determinados ensaios de densidade aparente e teor de umidade segundo a norma NBR 7190 (ABNT,1997) para as três espécies. As tábuas foram armazenadas em temperatura ambiente até prevalecer a umidade de aproximadamente 12%.

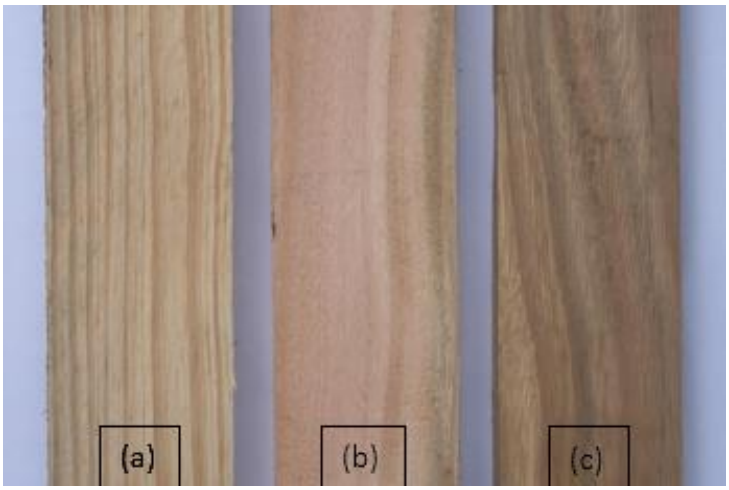


Figura 16. Madeiras de *Pinus caribaea* (a); *E.urophilla* (b); *C.citriodora* (c)

4.5.2. Preparação do poliuretano em escala laboratorial

As matérias primas essenciais para a produção do poliuretano de mamona (PU) são o isocianato pMDI e o óleo de mamona. Os PU´s foram preparados com isocianato pMDI, óleo de mamona comercial e na razão molar isocianato/óleo de mamona [NCO/OH] de 1,8. A síntese do poliuretano foi realizada de acordo com a metodologia de Cerchiari (2013).

O isocianato pMDI foi fornecido pela empresa Covestro. Ele é um 4,4´-diisocianato de difenilmetano polimérico, com teor de isômeros e homólogos de alta funcionalidade isento de

solventes. É amplamente utilizado para aplicações em espumas rígidas nas indústrias de isolamento térmico e construção civil. Suas características físicas e químicas são: acidez (como HCl): máx.200 mg/kg; teor de NCO: 31,5±1 %; viscosidade a 25°C: 200±40 mPa.s (DESMODUR, 2019).

4.6. Influência do tempo de prensagem na colagem de poliuretano de mamona produzidos em laboratório

O objetivo deste estudo foi identificar o tempo mínimo de prensagem para total adesão do tipo de poliuretano avaliado. Para isso, formulação de poliuretano preparado em laboratório a partir de óleo de mamona comercial e isocianato pMDI foi utilizada, de acordo com o item 4.5.2. Os poliuretanos comerciais com diferenças tempos de prensagens denominados (COM.1) e (COM.2) foram utilizados para efeito de comparação. De acordo com o fornecedor, eles são ideais para diversas aplicações, dentre elas madeiras em geral (possui uma melhor eficácia em madeiras de menor densidade), painéis de agregados minerais, fabricação de molduras de janelas, vigas laminadas coladas em geral (JOWAT 2019). As características dos produtos consistem em ser livres de solventes e de formaldeído, curar por meio da umidade e possuir valores elevados de resistência quando colado (Tabela 3).

Tabela 3. Características dos poliuretanos comerciais

Características	**COM.1**	**COM.2**
Aparência do filme de cola	Marrom translúcido	Marrom translúcido
Temperatura de processamento [°C]	>+10	>+10
Tempo em aberto (trabalbilidade) a +20°C/50% UR [min]	45	16-20
Tempo de prensagem a 20°C [min]	180-240	55 – 60
Viscosidade Brookfield a 20°C [mPas]	aprox. 9000	aprox. 9000
Densidade a 20°C [g/cm^3]	aprox. 1,1	aprox. 1,1
Teor de sólidos [%]	aprox.. 99	aprox. 99
Teor de NCO [%]	approx.. 15	aprox.15

Fonte: JOWAT(2018)

Os tempos (tratamentos) de prensa estipulados para este estudo foram: 2h, 4 h, 8h, 24h, 36h, 48h e 60h.

4.6.1. Colagem das madeiras

As madeiras de *P. caribaea* foram serradas nas dimensões 300 x 60 x 25 mm (comprimento, largura e espessura), e posteriormente os pares foram colados com adesivo poliuretano com o auxílio de uma espátula em uma face da amostra, com gramatura de 200g.m^{-2}.

As amostras foram alocadas na prensa imediatamente com a pressão de 1MPa, de acordo com Nascimento et al., (2002), essa pressão possibilita a máxima resistência mecânica para espécies plantadas. Todos os tratamentos foram inseridos no mesmo instante (t0). Os poliuretanos comerciais (COM.1 e COM.2) também foram aplicados na madeira nas mesmas condições que o poliuretano de mamona, porém com os tempos de prensagem estipulados pelo fornecedor.

4.6.2. Cura do poliuretano e secção dos corpos de prova

Após a colagem, as amostras prensadas foram climatizadas no Laboratório de Ensaios Mecânicos de Madeira – LEMMAD da ESALQ/USP, com temperatura de 22±2°C e umidade relativa do ar de 65%±5 por 28 dias para a cura total do poliuretano.

A variável resposta para este estudo foi o ensaio de cisalhamento paralelo na linha de cola (f_{gv0}). Para cada par de madeira, foram retirados 5 corpos de prova, totalizando 10 corpos de prova por tratamento, adaptada da norma brasileira NBR 7190 (ABNT, 1997). A adaptação ocorreu na redução da espessura dos corpos de prova, necessária para garantir a uniformidade da superfície e da aplicação do poliuretano (Figura 17).

Os ensaios de cisalhamento foram realizados no mesmo laboratório, em uma máquina universal de ensaios computadorizada. Utilizou-se um paquímetro para a mensuração da área a amostra a ser ensaiada. O ensaio foi conduzido com um incremento de carga de 0,5mm/min até a completa ruptura das partes ensaiadas.

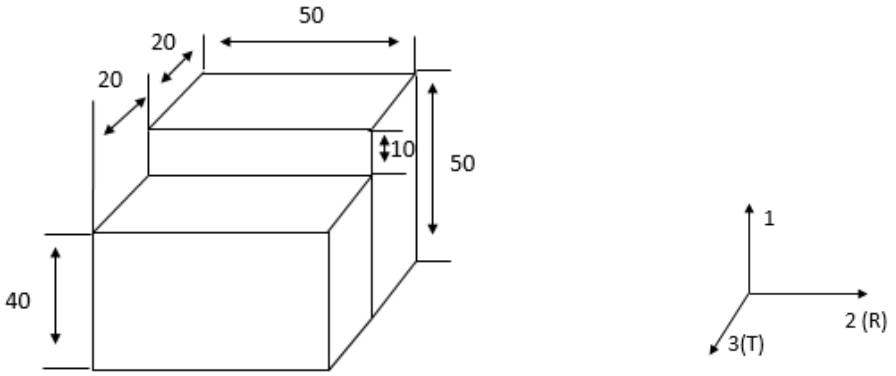


Figura 17. Corpo de prova adaptado para o ensaio de cisalhamento paralelo às fibras. Dimensões dadas em mm.

4.6.3. Análise estatística

Os resultados das metodologias foram submetidos à análise de variância (ANOVA) com o nível de significância do teste F ($p<0,05$) e as médias dos tratamentos foram comparadas ou pelo teste de Tukey ($p<0,05$) ou pelo teste de Scott Knott ($p<0,05$), quando verificada a homogeneidade de variância pelo teste de Hartlet. Os programas estatísticos utilizados foram o SAS e Sisvar (FERREIRA, 2014).

Neste estudo, o delineamento utilizado foi inteiramente casualizado (DIC), sendo o fator tempo de prensa, com 10 repetições para cada tratamento. Os resultados foram expressos na forma gráfica, sendo apresentado para cada tratamento os valores médios e erro padrão da média na barra de erros.

4.7. Influência do tipo de semente e temperatura de óleo na colagem de poliuretanos produzidos em laboratório

Para este estudo as formulações de PU foram preparados com com isocianato pMDI e óleo extraído proveniente de sementes selvagens aquecidas a 103±2°C (T1), sementes selvagens aquecidas à 150±2°C (T2) e de óleo extraído proveniente de sementes Guarani aquecidas a 103±2°C (T3) e sementes Guarani aquecidas a 150±2°C (T4), onde todos os óleos passaram pelo processo de centrifugação após a extração.

4.7.1. Colagem das madeiras, cura do poliuretano e secção dos corpos de prova

As madeiras de *P. caribaea* foram serradas nas dimensões 300 x 60 x 25 mm (comprimento, largura e espessura), e posteriormente os pares foram colados com o poliuretano de mamona com o auxílio de uma espátula em uma face da amostra com gramatura de 200g.m^{-2}. As amostras foram alocadas na prensa imediatamente com a pressão de 1MPa pelo período de 48 horas. A cura e secção dos corpos de prova estão descritos no item 4.6.2.

4.7.2. Análise estatística

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, no esquema fatorial 2 x 2 para os tratamentos. Foram analisados 2 fatores, cada um com 2 níveis: temperatura de secagem das sementes (103±2°C e 150±2°C) e variedade das sementes (selvagem e Guarani), com 10 repetições. Os resultados foram expressos na forma gráfica, sendo apresentado para cada tratamento os valores médios e erro padrão da média na barra de erros.

4.8. Influência da gramatura do poliuretano de mamona na colagem e sua relação com o tempo de usinagem (lixamento das peças) até o ato da colagem

Este estudo foi realizado com o objetivo de avaliar parâmetros antes do processo de prensagem que poderiam interferir na resistência final das peças de madeiras coladas.

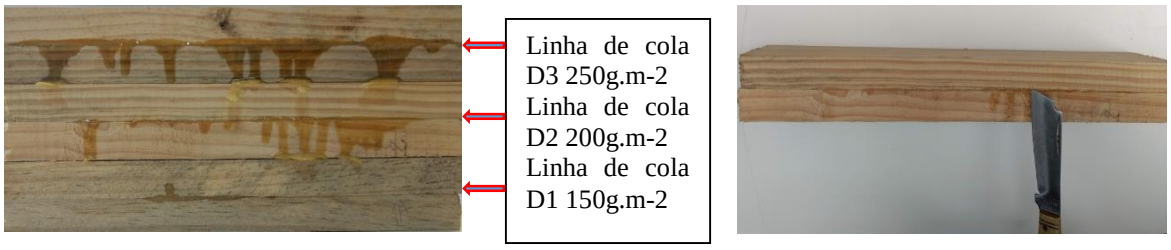
4.8.1. Colagem das madeiras

A espécie escolhida para este estudo foi o *P. caribaea*. As madeiras foram serradas nas dimensões 300 x 60 x 25 mm (comprimento, largura e espessura) e foram aplainadas 15 dias antes da colagem (denominado t 15) e aplainadas no instante da colagem (denominado t 0). Os pares foram colados com adesivo poliuretano com o auxílio de uma espátula em uma face da amostra com diferentes gramaturas e após alocadas na prensa, a pressão atribuída foi de 1MPa pelo período de 48h. Esse procedimento foi realizado em duplicada.

Os 6 tratamentos foram: 150g.m^{-2} e t 15 (T1), 150g.m^{-2} e t 0 (T2), 200g.m^{-2} e t 15 (T3), 200g.m^{-2} e t 0 (T4), 250g.m^{-2} t 15 (T5), 250g.m^{-2} t 0 (T6).

4.8.2. Tempo de cura e secção dos corpos de prova

Após a colagem, as amostras prensadas foram climatizadas no Laboratório de Ensaios Mecânicos de Madeira – LEMMAD da ESALQ/USP, com temperatura de 22±2°C e umidade relativa do ar (UR) de 65%±5 por 28 dias para a cura total do poliuretano. Foi possível observar o excesso de PU após a colagem na Figura 18 a.Com um canivete, o poliuretano em excesso na lateral foi raspado e pesado em uma balança digital (semi-analítica), obtendo a gramatura real do conjunto, a quantidade de perda do material e se essa perda influenciou na resistência mecânica (Figura 18 b). A secção do corpos de prova para ensaio de cisalhamento estão descritos de acordo com item 4.6.2.



(a) (b)

Figura 18. Pares de amostras de 3 tratamentos e excesso de poliuretano nas laterais (a); vista do excesso de poliuretano nas laterais do conjunto pós prensagem (b).

4.8.3. Análise estatística

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado (DIC), no esquema fatorial 3 x 2 para os tratamentos. Foram analisados 2 fatores, sendo 1 com 2 níveis: tempo entre a plainagem (t 15 e t 0) e o outro com 3 níveis: gramaturas nominais (150, 200 e 250g.m^{-2}), com 15 repetições por tratamento. Os tratamentos foram expressos na forma gráfica, sendo apresentado para cada tratamento os valores médios e desvio padrão, na barra de erros.

4.9. Influência da adição de aditivos no comportamento da colagem do poliuretano produzido em laboratório

Realizou-se um teste exploratório com diversos aditivos em formulação de poliuretano com óleo de mamona comercial na espécie de *P. caribaea*, de acordo com o item 4.5.2. Este estudo foi responsável pela seleção dos melhores aditivos para posterior composição dos poliuretanos produzidos com óleo de mamona Guarani e óleo de mamona selvagem.

Os aditivo utilizados foram: a) glicerina bi-destilada, devido ao seu grande potencial tanto na modificação do meio, quanto em relação à facilidade da sua disponibilidade; b) goma laca nacional, pois é um adesivo natural e é um complexo resinoso que contém cera, corante e componentes odoríferos. É um material poliéster, composto de longa cadeira e ácidos sesquiterpenicos e sua composição é de 70 a 80% de resina laca, 4-8% de pigmentos e, 6 a 7% de cera laca e 15 a 20% de sal e produtos orgânicos (BOSE, SANKARANARAYAN, 1967); c) celulose branqueada fibra curta, pois a adição de cargas fibrosas ao adesivo líquido é uma oportunidade potencial para o aumento da resistência do polímero, sendo chamados de polímeros reforçados com fibras (VEIGEL et al., 2011). Sabe-se que quanto menor o diâmetro da fibra, maior será a força atingível (GRIFFITH, 1921); d) dextrina; e) hidróxido de potássio (KOH); f) ácido cítrico; g) trietanolamina (TEA); h) partículas de cobre metálico em escala sub micrométrica); i) cola de breu; j) látex puro (proveniente da extração de seringueira) e k) ácido bórico.

Na Tabela 4 encontram-se as diferentes concentrações dos aditivos utilizados neste estudo exploratório, bem como as 21 formulações.

Tabela 4. Tipos de aditivos utilizados na seleção prévia das formulações e suas respectivas concentrações utilizadas

Formulações	Tipo de Aditivo	Concentrações (%)					
		-	0,1	0,5	1	5	10
1	Sem aditivo	x					
2	Solução A					x	
3	Glicerina bi-destilada			x			
4					x		
5							x
6	Goma laca nacional				x		
7							x
8	Solução B						x
9	Solução C				x		
10	Celulose dissolvida em óleo com agitação		x				
11				x			
12	Celulose dissolvida em óleo sem agitação		x				
13				x			
14	Dextrina				x		
15	Teste de coesão com rede de celulose	x					
16	Partículas de Cuº						x
17	Ácido bórico					x	
18	Cola de breu				x		
19	Trietanolamina (TEA)			x			
20	Látex de seringueira						x
21	TEA aplicada nas peças a serem coladas	x					

Preparação das formulações com os respectivos aditivos:

Formulação 1-Sem aditivo, somente o poliuretano preparado a partir de óleo de mamona comercial e isocianato pMDI;

2 - Preparação da solução A: Solubilizou-se 0,24g de KOH em 4g de etanol, em seguida adicionou-se 0,24 de goma laca, 25g de glicerina bi-destilada e 70g de óleo de mamona comercial;

3, 4 e 5- Adição de glicerina bi-destilada líquida com teor de sólidos de 99,9% (Figura 19 a);

6 e 7 – Adição de goma-laca triturada com teor de sólidos de 91,0% (Figura 19 b)

8 - Preparação da solução B: Solubilizou-se 3,3g de ácido cítrico em 30g de etanol, em seguida adicionou-se 66,7g de glicerina bi-destilada;

9 - Preparação da solução C: Solubilizou-se 10g de ácido cítrico em 90g de etanol;

10 – Dispersou-se 0,1 g de celulose fibra curta branqueada com teor de sólidos de 80,0% (Figura 19 c) em 99,9 g de óleo de mamona. Um misturador (mixer doméstico) foi usado para a agitação da mistura, por 20 min até total desagregação das fibras. Aguardou-se o período de 12 h para a utilização da mistura devido ao surgimento de bolhas durante a agitação;

11 – Dispersou-se 0, 5 g de celulose fibra curta branqueada em 99,5 g de óleo de mamona. Um misturador foi usado para a agitação da mistura, por 20 min. Aguardou-se o período de 12 h para a utilização da mistura devido ao surgimento de bolhas durante a agitação;

12 - Dispersou-se 0,1 g de celulose fibra curta branqueada em 99,9g de óleo de mamona, sem auxílio de misturador;

13 - Dispersou-se 0,5 g de celulose fibra curta branqueada em 99,5g de óleo de mamona, sem auxílio de misturador;

14 – Adição de dextrina, sendo que a quantidade do aditivo foi definida segundo metodologia de Chung at al., (2008), não ultrapassando 6% de peso sobre o óleo. Adicionou-se dextrina em pó, com teor de umidade de 89% (Figura 19 d) em óleo de mamona;

15 – Rede de celulose: o objetivo do desenvolvimento da rede contendo celulose de fibra curta e óleo de mamona comercial foi inseri-la entre a camada de adesivo e a madeira, das peças a serem coladas a fim de aumentar a força da cadeia de ligação das juntas adesiva. Para isto, um compartimento de 25cm x 15cm com uma malha de polipropileno com furos de 2mm na parte superior foi utilizado para que a mistura contendo 5% de celulose dissolvida em óleo de mamona pudesse acomodar, e assim o óleo fosse capaz de escorrer, formando a rede (Figura 19 e). A viscosidade do óleo de mamona impediu o seu total escorrimento e a dificuldade em sua locomoção impossibilitaram a utilização desta experiência proposta.

16 – Preparação de partículas de cobre metálico (Cu^o) a partir da metodologia adaptada de Khan et al., (2016).

O processo de preparação das partículas de cobre metálico consistiu-se na solubilização de 10g de sulfato de cobre penta hidratado ($CuSO_4.5H_2O$) em 50g de glicerina ($C_3H_8O_3$) bi-destilada, sob agitação em banho ultrassônico por 10 minutos, esta foi denominada de solução A. Nas mesmas condições, solubilizou-se 12,5 g de ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) em uma mistura de 50g de glicerina e 25 g de água, esta foi denominada de solução B. Adicionou-se volume da solução

B (suficiente para reação completa) na solução A para obter a mistura reacional C. A mistura C foi mantida a 80°C com agitação constante por 20 min. Após este período de tempo partículas de Cu metálico foram obtidas no meio reacional.

Na Figura 20 estão indicadas as imagens das soluções de ácido ascórbico em meio de glicerina (Solução A), a solução de sulfato de cobre penta hidratado em meio de glicerina (Solução B) e da suspensão final das partículas de cobre metálico no meio reacional (Mistura C). O equilíbrio químico responsável pelo efeito redutor do ácido oxálico está representado na Figura 21.

17 – Adição de ácido bórico sólido, com teor de sólidos de 56% (Figura 22 a) em óleo de mamona;

18 – Adição de cola de breu líquida, com teor de sólidos de 57% (Figura 22 b) em óleo de mamona;

19 – Adição de Trietanolamina líquida (Figura 22 c) em óleo de mamona;

20 – Adição de latex recolhido pelo processo de sangria de seringueiras plantadas na ESALQ/USP Piracicaba. O tempo entre o processo de sangria e a produção do PU foi de 45 min., sem o uso de qualquer solvente para acelerar o processo da diminuição da viscosidade do látex;

21 –Trietanolamina pura foi aplicada com uma espátula nas duas faces das peças a serem coladas. Repetiu-se imediatamente o mesmo procedimento com a aplicação de poliuretano de mamona ainda nas mesmas peças.

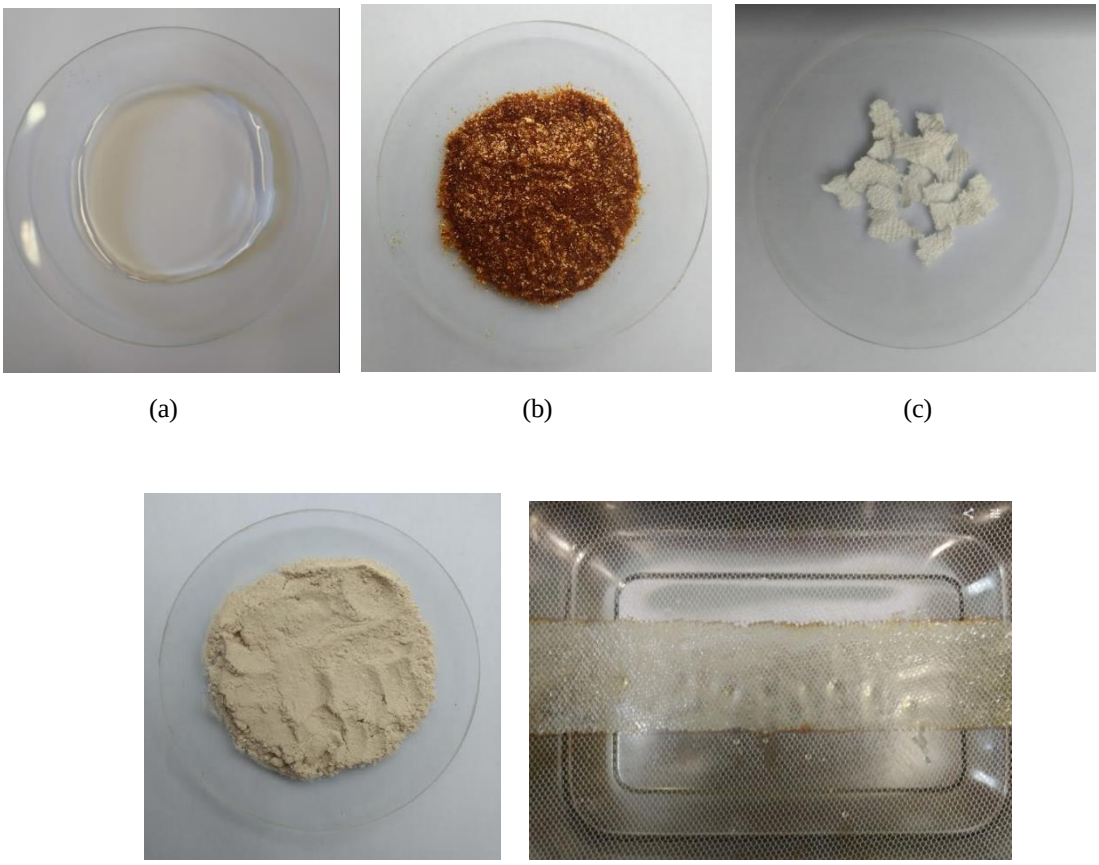


Figura 19. Glicerina líquida (a), Goma-laca sólida (b); fibra curta branqueada (c); Dextrina (d); rede de celulose + óleo de mamona (e)

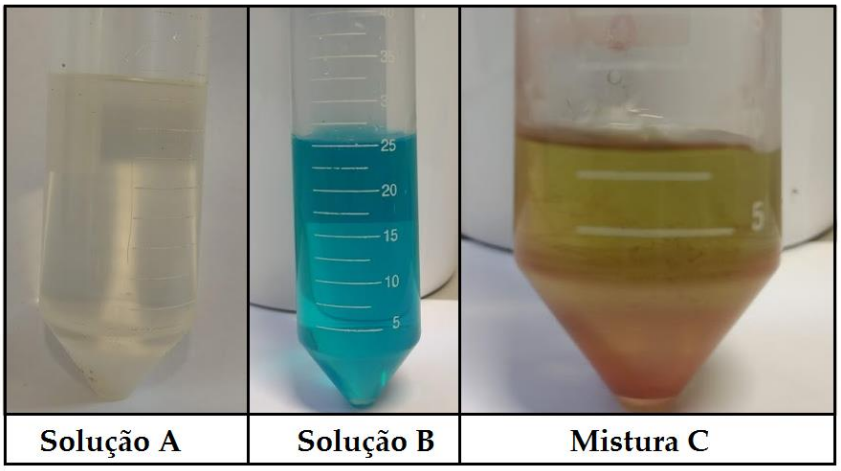


Figura 20. Etapas do processo de preparação das partículas de cobre metálico indicadas a partir das soluções dos reagentes (soluções A e B) e da mistura C final.

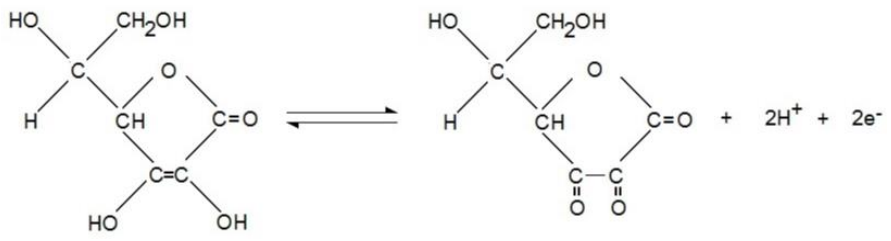
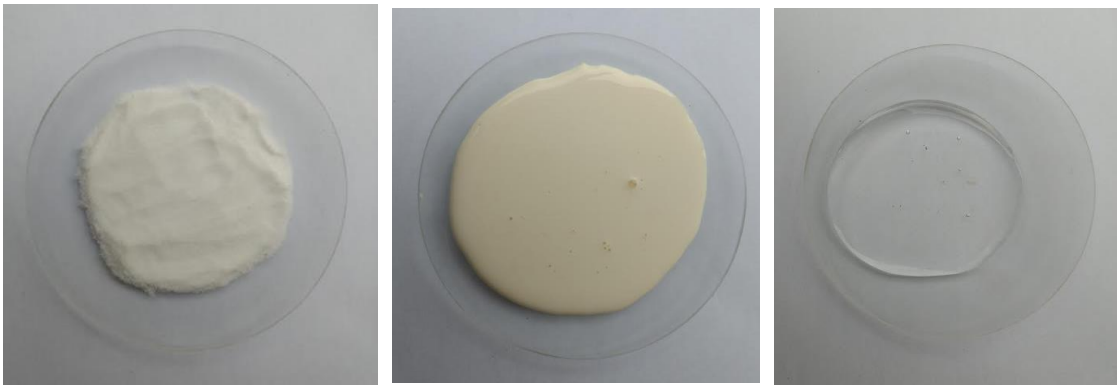


Figura 21. Efeito de redutor do ácido ascórbico (KHAN et al., 2016)



(a) (b) (c)

Figura 22. Ácido bórico em pó (a); Cola de breu líquida (b); Trietanolamina líquida (c)

4.9.1. Colagem das madeiras, prensagem e secção dos corpos de prova

As madeiras de *P. caribaea* foram serradas nas dimensões 300 x 60 x 25 mm (comprimento, largura e espessura), e posteriormente os pares foram colados com o poliuretano de mamona com o auxílio de uma espátula em uma face da amostra com gramatura de 200g.m^{-2}. As amostras foram alocadas na prensa imediatamente com a pressão de 1MPa pelo período de 48 horas. Também foi verificado o tempo em aberto (trabalhabilidade) dos aditivos utilizados quando utilizados nas composições do poliuretano. Mediu-se o tempo com um cronômetro desde o término do preparo do poliuretano até o instante em que a sua viscosidade aumentou, impossibilitando a colagem das peças. A secção dos corpos de provas ocorreu de acordo com o item 4.6.2

4.9.2. Análise estatística

Os resultados foram expressos na forma gráfica, sendo apresentado para cada formulação os valores médios e erro médio na barra de erros. O tempo de trabalhabilidade foi reportado como estatística descritiva.

4.10. Estudo do melhor arranjo de corpos de prova para ensaio de resistência ao cisalhamento (fv0)

Este estudo foi elaborado a fim de que corpos de prova fossem dimensionados para que não ocorresse esmagamento na base das peças e assim resultasse no rompimento equivocado por ensaio de compressão ao invés do rompimento real chamado cisalhamento. Também foi definido o melhor apoio para o ensaio de cisalhamento a fim de que não ocorresse nenhum tipo de movimentação durante os ensaios e assim o cisalhamento ocorresse sempre paralelo às fibras.

Para esta metodologia foram utilizadas espécie de *P. caribaea* em razão de sua baixa densidade aparente e os ensaios de resistência ao cisalhamento foram comparados a norma brasileira NBR 7190 (ABNT, 1997).

Os tratamentos utilizados foram divididos em tipos de apoio (a); altura do corpo de prova (h), e tamanho do dente (d).

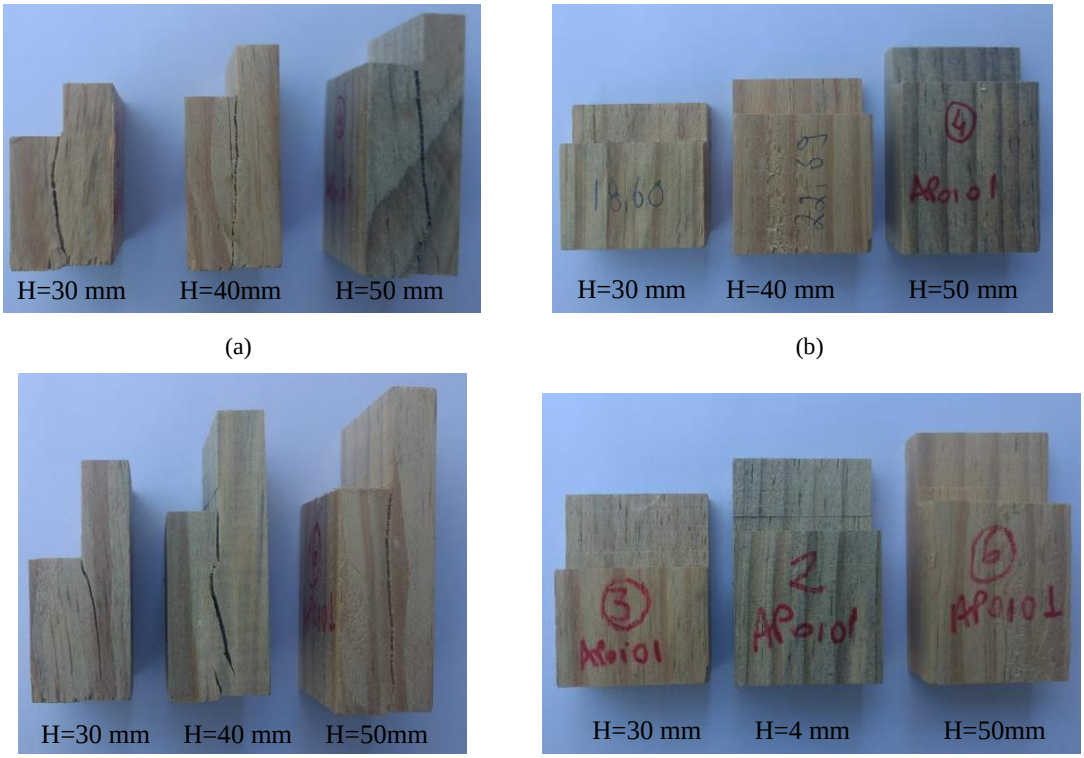
Os apoios foram divididos em 4 níveis: sem apoio (Aa0): os corpos de prova foram ensaiados sem qualquer apoio, somente foi utilizado o acessório para o ensaio de cisalhamento da máquina universal (Figura 23 a); apoio traseiro (a1): os corpos de prova foram ensaiados em contato com um calço na parte traseira do acessório (Figura 23 b); apoio inferior (a2): foi feito um dente de 1cm de altura dos corpos de prova, que foi utilizado como apoio inferior em contato com o acessório (Figura 23 c); apoio traseiro e apoio inferior (a3): os corpos de prova foram providos de apoio traseiro e apoio inferior.

Para as alturas dos corpos-de prova foram divididos em 3 níveis (h3) =30 mm, (h4) =40 mm e (h5) = 50 mm e para as alturas dos dentes foram divididos em 2 níveis (d1) = 10 mm e (d2) = 20 mm. A largura e a espessura dos corpos de prova foram padronizadas em 40 mm. As figuras 24 (a), 24 (b) 24 (c) e 25 (d) mostram os corpos de prova com diferentes alturas dos corpos de prova e diferentes alturas dos dentes. As figuras 25 (a), 25 (b) 26 (c) e 25 (d) mostram além das alturas dos corpos de prova e seus respectivos dentes, também o dente de 10 mm definido como o apoio inferior.

(a) (b) (c)

Figura 23. Corpos de prova em acessório da máquina universal de ensaios: sem apoio (a); com apoio traseiro (b); com apoio inferior (c)

A densidade aparente de cada amostra foi realizada de acordo com a norma NBR 7190 (ABNT,1997) para a composição da discussão dos resultados.



(a) (b)

(c) (d)

Figura 24. Corpos de prova com alturas de 30, 40 e 50 mm para ensaio de cisalhamento. Vista lateral, com altura do dente: 10 mm (a); vista frontal, com altura do dente:10 mm (b); Vista lateral, com altura do dente: 20 mm (c); vista frontal, com altura do dente:20 mm (d)

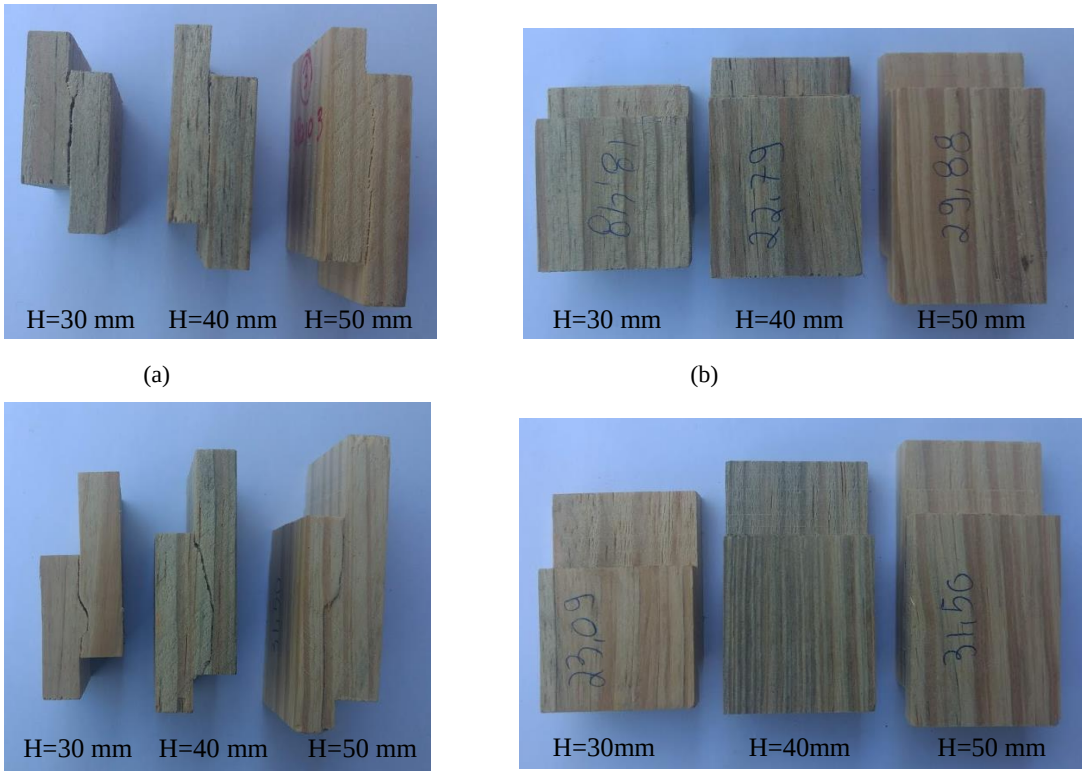


Figura 25. Corpos de prova com alturas de 30, 40 e 50 cm para ensaio de cisalhamento com apoio inferior. Vista lateral, com altura do dente: 10 mm (a); vista frontal, com altura do dente:10 mm (b); Vista lateral, com altura do dente: 20 mm (c); vista frontal, com altura do dente:20 mm (d)

4.10.1. Análise estatística

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, no esquema fatorial 2 x 3 para os tratamentos. Foram analisados dois fatores, sendo 2 níveis para altura do dente (d10mm e d20mm) e 3 níveis para altura dos corpos de prova (h30mm, h40mm e h50mm), com 6 repetições para cada tratamento. Os apoios (a 0, a 1, a 2 e a 3) foram analisados separadamente.

4.11. Avaliação do poliuretano de mamona produzido com diferentes tipos de óleos e aditivos na colagem das espécies de *P. caribaea, C. citriodora* e *E. urophylla*

Esta metodologia foi desenvolvida em função dos resultados preliminares referentes aos itens 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10. Na Tabela 5 encontram-se todas as formulações avaliadas. Os óleos de mamona sem centrifugação também foram inseridos no estudo para efeito de comparação. A temperatura das sementes extraídas foi de 103±2°C.

Os poliuretanos foram preparados com isocianato pMDI, óleo de mamona comercial, óleo de mamona Guarani e selvagem. A síntese do poliuretano foi preparada de acordo com a metodologia de Cerchiari (2013). Os aditivos utilizados neste estudo foram calculados em base óleo de mamona.

Tabela 5. Formulações utilizadas para a produção de poliuretano de mamona

Formulações	Tipo de Óleo					Tipo de aditivo			
	Comercial	Guarani	Selvagem	Centrifugado					
				sim	não	10% glicerina	10% goma-laca	0,1% fibra	5% solução A
T1	x								
T2	Poliuretano comercial COM.1								
T3	Poliuretano comercial COM.2								
T4			x		x				
T5			x	x					
T6			x	x		x			
T7			x	x			x		
T8			x	x				x	
T9			x	x					x
T10		x			x				
T11		x		x					
T12		x		x		x			
T13		x		x			x		
T14		x		x				x	
T15		x		x					x

4.11.1. Colagem, tempo de prensa e secção dos corpos de prova para as três espécies de madeira

As três espécies de madeiras foram serradas nas dimensões 300 x 60 x 25 mm (comprimento, largura e espessura), e posteriormente os pares foram colados com adesivo poliuretano com o auxílio de uma espátula em uma face da amostra com gramatura de 200g.m^{-2} no mesmo instante para as três espécies. As amostras foram alocadas na prensa imediatamente e atribuídas a pressão de 1MPa pelo período de 48 horas. O tipo escolhido para a produção dos corpos de prova para os ensaios de cisalhamento estão de acordo com o item 4.10.

4.11.2. Análise estatística

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, no esquema fatorial com 3 espécies e 15 formulações e 10 repetições. Os tratamentos foram expressos na forma gráfica, sendo apresentado para cada tratamento os valores médios e desvio padrão, na barra de erros. Neste ensaio, as médias dos tratamentos foram comparadas pelo teste de Scott-Knott ($p<0,05$), justificando a escolha pela grande quantidade de tratamentos efetuados, possibilitando uma melhor interpretação na discussão dos resultados.

4.12. Preparo do poliuretano como impermeabilizante para madeira

Utilizaram-se corpos de prova de 4 cm^3 das espécies de *P. caribaea* e *C. citriodora*, sendo que a escolha dessas duas espécies foi devida à grande diferença de suas densidades, possibilitando melhor discussão dos dados. As amostras foram cortadas nas direções tangencial, axial e radial. Após o corte utilizou-se lixa 180 para lixar as bordas e quaisquer outras imperfeições nas faces das amostras.

Os produtos comerciais utilizados para comparação aos poliuretanos de mamona produzidos em laboratório foram a seladora a base de nitrocelulose, em razão de ser comumente utilizada em marcenaria e no setor da indústria moveleira e o impermeabilizante à base de óleo de mamona, comercialmente utilizado para pisos de madeira, forramento de caixas d´água e impermeabilização de produtos de madeira em geral.

Preparou-se os produtos a serem utilizados como impermeabilizante da seguinte maneira:

i) Seladora nitrocelulose (SN) (Figura 26 a): a solução foi preparada diluindo-se o produto com 30% de Thinner Especial DN4280 para a 1ª demão. Para as seguintes demãos a solução foi diluída em 80%.

ii) Impermeabilizante de óleo de mamona comercial (IMPCOM): o produto estava disposto em dois frascos sendo componente A e componente B (Figura 26 b). O fabricante recomenda colocar em um frasco menor uma parte do componente A e duas partes do componente B e misturar com um bastão por 5 min. Após este período a solução já estava pronta para o uso;

iii) Poliuretano de mamona com óleo de mamona comercial e isocianato pMDI, produzido em escala laboratorial com razão molar = 1.8 (PUOC);

iv) Poliuretano de mamona com óleo selvagem centrifugado e isocianato pMDI, produzido em escala laboratorial com razão molar =1.8 (PUOS);

v) Poliuretano de mamona com em óleo selvagem centrifugado e 10% de glicerina bi-destilada (com relação à massa de óleo de mamona) e isocianato pMDI produzido em escala laboratorial com razão molar=1.8 (PUOSGLI);

vi) Poliuretano de mamona com dosagem similar à dosagem do fornecedor de impermeabilizante de mamona comercial. Foi possível observar que o componente A é uma mistura contendo o isocianato e componente B é uma mistura contendo óleo de mamona. Sendo assim realizamos em escala laboratorial a dosagem de uma parte de Isocianato pMDI e duas partes de óleo de mamona selvagem, que resultou em uma razão molar =0,9 (PUOCDF).

Todos os impermeabilizantes testados foram aplicados com um pincel em todas as faces. Para a seladora nitrocelulose aguardou-se o período de 1 h entre as demãos, conforme o manual do fabricante (SAYERLACK, 2018). Para o impermeabilizante de mamona comercial, obedeceu-se o tempo em aberto de 15 min entre as passadas e aguardou-se o período de 4 h entre as demãos. Para os poliuretanos produzidos em laboratório, o procedimento foi o mesmo que descrito pelo fabricante de impermeabilizante de mamona comercial.

(a) (b)

Figura 26. Seladora a base de Nitrocelulose (a); Impermeabilizante de óleo de mamona e seus respectivos componentes A e B (b)

4.12.1. Estudo da massa de impermeabilizante entre as demãos

Esse estudo foi realizado a fim de verificar a quantidade e variação de massa de impermeabilizante aplicados nas duas espécies de madeira. Foram utilizados duas espécies com densidades distintas, sendo *P.caribaea* e *C. citriodora*, e os impermeabilizantes utilizados foram provenientes do item 4.12.

Este estudo foi realizado no Laboratório de Engenharia da Madeira – LEM da ESALQ/USP, com temperatura ambiente de 28±2°C e umidade relativa do ar de 60±5%. Antes de iniciar a aplicação dos produtos, pregos foram inseridos na face superior dos corpos de prova para auxiliar no instante do pincelamento. Após este procedimento, efetuou-se a pesagem em balança digital (semi analítica) de todos os corpos de prova sem impermeabilizante (Figura 27 a e 27 b). Após a aplicação da primeira camada de produto (primeira demão) com um pincel, os corpos de prova foram imediatamente pendurados com uma corda para que não houvesse nenhuma interferência durante e após o processo de pincelamento (Figura 27 c). Após o período de 4 h efetuou-se a tomada de massa novamente. Repetiu-se o mesmo procedimento para a aplicação de impermeabilizante para duas e três demãos respectivamente, totalizando três camadas de aplicação.

(a) (b) (c)

Figura 27. Corpos de prova sem impermeabilizantes de *P. caribaea* (a); *C. citriodora*(b); corpos de prova pendurados aguardando a secagem

4.12.1.1. Análise estatística

A análise estatística utilizada foi descritiva, totalizando 18 formulações, sendo elas Seladora nitrocelulose com 1, 2 e 3 demãos (SN1, SN2 e SN3), Impermeabilizante de óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3), Poliuretano de mamona com óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (PUOC1, PUOC2 e PUOC3); Poliuretano de mamona com óleo selvagem com 1,2 e3 demãos (PUOS1, PUOS2, PUOS3); Poliuretano de mamona com em óleo selvagem centrifugado e glicerina com 1,2 e3 demãos (PUOSGLI1, PUOSGLI2, PUOSGLI3); Poliuretano de mamona com dosagem similar à dosagem do fornecedor de impermeabilizante com 1,2 e3 demãos (PUOCDF1, PUOCDF2, PUOCDF3) e 6 repetições para cada espécies avaliadas.

4.12.2. Tempo de cura (pegajozidade) dos impermeabilizantes

Esse estudo foi realizado nos poliuretanos na função de impermeabilizante. Segundo Huntchinson e Iglauer (2006), o teste de “tack” é quando o adesivo perde a sua pegajosidade, deixando de aderir quando tocado levemente. O ensaio foi realizado individualmente em cada corpos de prova, 7 dias após a impermeabilização das amostras, nas 18 formulações com 6 repetições cada do item 4.12.1 referente às duas espécies. Uma tabela com a frequência (%) referente aos dos corpos de prova curados, ou seja, sem pegajosidade foi demonstrada para cada formulação.

4.12.3. Estudo da absorção de água entre as demãos

Após 30 dias, os corpos de prova referentes ao item 4.12.1 foram pesados e imersos em água à temperatura ambiente (27°C). A metodologia foi realizada de acordo com Cerchiari et.al,(2010). As pesagem ocorreram individualmente após 45 min de imersão e depois a cada hora, contabilizando as 4 primeiras horas. Após esse período a pesagem foi efetuada após 24 horas de imersão, com o teste considerado finalizado até que a diferença não ultrapassasse 0,5% entre duas leituras consecutivas de massa.

A massa de água absorvida ($T_{W\%}$) foi calculada pela equação (8), para os instantes 1=45min, 2=1h45min, 3=2h45min, 4=4h45 min, 5=28h45 min, 6=52h45 min, 7=76h45min, 8=100h45min, 9=124h45min, 10=148h45min, 11=172h45min, 12= 196h45min, 13=220h 45 min, 14=244h45min, 15=268h45min e 16=292h45min. O ganho de massa de água relativa para cada instante foram expressos na forma gráfica.

$$Tw(\%) = \frac{mf - mi}{mi} \cdot 100 \qquad (8)$$

mf =massa final do corpo de prova no instante analisado (g) ; mi= massa inicial do corpo de prova com o impermeabilizante antes da imersão(g).

Todos os corpos de prova foram avaliados visualmente a fim de identificar possíveis alterações na tonalidade e aspectos gerais após a finalização do ensaio de imersão em água.

4.12.3.1. Análise estatística

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado para cada espécie avaliada, com esquema fatorial com 16 formulações (SN1, SN2, SN3, IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3, PUOC1, PUOC2, PUOC3, PUOS1, PUOS2, PUOS3, PUOCDF1, PUOCDF2, PUOCDF3 e testemunha -T),16 tempos de imersão nos instantes de 1 a 16 e 6 repetições.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Classificação morfológica das sementes

Os grupos GR1, GR2 e GR3 foram classificados de acordo com seus racemos: GR1- coloração dos frutos (CFR) :3. Verde escuro, cerosidade nos acúleos (CERA): 2. Presente e comprimento dos racemos(CR): 1. Curto; GR2- coloração dos frutos (CFR) 2. Verde, cerosidade nos acúleos(CERA): 1. Ausente, comprimento dos racemos (CR): 2. Médio; GR3- coloração dos frutos (CFR): 3. Verde claro; cerosidade nos acúleos (CERA): 2. Presente; comprimento dos racemos (CR): 2. Médio.

Na Tabela 6 é possível analisar a frequência dos 3 grupos, GR1, GR2 e GR3 das 30 mamoneiras analisadas. Pode-se observar uma dominância pela cor verde nos descritores quantitativos coloração do caule e coloração das folhas sendo que 100% das frequências foram distribuídas nas 4 classes fenotípicas do tipo “Verde”. O descritor coloração dos cachos foi responsável por 100% da frequência porém distribuídos em somente 3 classes fenotípicas. Essa predominância pode ser atribuída ao tipo de variedade da região. Segundo Hanumantharao et.al.(2005), a cor vermelha é controlada pelo gene dominante, sendo assim, consequentemente as plantas selecionadas foram definidas sendo provenientes de gene recessivo. Para estes descritores, não houve grande variabilidade entre as plantas, o que indica maior facilidade para a seleção das plantas direcionadas para cada área do estudo devido a predominância da cor verde. Com relação ao descritor comprimento dos racemos, os três grupos avaliados permaneceram com 57% considerados curtos e o restante considerados médios. Se tratando do formato dos racemos, 12, 3% foram considerados tendo forma amorfa, sem muitos cachos. Essa característica do racemo pode ter ocorrida devido o tempo correto da sua colheita já ter passado, prejudicando as sementes contidas no interior desses racemos.

Nas sementes selvagens dos grupos GS1, GS2 e GS3, não foram observadas grandes diferenças visuais nas tonalidades referentes às cores primárias, alternando a tonalidade de bege à marrom avermelhada. Para as cores secundárias também houve a concentração de somente 3 classes fenotípicas, sendo elas marrom escuro (63,0%), marrom (25,0%) e preta (12,0%). Também foram classificadas sendo rajadas e com formato elipsoide. Com relação às sementes Guarani, houve predominância na cor marrom para cor primária e bege para a cor secundária, sendo também rajadas e elipsoide (Tabela 7).

Tabela 6. Descritores, classes fenotípicas e frequência de 30 mamoneiras, divididas em GR1, GR2 e GR3

Descritor qualitativo das plantas	Classes	Frequência (%)
1.Cerosidade do caule (CEC)	1.Ausência	63,5
	2.Presença	36,5
2.Coloração do caule (CC)	1.Verde claro	26,5
	2.Verde	45,6
	3.Verde escuro	23,7
	4.Verde rosado	4,2
	5.Rosa	0,0
	6.Vermelho	0,0
	7. Marrom-avermelhado	0,0
	8. Roxo	0,0
3.Coloração das folhas adultas (CF)	1.Verde clara	36,0
	2.Verde	18,7
	3.Verde escura	39,9
	4.Verde avermelhada	5,4
	5.Vermelha	0,0
	6.Roxa	0,0
4.Coloração dos frutos (CFR)	1. Verde claro	17,5
	2.Verde	39,6
	3.Verde-escuro	42,9
	4.Rosa	0,0
	5.Verde avermelhado	0,0
	6.Vermelho	0,0
	7.Amarelo	0,0
	8.Roxo	0,0
5.Presença de acúleos nos frutos (PA)	1.Ausência	23,7
	2.Presença	76,3
6.Comprimento dos racemos (CR)	1.Curto (<31cm)	57,0
	2.Médio (31 a 50cm)	43,0
	3.Longo (>51cm)	0,0
7.Cerosidade do fruto (CERF)	1.Ausência	77,3
	2.Presença	22,7
8. Cerosidade nos acúleos (CERA)	1.Ausência	77,3
	2.Presença	22,7
9. Formato do racemo (FR)	1. Cônico	36,9
	2.Globoso	17,0
	3.Cilindrico	34,0
	4.Amorfo	12,1
10. Número de racemos por planta (NRP)	Média de 30 plantas	15±9

Tabela 7. Descritores, classes fenotípicas e frequências das sementes selvagens e Guarani, atribuídas na legenda como GS1, GS2, GR3 e GSG(Guarani)

Descritor da semente	Classes	Frequência (%) GS1, GS2 e GS3	Frequência (%) Sem. Guarani (GSG)
11.Cor primária das sementes (CS)	1. Preta	0,0	0,0
	2.Cinza	0,0	0,0
	3.Marrom avermelhada	12,5	0,0
	4.Marrom escura	42,4	96,0
	5.Marrom	32,6	4,0
	6.Bege	12,5	0,0
	7.Avermelhada	0,00	0,0
	8.Amarelada	0,00	0,0
	9.Branca	0,00	0,0
12.Cor secundária das sementes(CSS)	1. Preta	12,00	0,0
	2.Cinza	0,00	0,0
	3.Marrom avermelhada	0,00	0,0
	4.Marrom escura	63,00	2,3
	5.Marrom	25,00	3,9
	6.Bege	0,00	93,8
	7.Avermelhada	0,00	0,0
	8.Amarelada	0,00	0,0
	9.Branca	0,0	0,0
13.Tipo de coloração secundária (TCS)	1.Cor única	0,0	0,0
	2.Pintadas	7,6	3,0
	3.Rajadas	92,4	97,0
	4.Pontuadas	0,0	0,0
14. Formato das sementes (FS)	1.Arredondadas	0,0	0,0
	2.Elipsoide	100,0	100,0

Com relação ao número de sementes por racemo (NSR), houve grande diferença entre os grupos GS1, GS2 e GS3 (Tabela 8), variando de 127 a 490 unidades, com média de 308 unidades e com alto coeficiente de variação (34,85). Isso mostra a variabilidade da plantação escolhida. A quantidade de número de sementes por racemo (NSR) do presente estudo foi superior quando comparado ao estudo de Silva, et al.(2019), onde a média de sementes por racemo encontrado em um banco de genótipos selecionados de mamoneira da Bahia foi de 71,54 unidades. Isso é um fator positivo no estudo das sementes selvagens, pois com uma maior quantidade de sementes por racemo, aumenta-se a quantidade de óleo extraído por semente do lote colhido. Com relação à diferença dos estudos, presume-se que seja justamente pelo fato

das regiões dos estudos serem distintas e pelo maior controle das linhagens de mamoneira do trabalho de Silva et al.,(2019). Os mesmos autores obtiveram para a variável denominada rendimento de sementes selvagens (RSS) valores semelhantes ao encontrado no presente estudo (39,83%).

Em relação as sementes selvagens, quando avaliados os descritores agronômicos como rendimento de sementes por racemos (RSR), o coeficiente também foi alto, em torno de 37,5 %.

A semente Guarani (SG) mostrou-se superior que as sementes selvagens com relação ao seu volume. Isto está relacionado ao tipo de solo, fertilidade, condições climáticas, disponibilidade de água para as plantas, colheita, adaptação, entre outros (MOSQUERA et al., 2018). Dentre os grupos de sementes selvagens (GS1, GS2, GS) não foi observado grandes alterações se tratando do volume (Tabela 8).

A média relativa ao peso de 100 sementes referentes as sementes Guarani e selvagem encontra-se na Tabela 9. Com relação ao peso das sementes, o (GSG) obteve 45% a mais em seu peso quando comparado as sementes selvagens (GS1, GS2, GS3), sendo estatisticamente diferentes de acordo com a análise de variância (ANEXO A, Tabela 28). Isso pode ser relacionado a plantas mais desenvolvidas, maior disponibilidade de água e nutrientes, rápida adaptação ao meio ambiente, e condições que estimulam um maior período de crescimento e acúmulo de tecido foliar, o que pode favorecer a produção de sementes maiores (MOSQUERA et al., 2018).

De uma maneira geral, pode-se concluir que as sementes colhidas na região do presente estudo possuem ótima eficiência, concluindo que para cada planta de mamona foi possível produzir até 15,59 Kg de poliuretano de mamona.

Tabela 8. Descritores quantitativos [1] para os descritores 11, 16, 17, 18,19,22 e 20 para os grupos de sementesGS1, GS2, GS3 e sementes Guarani (GSG) e descritores quantitativos 23, 24 e 25 relativo a média dos GS1, GS2 e GS3 relativos à sementes selvagens

Número do Descritor	**11. Numéro de sementes por racemo (NSR)**			
Tipo de semente	GS1	GS2	GS3	
Média	182 ±34,15	399 ±91	143 ±16,26	
Coeficiente de Variação (%)	34,85	22	10,4	
	16. Comprimento das sementes (COMPS) (cm)			
(n=100)	GS1	GS2	GS3	GSG
Média	1,200 ±0,030	0,932 ±0,025	1,090 ±0,061	1,374 ±0,055
C.V. (%)	2,55	2,70	5,60	4,00
	17. Largura das sementes (LARGS) (cm)			
Média	0,724 ±0,012	0,533 ±0,015	0,639 ±0,015	0,900 ±0,034
C. V. (%)	1,62	2,90	2,33	3,74
	18. Espessura das sementes (ESPS) (cm)			
Média	0,551 ±0,013	0,403 ±0,028	0,477 ±0,014	0,639 ±0,016
C.V. (%)	2,41	7,01	2,89	2,45
	19. Peso de 100 sementes (P 100) (g)			
Média	23,95 ±0,023	42,00 ±0,012	13,55 ±0,030	30,36 ±0,028
C.V. (%)	9,75	28,8	22,3	9,3
	20. Rendimento de sementes selvagens (RSS) (%)			
Média	38,41 ±3,835	37,50 ±1,280	44,70 ±5,130	-
C.V. (%)	9,98	3,4	11,5	-
	22. Volume das sementes (V) (cm^3)			
Média	0,141 ±0,007	0,059 ±0,006	0,098 ±0,008	0,233 ±0,017
C.V. (%)	5,47	11,1	8,51	7,11
	23. Produtividade de sementes selvagens (Ppselv) (Kg)			
	GS1, GS2 e GS3			
Média	28,20			
	24. Produtividade do óleo selvagem (Poleo) (Kg)			
	GS1, GS2 e GS3			
Média	9,98			
	25. Produtividade de poliuretano por planta (P pu) (Kg)			
	GS1, GS2 e GS3			
Média	15,59			

[1] Média aritmética, ±Desvio padrão

Tabela 9. Teste de médias para a variável peso de 100 sementes relativos às duas variedades estudadas

Variedades de sementes	Peso de 100 sementes (g)
selvagens (GS1, GS2, GS3)	26,50 a
Guarani (SG)	30,36 b

Letras minúsculas comparam médias na mesma coluna. Tukey p>0,05

5.2. Extração do óleo

5.2.1. Curva de secagem das sementes e óleos de mamona

Na curva de secagem das sementes em duas temperaturas distintas, pode-se observar a taxa da perda de água constante na temperatura de 103±2°para as semente de mamona tipo Guarani (SG) e selvagem (SS) totalizando o tempo de secagem em 4h40min, a perda final de umidade foi de 7,2% para a SG e 7,3 para a SS (Figura 28). Estudo conduzido por Paes et al. (2015) demonstrou que a umidade de sementes de mamona também originárias de variedades desconhecidas obtiveram o resultado de 5,3%, em temperaturas inferiores à 100°C, porém o método utilizado foi por destilação.

Para o teste das sementes em estufa a 150±2°C, nos primeiros 30 min de estufa houve uma perda brusca de água, onde houve uma redução de 3,6% de umidade para a semente Guarani (SG) e 3,8% para a sementes selvagem(SS). Após esse período, a taxa de perda de água foi constante. O ensaio finalizado ocorreu após 2h30 min, com a perda de massa total obtida de 5,1% para SG e SS (Figura 28). Apesar da secagem em estufa a 150°C ocorrer de forma mais rápida, pode-se notar uma oxidação das sementes (principalmente as selvagens), onde observou-se alteração de tonalidade (Figura 29).

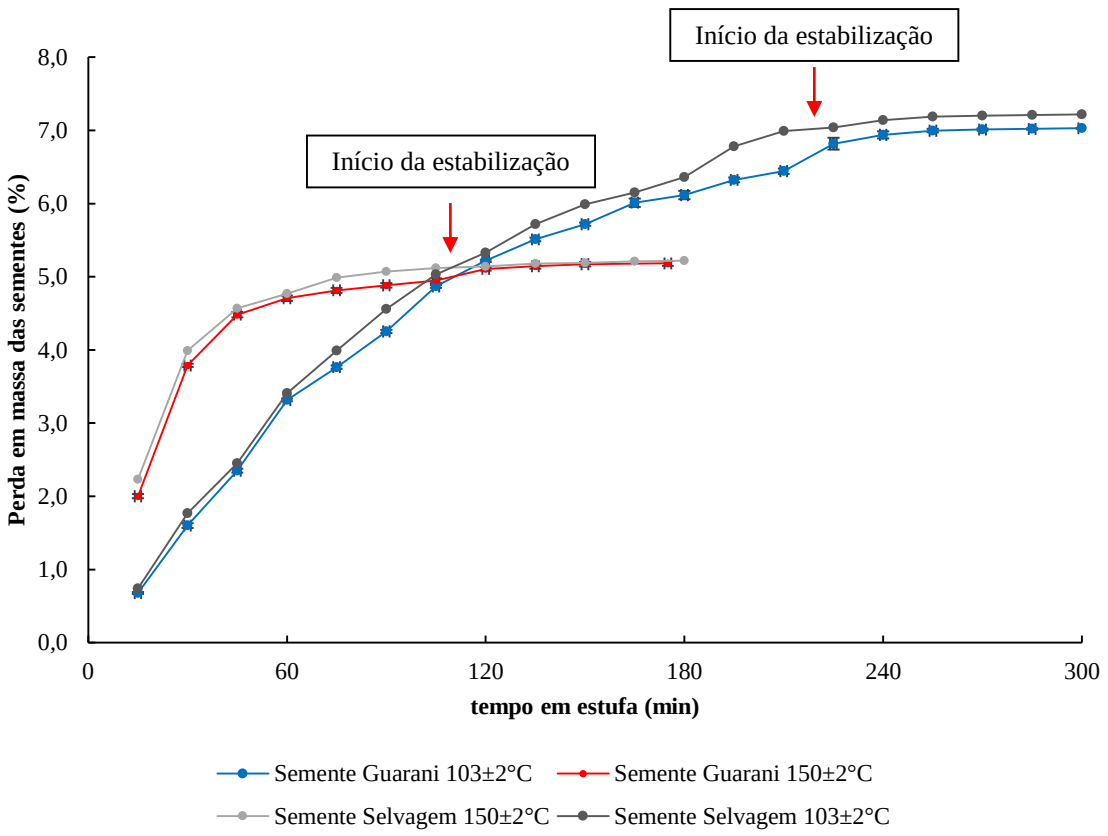


Figura 28. Taxa de perda de umidade das sementes Guarani e sementes selvagens em duas temperaturas

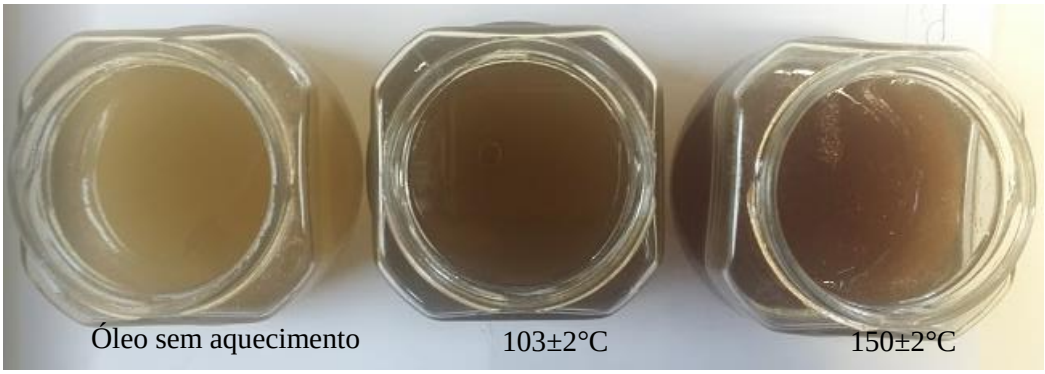


Figura 29. Variação das tonalidades de óleo de mamona selvagem extraído com diferentes temperaturas. Da esquerda para direita: óleo extraído de sementes não aquecidas; óleo extraído a partir de sementes aquecidas à 103± 2°C; óleo extraído a partir de sementes aquecidas à 150± 2°C

Para a curva de secagem dos óleos com aquecimento prévio das sementes, pode-se observar que houve pouca perda de umidade do óleo com as sementes previamente secas tanto da Guarani (OG) quanto ao óleo das sementes selvagens (OS) em torno de 0,15%, independentemente da temperatura da estufa, e houve estabilização de perda de umidade com 45 min de estufa. Isso mostra que praticamente toda a umidade já foi retirada no processo da secagem dos grãos. Para o óleo comercial, a perda de massa foi menor, 0,125% devido a pureza e propriedades do óleo (Figura 30).

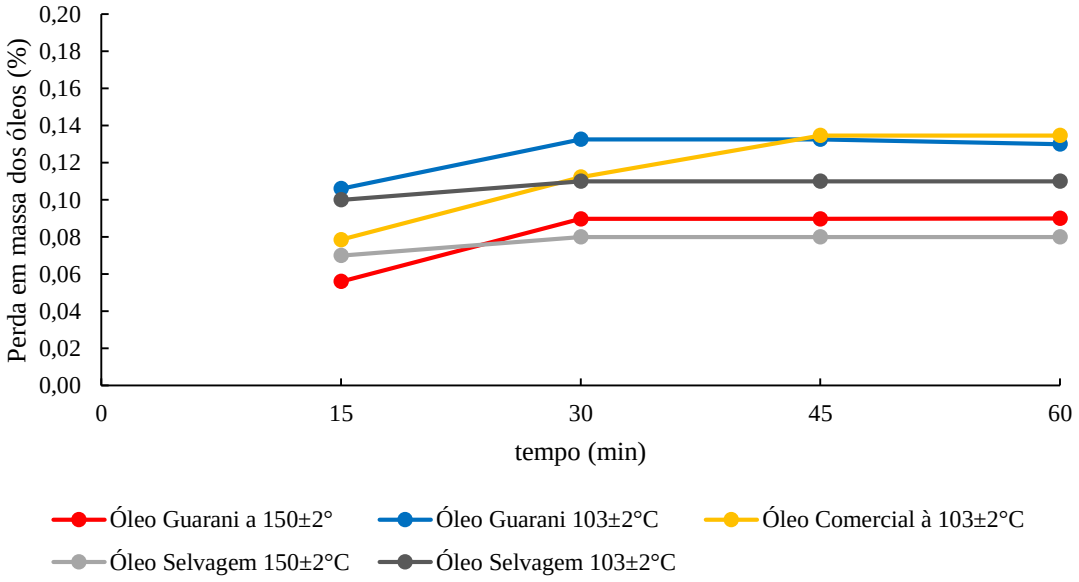


Figura 30. Taxa de perda em água dos óleos Guarani (OG), óleo Selvagem (OS) em duas temperaturas e óleo comercial 103±2°C proveniente de sementes aquecidas

Pode-se observar o baixo valor de água dos óleos testados após a secagem. Testes de umidade em equipamento Karl Fisher foram analisados para comparação com os testes de estufa, todos eles realizados em triplicata, demonstrando que a quantidade de água nos óleos não ultrapassou 0,44%. Isso mostra que a secagem na estufa foi efetiva. A alta variação das análises de umidade realizadas em equipamento apresentaram altas variações entre as amostras devido a viscosidade de todos os óleos, influenciando nos resultados. As análises podem ser observadas na Tabela 10.

Tabela 10. Valores médios [1] das análises de umidade em estufa e com o equipamento Karl Fisher nos óleos de sementes pré aquecidas

		Umidade %			
Óleo	**Temperaturas**	**Estufa**		**Karl Fisher**	
Guarani	103±2°C	0,120	±0,090	0,390	±0,150
	150±2°C	0,130	±0,050	0,440	±0,230
Selvagem	103±2°C	0,100	±0,070	0,400	±0,090
	150±2°C	0,070	±0,080	0,400	±0,200
Comercial	-	0,125	±0,080	0,310	±0,085

[1] Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão

A taxa da perda de umidade para os óleos de mamona selvagem e Guarani sem o aquecimento prévio das sementes também foi investigada. Neste caso, para os dois tipos de sementes, houve uma maior perda de água quando comparados ao teste de secagem dos óleos com sementes aquecidas da Figura 31, o que era se esperado devido a água ainda estar presente no interior das sementes. A perda ocorreu de forma constante e obteve-se a perda total em massa de 0,38% para o óleo Guarani (OG) e de 0,5% para o óleo selvagem (OS). O encerramento do teste em estufa ocorreu em 3 h para óleo Guarani e em 2 h e 30 min para o óleo proveniente de semente selvagem (Figura 31).

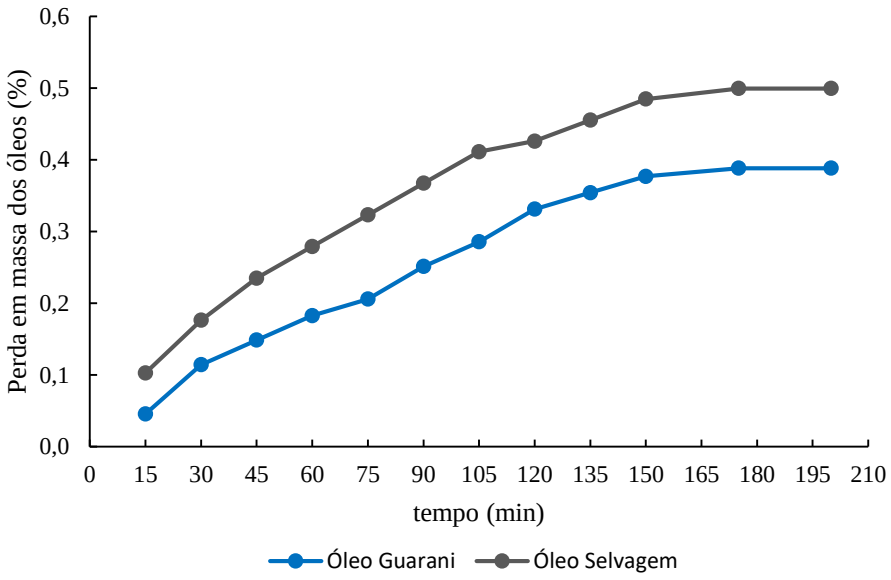


Figura 31. Taxa de perda de água dos óleos Guarani e óleo selvagem quanto à secagem em temperatura de 103±2°C, sem aquecimento prévio das sementes

Ficou estabelecido que é necessário o aquecimento prévio das sementes, pois isso provoca a diminuição da viscosidade e consequentemente aumenta o rendimento da extração (PERDOMO et al., 2013).

5.2.2. Rendimento tecnológico dos óleos

O rendimento dos óleos extraídos proveniente de sementes aquecidas foram comparados com o rendimento de óleo de mamona de óleo sem aquecimento. Para a semente Guarani, o percentual do aumento do rendimento de óleo extraído à temperatura 103±2°C foi de 0,40%. Para as sementes selvagens, o percentual foi de 1,20% (Tabela 11). Estudos conduzidos por

Perdomo et al., (2013) demonstraram que o rendimento da extração mecânica providas de 7 variedades desconhecidas de sementes de mamona do México à temperatura de 60° C, apresentaram valores de 33 a 35 %. Os valores da literatura são compatíveis com o rendimento provido da prensa extratora mecânica, onde o rendimento não ultrapassou 35,5 %.

Mesmo não tendo comprovado uma grande vantagem no aumento do rendimento do processo de extração provida de sementes previamente aquecidas, é necessário o seu aquecimento pelo fato de apresentarem mínimas porcentagens de água em sua composição, com valores de apenas 0,10% para sementes selvagens e 0,12 % para as sementes Guarani como já reportados na Tabela 10, podendo resultar em melhores resultados quando adicionados na produção de poliuretano.

Tabela 11. Valores médios [1] do rendimentos de óleos de diferentes temperaturas de secagem das sementes

Semente	**Tratamento**	**Rendimento do óleo % ($Kg\ Kg^{-1}$ x 100)**	
Guarani	S/A	34,76	±0,14
	103±2°C	35,06	±0,265
	150±2°C	34,95	±0,097
selvagem	S/A	34,20	±0,285
	103±2°C	35,47	±0,416
	150±2°C	34,91	±0,711

[1] Média aritmética (n=3) ± Desvio padrão; S/A= sem aquecimento

A partir do rendimento de óleo selvagem à 103±2°C, são necessários 0,620 Kg a 0,650 Kg refazer de óleo de mamona para a produção de 1 Kg de poliuretano e de 1,750Kg a 1,770Kg de sua semente para a mesma produção de poliuretano de mamona.

5.3. Características físico- químicas dos óleos e da torta de mamona

5.3.1. Análise de Índice de hidroxila, Densidade e Acidez

Fisicamente, o óleo de mamona é viscoso, de tonalidade amarelo claro e líquido límpido à temperatura ambiente (27 °C). O óleo tem alta viscosidade, embora isso seja incomum para um

óleo vegetal natural, sendo este comportamento devido à presença ligação de hidrogênio de seus grupos hidroxila (ASID et al., 2010).

Com relação aos testes físico-químicos, pode-se observar que o óleos Guarani e selvagem obtiveram mais que o dobro de valor de índice de hidroxila do óleo comercial devido ao grau de purificação do óleo comercial (Tabela 12).

A densidade dos três óleos analisados não apresentaram diferenças. Com relação à densidade do óleo selvagem, os valores se assemelharam como reportado no estudo de Mosquera et al., (2018) permanecendo na faixa de 0,96g.cm^{-3}. Estes autores avaliaram sementes de mamona selvagens oriundas da Colômbia. Perdomo et al. (2013) reportou que o óleo de mamona tem habilidade em ser miscível à álcool nesta densidade.

O teste de acidez das sementes selvagem mostrou-se superior (1,57%) quando comprado ao teste de acidez em sementes selvagens do estudo de Mosquera et.al.,(2018) , reportando o valor de acidez em 0,99%. O índice revela o estado de conservação dos óleos, isto é, quanto maior o resultado do teste, mais oxidado está o óleo. Esta característica é influenciada pelo manejo das sementes pós colheita, incluindo alta temperatura e umidade do local onde elas serão armazenadas (MORETTO; FETT, 1998). A fim de evitar alterações nas propriedades do óleo, é necessário a escolha de um recipiente adequado para o armazenamento do óleo, com boa vedação e de preferência de cor escura (âmbar) para que ele não sofra a incidência de luz solar (que podem degradar o óleo via fotodecomposição).

Tabela 12. Características físico-químicas dos óleos de mamona Guarani e óleo de mamona selvagem centrifugados providos de secagem das sementes a 103±5°C foram analisados em comparação com o óleos de mamona comercial

Tipos dos óleos		**Comercial**	**Guarani**	**selvagem**
Índice de hidroxila (mgKOH.g^{-1})	método ACS CD 13-60	161	337	342
Densidade 20°C (g.cm^{-3})	método AOCS Cc 10 a 25	0,95	0,93	0,94
Acidez (FFA%)	método AOCS Cd 3d-63	0,85	0,69	1,57

5.3.2. Determinação do teor de óleo em sementes e do teor de óleo em torta de mamona por método não destrutivo

O óleo das sementes Guarani e selvagem e suas respectivas tortas foram quantificados por meio de Ressonância Magnética Nuclear. Primeiramente efetuou-se uma curva de calibração

no equipamento com o próprio óleo de mamona Guarani, de acordo com a norma internacional ISO 10565:1998 (Figura 32).

Figura 32. Calibração do óleo Guarani pelo equipamento Spec Fit, sendo o eixo x massa de óleo e eixo Y a intensidade do sinal

A curva mostrou uma alta correlação entre a intensidade do sinal do Specfit com a massa de óleo de mamona. Então, foram realizadas medidas de teor de óleo das amostras de sementes e torta de mamona selvagem e da variedade Guarani.

O teor de óleo encontrado no interior das sementes Guarani e selvagem são praticamente iguais 48% (Tabela 13). Severino et al.,(2015) estudaram relação entre as características da composição da semente de mamona e o teor de óleo. Eles avaliaram mais de 40 genótipos e concluiu que o teor de óleo na mamona varia de 37 a 56% e variação do óleo não depende do peso da semente mas sim da relação entre a sua camada superficial e do fruto (embrião + endosperma).

As tortas apresentaram teor de óleo residual de 26,7 e 25,3% sobre a porcentagem de óleo nas sementes em razão do processo da extração.

De acordo com os rendimentos dos óleos descritos do item 5.2.2, à 103±5°C e com as análises de RMN das sementes e tortas da Tabela 13, pode-se concluir que houve um superdimensionamento no processo, obtendo a massa de Perda de óleo negativa. Presume-se que este erro foi ocasionado no método de amostragem da torta, onde não foi possível obter uma homogeneidade da amostra antes de ser analisada em equipamento RMN. Para uma perda de óleo de 20g, a previsão de óleo na torta não poderia ultrapassar 20%, ou seja, 200g.

O peso e o volume inferiores da semente selvagem quando comparadas à semente Guarani anteriormente observados na Tabela 9, não impactaram no baixo rendimento do óleo. Presume-se que o grau de compactação das sementes menores proporcione uma melhor acomodação, facilitando assim o processo de prensagem.

Tabela 13. Previsão de rendimento de óleo [1] através de equipamento de ressonância em óleo de sementes Guarani e selvagem e rendimento real do processo de extração em laboratório

	Semente Guarani	**Semente selvagem**	**Torta Guarani**	**Torta selvagem**
Massa de amostra no equipamento RMN (g)	18,21	20,98	19,18	18,26
Intensidade no sinal 1575	33985,79	38632,57	19205,15	17796,90
Considerando a massa de sementes pré extração de 1000g				
Previsão de óleo na semente (g)	488,7	483,4	-	-
Previsão de óleo na torta (g)	267,0	253,0	-	-
Rendimento real do processo (g)	340,6	333,6	-	-
Massa de Perda de óleo durante o processo (P) (g)	**-21,6**	**-25,19**	-	
Massa Torta durante o processo (T) (g)	689,0	681,0	-	-

5.3.3. Análise de cromatografia para diferentes tipos de óleos

As análises de cromatografia gasosa foram quantificadas segundo o método de Hartman e Lago(1973), com adaptações baseadas no método AOCS (2003) Ce 1b-89.

Na Tabela 14, pode-se observar uma pequena diferença na composição de ácido ricinoleico no óleo Comercial (78,5%) em comparação com os dois óleos extraídos em laboratório Guarani (83,3%) e selvagem (83,4). A diferença entre óleo comercial e os óleos extraídos em laboratório pode ser considerada aceitável, visto que alguns autores, reportaram a variação de até 20% na quantidade de ácido ricinoleico relatados em seus estudos, dentre eles de 70-90% (FOGLIA; JONES; SONNET, 2000) e 87-90% (PUTHLI; RATHOD; PANDIT, 2006). Asid et al., (2010) descreve que óleos que possuem alta porcentagem de ácido rinoleico, conseguem manter a forma líquida mesmo em baixa temperatura. Os mesmos autores estudaram a composição dos ácidos graxos provenientes de óleos de Brasil e Malásia, e constataram que o teor de ácido rinoleico para óleos do Brasil foram de 90, 2% e 84,2% para óleos originários da Malásia.

Com relação ao ácido oleico, Rojas-Barros et al. (2004) descreve que ele está relacionado à sua estabilidade oxidativa. O óleo comercial apresentou 27% a mais desse ácido graxo, isso pode ser explicado pelo processo de produção do óleo comercial.

Os óleos Guarani e selvagens não demonstraram grandes alterações em suas composições em relação ao óleo comercial, sendo essa variabilidade aceitável para que fosse encaminhado o estudo.

Tabela 14. Curva cromatográfica dos três óleos em estudo

Tipos dos óleos	**Comercial**	**Guarani**	**selvagem**
Ácidos graxos	**% área**	**% área**	**% área**
C16:0 – PALMÍTICO	2,0	1,5	1,7
C18:0 – ESTEÁRICO	1,8	1,3	1,4
C18:1 – OLEICO	5,9	4,3	4,1
C18:2 – LINOLEICO	0,8	0,7	0,6
C18:3 – LINOLÊNICO	8,8	7,4	7,3
C20:0 - ARAQUIDICO	1,5	0,9	0,8
C20:1 - EICOSANÓICO	0,7	0,6	0,7
RICINOLEICO	78,5	83,3	83,4

5.4. Processo de colagem de poliuretano em madeira

5.4.1. Propriedades físicas das madeiras

Encontram-se na Tabela 15 os valores de densidade aparente em ordem decrescente das espécies de *C. citriodora* (0, 94), *E. urophylla* (0, 72) e *P. caribaea* (0, 55 g.cm^{-3}). Os valores da densidade estão de acordo com a literatura, a exemplo de Garcia et al., (2014) onde classificaram a espécie de *C. Citriodora* quanto a sua densidade aparente e obtiveram o resultado médio de 0,84 g.cm$^{-3.}$ Já estudos conduzidos por Lahr et al., (2017), onde avaliaram 26 árvores de *Eucalyptus urophylla* com idades de 8 a 42 anos e concluíram que que existem poucas variações de densidade nesta faixa de idade, apresentando o valor de 0, 74g.cm^{-3} para a média dos lotes de todas as árvores. Poubel et al., (2013) avaliaram amostras de *P. caribaea* de 25 anos e a densidades media apresentada foi de 0,57g.cm^{-3}.

Tabela 15. Valores de densidade aparente [1] e umidade para as três espécies estudadas

	C. citriodora	*E. urophylla*	*P. caribaea*
Densidade aparente ($g.cm^{-3}$)	0,94 ±0,024	0,72 ±0,055	0,55 ±0,053
Umidade (%)	12,3 ±0,35	12,8 ±0,16	12,41 ±0,25

[1] Média aritmética (n=3); ±Desvio padrão

5.5. Influência do tempo de prensa na colagem de poliuretano de mamona produzidos em laboratório para *P. caribaea*

Se tratando do poliuretano de mamona comercial produzido em laboratório, não foi possível atingir a máxima resistência de cisalhamento na linha de cola (fvg0) com apenas 1 h de prensagem como indicado pelo fornecedor de adesivo COM.2, apresentando a menor média entre os tratamentos (3,61MPa) e sendo ineficiente na colagem por até 36 h de prensagem (Figura 33).

Os tempos de prensagem de 48h (T6) e 60h (T7) não apresentaram diferenças significativas entre eles segundo a análise de variância (ANEXO B, Tabela 29), neste caso ficou estipulado que o tempo mínimo de prensagem para o poliuretano de mamona produzido em escala laboratorial é de 48 h. Neste período de prensa, o poliuretano de mamona alcançou resultados de adesão similares ao adesivo COM.2, porém este adesivo comercial representa a eficiência de colagem com um tempo reduzido na prensagem como já mencionado.

O alto tempo de prensa foi devido à ausência de qualquer agente catalisador no meio, impedindo a cura rápida das reticulações NCO / OH e mesmo a interação entre o adesivo e a madeira. Mesmo assim o tempo de prensa atende as necessidades do processo produtivo de poliuretano de mamona de laboratório. Já em processos industriais, é necessário um tempo reduzido de prensa, onde há uma demanda maior de produtos a serem fabricados em um curto espaço de tempo.

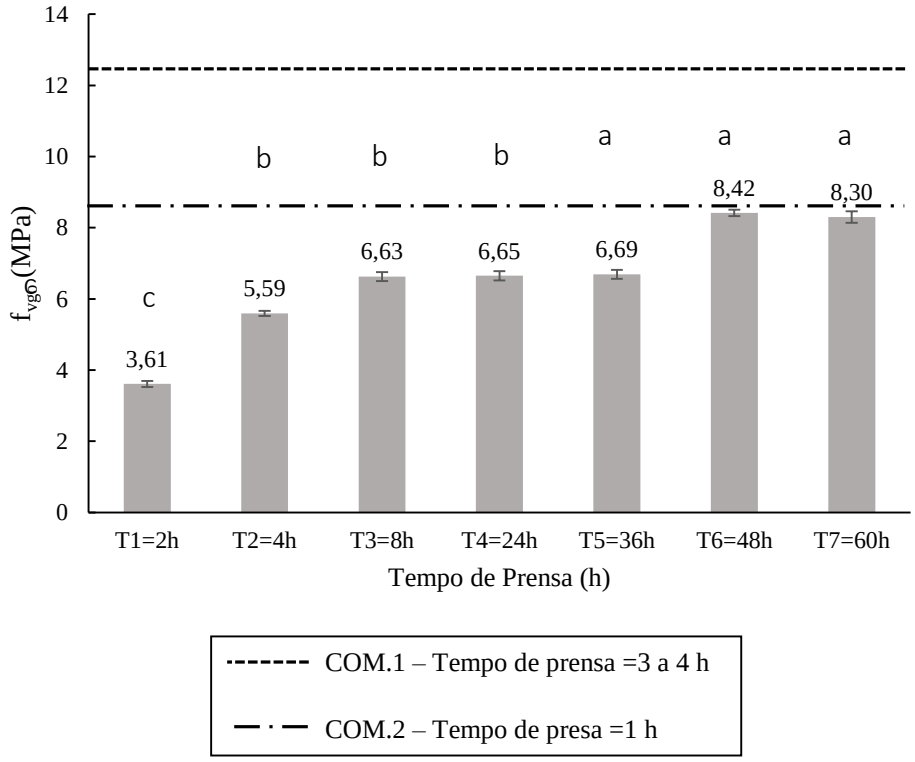


Figura 33. Comportamento do poliuretano de mamona decorrente ao tempo de prensa efetuado para a resistência ao cisalhamento (fvg). Letras minúsculas comparam médias no gráfico. Teste de Tukey p<0,05. Barras de erro indicam o erro padrão da média de cada tratamento. Resistência ao cisalhamento dos PU comerciais com tempo de prensagem de 3 a 4 h (COM.1) e tempo de prensagem de1 h (COM.2)

5.6. Influência do tipo de semente e temperatura de óleo para a produção de poliuretano de mamona na colagem de *P. caribaea*

Para avaliar a temperatura ideal do óleo extraído em processo mecânico, foram avaliados duas temperaturas (103 ±2°C e 150±2 °C) e óleos provenientes de sementes Guarani e selvagem. Foi possível observar que não houve diferenças estatísticas de acordo com a análise de variância (ANEXO C, Tabela 30), tanto nas diferentes temperaturas avaliadas, quanto ao tipo de semente extraída, concluindo que o tipo de semente extraída não altera a resistência mecânica do poliuretano (Figura 34).

Apesar da temperatura de secagem dos grãos à 100±2° C necessitar de um tempo maior de secagem para total retirada da umidade, essa temperatura foi escolhida para ser inserida na formulação do PU de mamona, visto que a utilização dos óleos vegetais em geral em altas temperaturas há um aumento de saturações de C-C na cadeia de ácidos graxos, causando baixa estabilidade térmica e oxidativa e confinando seu uso para fins específicos (ADHVARYU; ERHAN, 2002; WU et al., 2000).

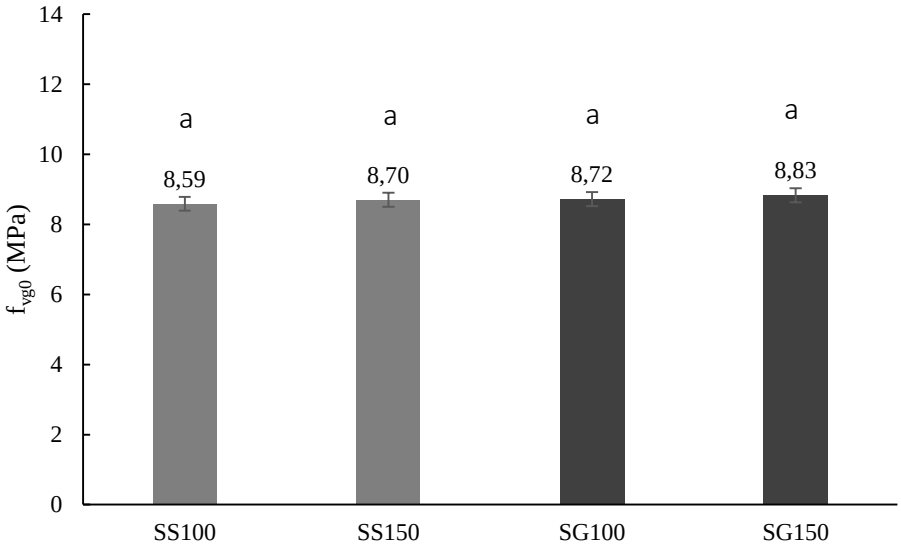


Figura 34. Comportamento do poliuretano de mamona produzido com óleos provenientes de sementes selvagens e Guarani em diferentes temperaturas de extração. (SS100): semente selvagem à 103±2°C, (SS150):sementes selvagem à 150±2°C, semente Guarani à 103±5°C, (SG100): (SG150):sementes selvagem à 150±5°C. Letras minúsculas comparam médias no gráfico. Teste de Tukey p<0,05. Barras de erro indicam o erro padrão da média de cada tratamento

5.7. Influência da gramatura do poliuretano de mamona e sua relação com o tempo de usinagem até o ato da colagem de *P. caribaea*

Os valores médios da resistência ao cisalhamento na linha de cola (f_{vg0}) estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16. Valores médios de resistência ao cisalhamento na linha de cola (Fvg0) referente aos 6 tratamentos do estudo

Tratamentos	fvg0 (MPa)
1-150g.m^{-2}; t 15	5,12
2- 150g.m^{-2}; t 0	5,57
3-200g.m^{-2}; t 15	8,52
4-200g.m^{-2}; t 0	7,95
5- 250g.m^{-2}; t 15	6,84
6- 250g.m^{-2}; t 0	8,09
Média	7,01
CV (%)	21,89

De acordo com a análise de variância (Anexo D, Tabela 31), observou-se que houve diferença estatística para o fator gramatura, porém não houve significância para o fator tempo entre a plainagem. Segundo a mesma análise, não houve interação significativa entre os

tratamentos. O resultado do teste de médias de Tukey, realizado para o fator gramatura encontra-se no gráfico (Figura 35).

Parra-Serrano (2013) estudou os tempos de 24h, 48h e 360 h após o processo de acabamento em *Eucalyptus* sp., e concluiu que houve diferença na resistência de plainagem para o tempo de 360h (15 dias) quando utilizado adesivo poliuretano comercial Jowapur. Ela atribuiu esse fato às superfícies sofrerem um processo de inativação que reduziu a capacidade do adesivo de molhar, fluir e penetrar na madeira adequadamente, fatores essências para gerarem juntas adesivas mais fortes. O tipo da espécie e tipo de adesivo utilizado podem ter sido responsáveis pela diferença nos resultados dos diferentes estudos.

Em estudo conduzido por Bianche et al., (2017), os autores avaliaram o efeito das três gramaturas (150, 200 e 250g.m^{-2}) de adesivo na resistência de *Eucalyptus* sp. e concluíram que para as juntas coladas com poliuretanos de mamona o aumento da gramatura ocasionou significativamente no aumento da resistência ao cisalhamento na linha de cola.

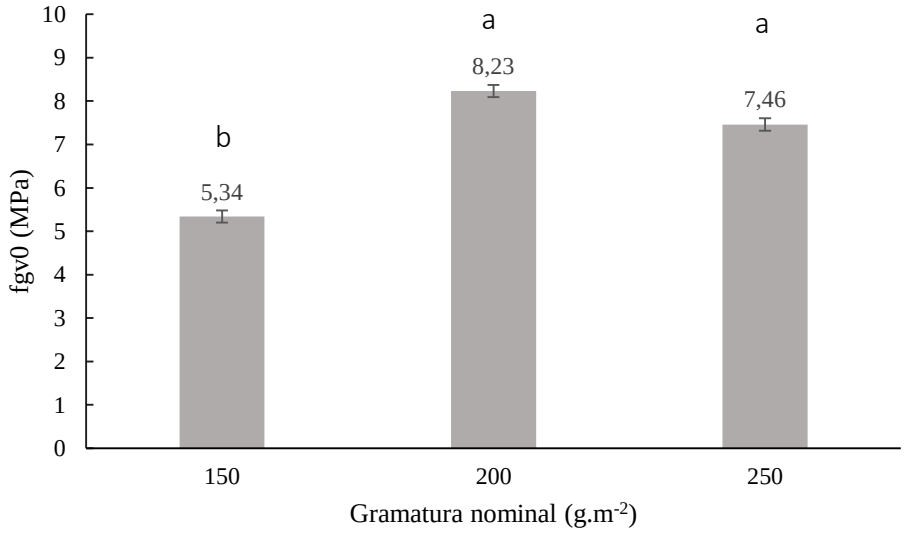


Figura 35. Comportamento do poliuretano de mamona em razão da gramatura aplicada. Letras minúsculas comparam médias no gráfico. Teste de Tukey p<0,05. Barras de erro indicam o erro padrão da média de cada tratamento

Os valores das gramatura real, bem como a massa de poliuretano aplicada e desperdiçada durante o processo de prensagem mecânica encontram-se na Tabela 17. A máxima gramatura de poliuretano permanecida no interior das junções de madeira, na pressão exercida de 1MPa é de 203,54 g.m^{-2} ,independentemente da quantidade de massa inserida antes da prensagem. Mesmo com quantidade reduzida de massa aplicada antes da prensagem (2,97g) que correspondeu à gramatura de 150g.m^{-2}, ocorreu a perda em excesso nas laterais, reduzindo 14%

a gramatura final do processo, em razão do poliuretano ser aplicado em toda a região da superfície da madeira, inclusive próximo à borda.

Tabela 17. Gramaturas [1] referentes ao poliuretano de mamona

Gramatura nominal ($g.m^{-2}$)	150	200	250	S/G
Gramatura real ($g.m^{-2}$)	129,12 ±1,09	175,51 ±1,79	203,54 ±0,71	177,58 ±2,55
Massa de PU aplicada (g)	2,97 ±0,00	3,99 ±0,02	4,96 ±0,02	3,82 ±0,04
Massa de PU em excesso (g)	0,46 ± 0,02	0,51 ± 0,01	0,93 ±0,04	0,375 ±0,09
Massa de PU final (g)	2,50 ± 0,02	3,48 ± 0,03	4,03 ±0,01	3,44 ±0,05

1 Média aritmética (n=2); ±Desvio padrão; S/G: sem gramatura estipulada antes da prensagem

Com esses resultados, podemos concluir que a máxima gramatura aplicada de poliuretano de mamona nestas condições laboratoriais foi $200g.m^{-2}$.

5.8. Influência de aditivos em caráter exploratório no comportamento do poliuretano produzido em laboratório na colagem de *P. caribaea*

Houve um aumento acelerado da viscosidade durante a síntese do poliuretano oriundo das formulações 11 e 13 em razão da adição de 1% de celulose, onde a reação foi comprometida e, assim reprovada para a etapa de colagem nas peças de madeira. Para a formulação 19, a dição de Trietanolamina (TEA) ocasionou na mudança de tonalidade durante a reação e também ocasionou aumento da viscosidade, comprometendo a síntese. Para a formulação 20, além de haver o aumento da viscosidade com a adição de látex de seringueira, o poliuretano apresentou um aspecto quebradiço e houve uma expansão do frasco reacional Figura 36. Neste caso o aumento das densidades das reticulações provocada pela adição do aditivo ocasionou a rigidez do material (BAEK; KIM, 2003). Esta formulação será destinada para outros fins, como por exemplo produtos expansivos para batentes de portas e janela. Se tratando da formulação 21, a adição de TEA nas peças à serem coladas não foram capazes de formar uma região de interfase entre elas e o poliuretano, comprometendo a sua colagem.

Figura 36. Síntese do poliuretano de mamona com a dição de látex

Os valores médios da resistência ao cisalhamento na linha de cola (fvg0) das demais formulações, bem como o seu tempo de trabalhabilidade encontram-se na Figura 37.

As formulações 2, 7 e 10 apresentaram valores superiores quando comparados à formulação sem aditivos. Por esta razão eles foram selecionados para a etapa onde serão avaliados juntamente com os poliuretanos produzidos oriundos de óleos extraídos em laboratório.

A formulação 2 é composta por 5% da solução A (0,24g de KOH, 4g de etanol, 0,24g de goma-laca e 25 g de glicerina). O meio básico foi o responsável pela adesão do sistema, aumentando o meio a ser colado. A formulação 7 é composta por 10% de goma-laca. A vantagem de se utilizar a goma-laca é de além de ser uma resina natural já comentado anteriormente, após sua hidrólise moderada fornece uma mistura complexa de hidroxiácidos alifáticos e alicíclicos e seus polímeros que variam na composição exata, influenciando positivamente na colagem (BOSE; SANKARANARAYAN, 1963). A formulação 10 é composta por 0,1% de celulose fibra curta em óleo de mamona.

A formulação 5 também foi selecionada para a etapa seguinte em razão de seu alto tempo de trabalhabilidade, onde foi possível utilizá-la por até 12 min. após o término da síntese em razão da fluidez da glicerina.

De acordo com Chandler et al., (2005), para uma boa penetração do adesivo na estrutura anatômica da madeira, a temperatura do ambiente, do preparo do produto e do próprio aderente deve ser levado em consideração. Nesta metodologia não foram verificadas oscilações de temperaturas e de umidade durante o processo de preparação das formulações.

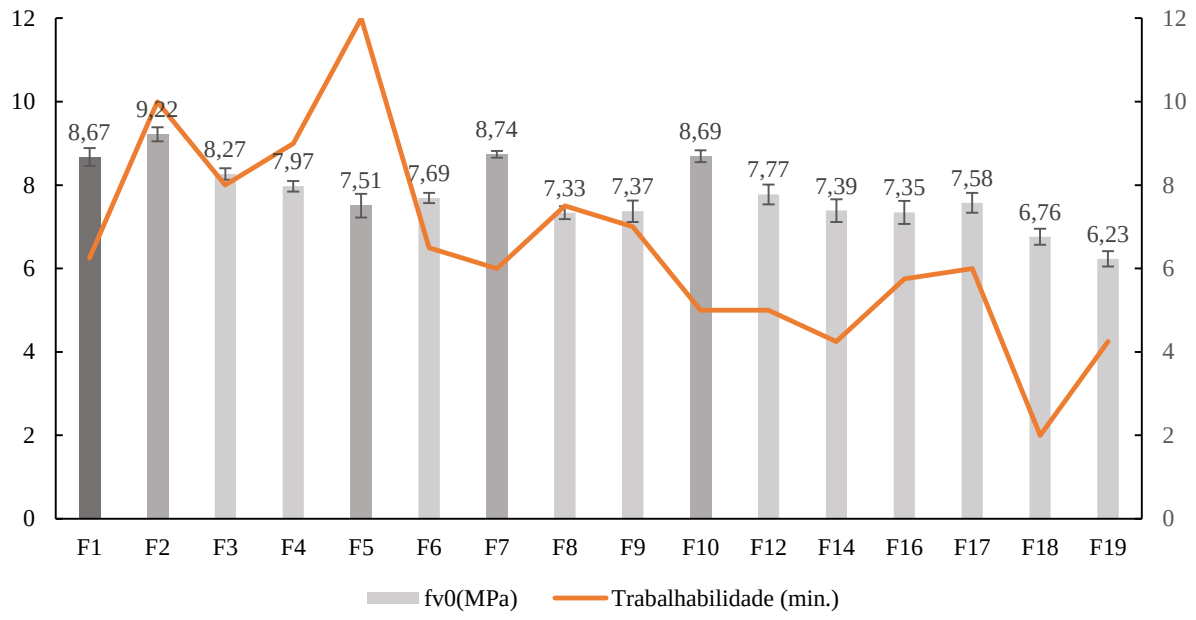


Figura 37. Comportamento dos aditivos com relação à resistência ao cisalhamento e ao tempo de trabalhabilidade de acordo com as formulações F1: PU sem aditivo, F2: 5% de solução A, F3: 0,5% de glicerina, F4:1% de glicerina, F5: 10% de glicerina, F6:1% de goma-laca, F7:10% de goma-laca, F8: 10% de solução B, F9: 1% de solução C, F10:0,1% de celulose dissolvida em óleo com agitação, F12: 0,1% de celulose dissolvida em óleo sem agitação, F14: 1% de dextrina, F16: 10% de partículas de Cu^{o}, F17: 5% de ácido bórico, F18: 1% de cola de breu, F19: 0,5% de TEA. Barras de erro indicam o erro padrão da média de cada formulação

5.9. Estudo do melhor arranjo do corpo de prova para os ensaios de resistência ao cisalhamento (fv0)

Os valores médios obtidos para a propriedade resistência ao cisalhamento (fv0) referente ao apoio 0, apoio 1 e apoio 2 estão apresentados na Tabela 18. Nas análises de variância realizadas para o fator altura do dente e altura dos corpos de prova foram constatadas diferenças significativas apenas para o fator altura dos corpos de prova (ANEXO E, Tabela 32, Tabela 33 e Tabela 34). Não houve interação significativa entre os fatores testados para os apoios 0 e 1.

Tabela 18. Teste de médias para resistência ao cisalhamento dos apoios 0,1 e 2 em função do fator altura dos corpos de prova

Altura dos corpos de prova	**Apoio 0 (fv0 -MPa)**
30mm	10,82 a
40mm	10,00 b
50mm	8,64 c
CV (%)	7,59
Altura dos corpos de prova	**Apoio 1 (fv0 – MPa)**
30mm	10,40 a
40mm	9,85 ab
50mm	9,45 b
CV (%)	9,59
Altura dos corpos de prova	**Apoio 2 (fv0 - MPa)**
30mm	14,12 a
40mm	10,95 b
50mm	9,77 c
CV (%)	8,95

Letras minúsculas comparam as médias nas colunas; Teste de Tukeyp<0,05.

Se tratando do apoio 3, nas análises de variância realizadas para o fator altura do dente e altura dos corpos de prova foram constatadas diferenças significativas para ambos os fatores, bem como houve interação entre eles Tabela 19 (Anexo E, Tabela 35).

A análise de variância do desdobramento da interação dos fatores dentro de cada nível encontra-se no ANEXO E, Tabelas 36 e 37. Os resultados do teste de médias Tukey realizados para a variável resistência ao cisalhamento, relativo à interação entre os fatores Altura dos corpos de prova e altura dos dentes encontram-se na Tabela 20.

Tabela 19. Valores médios referente à resistência ao cisalhamento relativo ao apoio 3

Tratamentos	Fvg0
h=30mm; d=10mm	13,72
h=30mm; d=20mm	11,59
h=40mm; d=10mm	11,81
h=40mm; d=20mm	10,46
h=50mm; d=10mm	9,40
h=50mm; d=20mm	10,00
Média geral	11,17
CV %	10,68

Tabela 20. Teste de médias para resistência ao cisalhamento do apoio 3 em função dos fatores altura dos corpos de prova e altura dos dentes

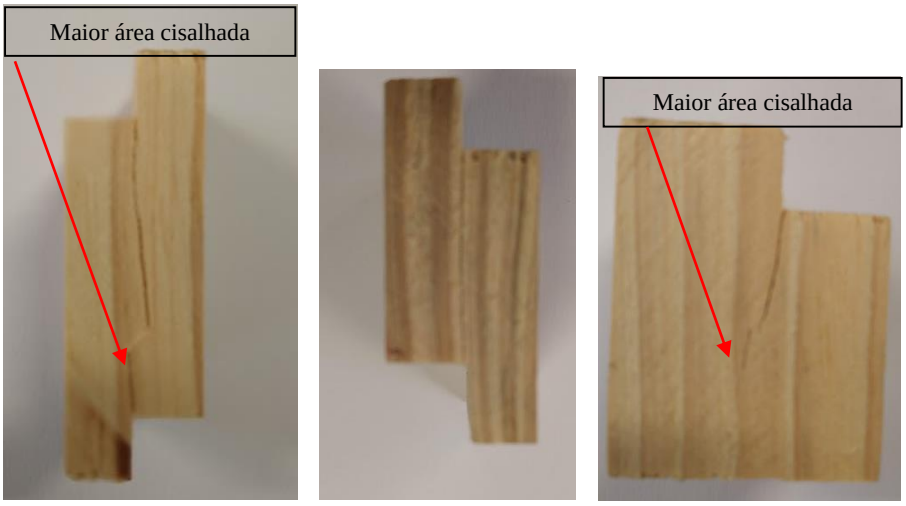
Altura dos corpos de prova	Altura dos dentes (d1=10mm)	Altura dos dentes (d2=20mm)
30mm	13,72 a A	11,59 a B
40mm	11,81 b A	10,46 a A
50mm	9,40 c A	10,00 a A

Letras minúscula comparam médias nas linhas, letras maiúscula comparam médias nas colunas; Teste de Tukey $p<0,05$.

Com relação aos 4 apoios é visível que a resistência ao cisalhamento referente à altura dos corpos de prova decresce da altura 30mm para altura 50mm, tendo a altura 40mm como intermediária.

Percebeu-se que quando a grã é muito acentuada, mesmo se tratando da madeira com baixa densidade aparente, ocorre a compressão para o lado traseiro do corpo de prova. Isso tende a elevar o valor do cisalhamento devido a ocorrência de uma “maior” área cisalhada, gerando assim um falso resultado da resistência (Figura 38 a). Um exemplo de resistência ao cisalhamento real está demonstrado na Figura 38 b.

Os corpos de prova ensaiados conforme a norma NBR 7190 (ABNT,1997), apresentaram valores médios de resistência de 9,86 ± 0,5 MPa e em todos os 6 corpos de prova foram observados que a ruptura foi maior em relação à real área cisalhada. (Figura 38 (c)).



(a) (b) (c)

Figura 38. Exemplo de corpos de prova evidenciando o falso resultado de cisalhamento (a); Corpo de prova com real resultado de cisalhamento (b); corpos de prova conforme a norma NBR 7190 (ABNT,1997)

A qualidade experimental avaliada através do coeficiente de variação CV % mostrou limites de 7,59 a 10,68% para as madeiras maciças (Tabela 18 e Tabela 19). Madeiras coladas tendem a ter uma variabilidade maior. Serrano (2004) concluiu que outros fatores também interferem na capacidade de carga em uma junta colada, dentre elas a energia no momento da fratura, bem como a força de ligação local, espessura, tamanho e forma da junta adesiva.

Corpos de prova com maiores densidades aparentes tendem a obter resultados superiores de resistência ao cisalhamento, independentemente da altura e do apoio dos corpos de prova. Porém, avaliando as amostras individualmente, percebeu-se que o desvio de grã acentuada eliminou o efeito benéfico da densidade, não ocorrendo influência entre eles quando analisado todos os tratamentos (Figura 39).

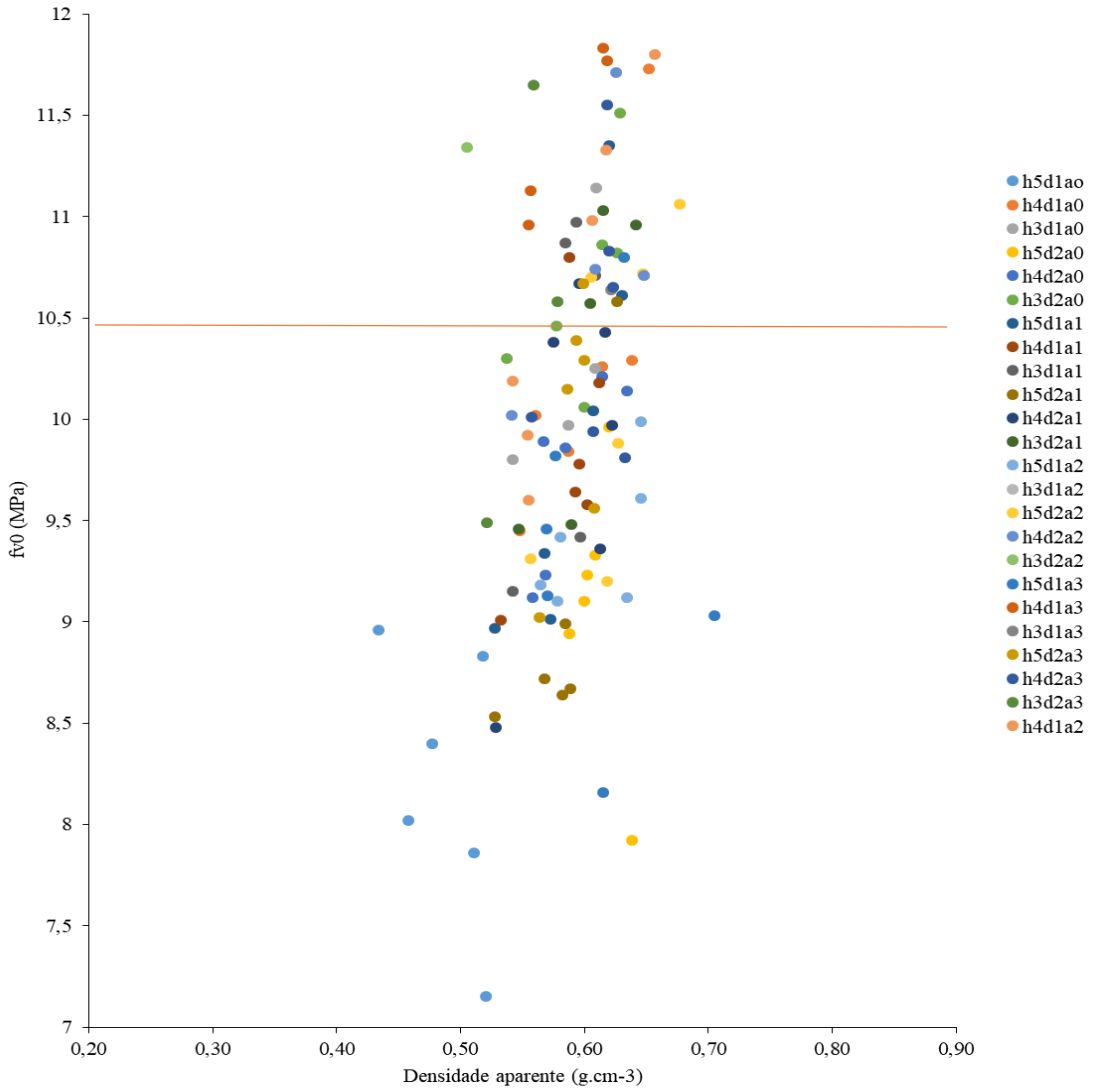


Figura 39. Influência da densidade aparente em relação à resistência ao cisalhamento para todos os tratamentos avaliados.

A distribuição de tensões na ruptura tende a ser mais uniforme à medida que o tamanho do corpo de prova diminui (SERRANO, 2004). Outro fator em utilizar peças menores para a realização dos ensaios são o fato da economia da utilização da madeira e do adesivo em si.

Sendo assim, os corpos de provas que foram escolhidos para a avaliação do poliuretano de mamona produzido a partir de diferentes tipos de óleos e aditivos na colagem das espécies de *P. caribaea*, *C. citriodora* e *E. urophylla* foram fixados na altura do dente em 10mm, altura do corpo de prova em 30mm e apoio 2, em razão dos resultados superiores e "verdadeiros" de resistência ao cisalhamento (fv0).

O apoio 3 não foi escolhido pois a inserção do apoio traseiro não acarretou no aumento da resistência em comparação com o apoio 2.

5.10. Avaliação do poliuretano de mamona produzido a partir de diferentes tipos de óleos e aditivos na colagem das espécies de *P. caribaea, C. citriodora* e *E. urophylla*

Os valores médios de resistência ao cisalhamento referentes às três espécies avaliadas e as 15 formulações encontram-se na Figura 40.

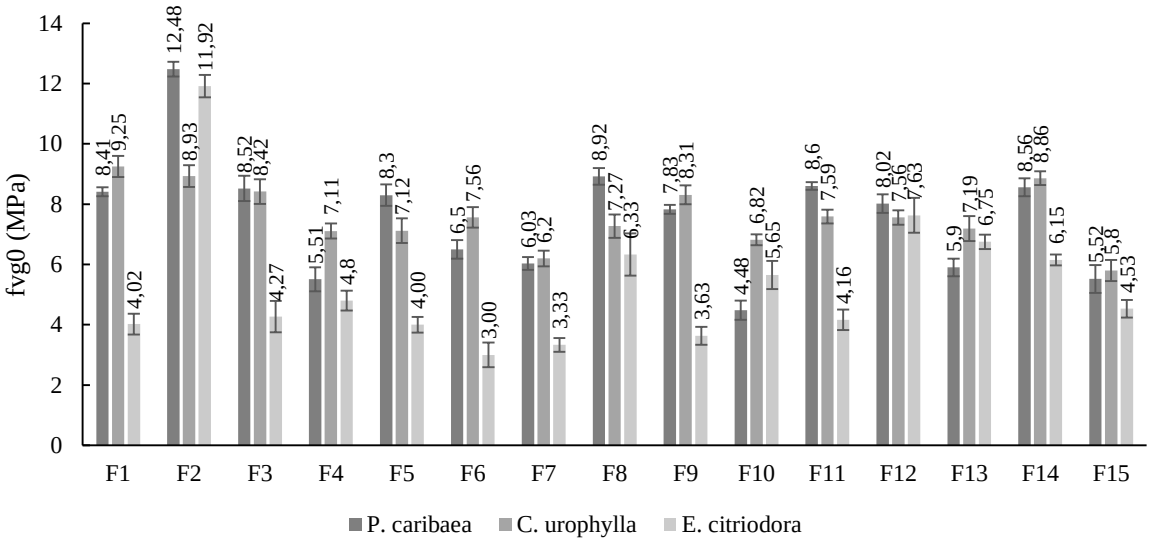


Figura 40. Valores médios de resistência ao cisalhamento referente as 15 formulações e 3 espécies. F1-PU com óleo de mamona comercial; F2-Poliuretano comercial (COM.1); F3-Poliuretano comercial (COM.2); F4-PU com óleo selvagem não centrifugado; F5-PU com óleo selvagem centrifugado; F6-PU com óleo selvagem com 10% de glicerina; F7-PU com óleo selvagem com 10% goma-laca; F8-PU com óleo selvagem com 0,1%fibra; F9-PU com óleo selvagem com 5% da solução A; F10-PU com óleo Guarani não centrifugado; F11-PU com óleo Guarani centrifugado; F12-PU com óleo Guarani com 10% de glicerina; F13-PU com óleo Guarani com 10% goma-laca; F14-PU com óleo Guarani com 0,1%fibra; F15-PU com óleo Guarani com 5% da solução A. Barras de erro indicam o erro padrão da média de cada formulação

Verificou-se na análise de variância efetuada para a resistência ao cisalhamento, (ANEXO F, Tabela 38) que houve diferença estatística para os fatores espécie e formulações, assim como houve interação entre eles.

Os resultados dos testes de média Scott -Knott para o fator espécie encontra-se na Tabela 21 e as médias para o fator formulação encontra-se na Tabela 22.

Tabela 21. Valores médios de cisalhamento entre as espécies

Espécies	fgv0 (MPa)
E. urophylla	7,63 a
P. caribaea	7,54a
C.citriodora	5,34b

Letras minúsculas comparam as médias nas colunas; Teste de Scott-Knott p<0,05.

Tabela 22. Valores médios de cisalhamento entre os aditivos (formulações)

Tratamentos	Fgv0 (MPa)
2- PU comercial (COM1)	11,11 a
14- PU com óleo Guarani com 0,1%fibra	7,86 b
12- PU com óleo Guarani com 10% de glicerina	7,73 b
8- PU com óleo selvagem com 0,1% de fibra	7,51 b
1- PU com óleo comercial	7,24 b
3- PU comercial (COM2)	7,07 c
11- PU com óleo Guarani centrifugado	6,78 c
13- PU com óleo Guarani com 10% goma-laca	6,61 c
9- PU com óleo selvagem com 5% da solução A	6,59 c
5- PU com óleo selvagem centrifugado	6,46 c
4- PU com óleo selvagem não centrifugado	5,80 d
6- PU com óleo selvagem com 10% de glicerina	5,68 d
10- PU com óleo Guarani não centrifugado	5,65 d
15- PU com óleo Guarani com 5% da solução A	5,28 d
7- PU com óleo selvagem com 10% goma-laca	5,15 d

Letras minúsculas comparam as médias nas colunas; Teste de Scott-Knott $p<0,05$.

Com relação às espécies, foi possível observar que P. *caribaea* e *E.urophylla* obtiveram os maiores resultados de resistência dentre todas as formulações em relação a madeira de maior densidade *C. citriodora* (Tabela 22). Madeiras de alta densidade podem ser consideradas de difícil colagem, pois além de apresentarem uma menor penetração do adesivo, também podem ser influenciadas pela maior perda de adesivo através das bordas das peças a serem coladas, o que ocasiona uma linha de cola menos eficaz (BRADY & KAMKE, 1988).

O tratamento 12 (poliuretano com óleo Guarani com 10% de glicerina) foi altamente influenciada pelo fator espécie (84%).

O melhor tratamento de maneira geral foi o poliuretano comercial (COM.1), denominado tratamento 2. Este produto é importado, sendo desenvolvido especialmente para ser utilizado na Europa, onde o gênero coníferas é mais utilizado em razão da sua disponibilidade (AICHER; STAPF, 2014). Já o poliuretano comercial COM.2 (tratamento 3), proveniente do mesmo fornecedor porém desenvolvido para trabalhar com um tempo de prensa reduzido não mostrou-se com qualidade similar ao produto COM.1 (tratamento 2), Tabela 22.

A análise de variância do desdobramento da interação dos fatores dentro de cada nível encontra-se no Anexo F, Tabela 38 e Tabela 39. Os resultados dos testes de médias Scott-Knott realizado para esta variável, relativo entre os fatores espécie e formulações encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23. Teste de médias para a variável cisalhamento entre os fatores formulações e espécies

	Espécies		
Formulações	*P. caribaea*	*E.urophylla*	*C.citriodora*
1- PU com óleo comercial	8,41 b A	9,25 a A	4,02 c B
2- PU comercial (COM.1)	12,48 a A	8,93 a A	11,92 a B
3- PU comercial (COM.2)	8,52 b A	8,42 a A	4,27 c B
4-PU com óleo selvagem não centrifugado	5,51 c A	7,11 b B	4,80 c B
5- PU com óleo selvagem centrifugado	8,28 b AB	7,12 b A	4,00 c B
6- PU com óleo selvagem com 10% de glicerina	6,50 c A	7,56 b A	3,00 c B
7- PU com óleo selvagem com 10% de goma-laca	6,03 c A	6,20 b A	3,25 c B
8- PU com óleo selvagem com 0,1% de fibra	8,82 b A	7,27 b B	6,33 b B
9- PU com óleo selvagem com 5% de solução A	7,83 b A	8,31 a A	3,63 c B
10- PU com óleo Guarani não centrifugado	4,48 c A	6,82 b A	5,65 b A
11- PU com óleo Guarani centrifugado	8,60 b A	7,59 b A	4,16 c B
12- PU com óleo Guarani com 10% de glicerina	8,02 b A	7,56 b A	7,63 b A
13- PU com óleo Guarani com 10% de goma-laca	5,90 c A	7,19 b A	6,75 b A
14- PU com óleo Guarani com 0,1% de fibra	8,56 b A	8,86 a A	6,15 b B
15- PU com óleo Guarani com 5% de solução A	5,52 c A	5,80 b A	4,53 c A

Letras minúsculas comparam médias nas colunas, letras maiúsculas comparam médias nas linhas; Teste de Skott Knott $p<0,05$.

Na espécie *P. caribaea*, os melhores resultados dos poliuretanos produzidos em laboratório ocorreram para os tratamentos 1-PU com óleo comercial, 5 -PU com óleo Guarani centrifugado, 8-PU com óleo selvagem com 0,1% de fibra, seguidos das formulações 11-PU com óleo Guarani centrifugado, 12 - PU com óleo Guarani com 10% de glicerina e 14- PU com óleo Guarani 0,1% de fibra, evidenciando que a presença de aditivos aumentou a resistência para o óleo Guarani e com relação ao óleo selvagem, porém de uma maneira geral a presença de aditivos não influenciou positivamente no aumento da resistência para a espécie (Tabela 23).

Raftery et al., (2008), encontraram valores médios de 8,2 a 8,3MPa quando avaliaram a adesão com poliuretano em madeiras provenientes do mesmo gênero. Já os autores Gonçalves

et al., (2016) avaliaram madeiras de *Pinus* sp. com adesivo à base de resorcinol-formaldeído e concluíram que a resistência ao cisalhamento do estudo foi um pouco superior, com a média de 8,99MPa (Tabela 23).

Para a *E. urophylla*, a variação das médias entre os tratamentos foi menor, para destaque do melhor tratamento sendo o PU com óleo comercial -F1, sendo estatisticamente iguais ao tratamento com os poliuretanos comerciais (F2 – COM.1), (F3- COM.2), ao tratamento com o óleo selvagem e glicerina e KOH (9- PU com óleo selvagem com 5% da solução) e ao tratamento com óleo Guarani com uso de fibras (F14 - PU com óleo Guarani com 0,1% de fibra), acarretaram positivamente o aumento da resistência na inserção de aditivos na formulação. O tratamento com adição de fibras foi eficaz pois segundo Wang et al., (2009) o aumento no número de hidroxilas aumenta a densidade de reticulação, o que acarreta no aumento da resistência do compósito. Esse tratamento também foi responsável por um aumento considerado na viscosidade da formulação que foi influenciado pelo tempo de trabalhabilidade do poliuretano (Tabela 23).

Ao mesmo tempo, Lima et al. (2011) destaca que é importante levar em consideração a qualidade, viscosidade do poliuretano e umidade das peças de madeiras a serem coladas, a fim de evitar falhas do produto final devido à problemas na linha de cola. O PU produzido com óleo selvagem sem centrifugação obteve o pior resultado de resistência ao cisalhamento, comprovando que é necessário a purificação do óleo antes do processo de fabricação do poliuretano produzido com óleo extraído em laboratório.

Para a espécie de *C. citriodora*, os tratamentos 12 -com óleo Guarani com 10% de glicerina, 13- PU com óleo selvagem com 10% goma-laca, 8- PU com óleo selvagem com 0,1% de fibra e 10- PU com óleo Guarani sem centrifugação apresentaram resultados superiores dentre os demais tratamentos, concluindo que houve a influência positiva da inserção de aditivos na composição do poliuretano de mamona, independentemente do tipo do óleo utilizado (Tabela 23).

5.11. Poliuretano de mamona na função de impermeabilizante

5.11.1. Estudo de massa de produto aplicado entre as demãos

De uma maneira geral, a penetração é determinada por parâmetros relacionados à madeira (como diâmetro do lúmen e espécie), pelas propriedades do produto a ser aplicado e sua composição química (tais como estrutura química, massa molar da mistura, viscosidade,

energia superficial, quantidade de produto espalhado, tempo de endurecimento e taxa de cura do produto) e pela umidade do processo (GAVRILOVIĆ-GRMUŠA et al., 2016)

Na espécie de *P. caribaea*, foi possível verificar grande variabilidade de massa aplicada nos 18 formulações, com variabilidade de 10,94 a 105,06%, independentemente do número de camadas (demãos) aplicadas (Tabela 24). Com relação a massa de produto aplicado entre as camadas, as formulações SN2, PUOS2, PUCDF2 obtiveram mais que o dobro de produto aplicado na 2a demão em comparação com a 1a demão, evidenciando alta cobertura dentre as camadas. O impermeabilizante de mamona comercial (IMPCOM2) obteve 39% a mais de massa aplicada em relação à 1a camada, com o mesmo percentual a formulação PUOC2. Quando aplicada a 3a camada de revestimento, houve um ganho de mais 60% na massa de impermeabilizante aplicada para as formulações SN3, IMPCOM3, PUCDF3 e 100% de ganho de massa para o PUOS3. Isso mostra que a 2a camada recebe a quantidade maior de impermeabilizante dentre as demãos.

Com relação à *C. citriodora*, a variabilidade de massa aplicada foi menor (10,47 a 80,32%) (Tabela 24) porém ainda foi considerada alta. As formulações SN2, IMPCOM2, PUOSGLI2 e PUCDF2 também tiveram o mesmo comportamento da outra espécie, resultando também em mais que o dobro de massa aplicado na 2a demão em comparação à 1a demão.

Os fatores que contribuíram com alta variabilidade em relação às massas dos impermeabilizantes à base de mamona tanto produzidos em laboratório quanto o comercial foram:

i) método de aplicação com dificuldade de espalhamento, pois pelo método de pincelamento manual não foi possível ter uniformidade na aplicação, visto que é praticamente impossível garantir a mesma pressão e assim obter a mesma gramatura para todos os corpos de prova;

ii) alta viscosidade dos impermeabilizantes dos poliuretanos de mamona, fazendo com que as camadas fossem mais espessas;

iii) curto tempo de trabalhabilidade: os poliuretanos de mamona possuem baixo tempo de trabalhabilidade. Sendo assim após 2 min., a aplicação dos produtos foram prejudicadas, tendo um aumento progressivo da viscosidade, impedindo a fluidez do produto e alterando a massa aplicada. A formulação produzida à partir de poliuretano de mamona com óleo selvagem centrifugado e 10% de glicerina (PUOGSLI) foi selecionada para este estudo justamente para aumentar o tempo de trabalhabilidade e contribuir com a menor variação do processo de pincelamento.

Problemas relacionados à falta ou excesso de aplicação dos produtos, bem como seu modo de aplicação podem incidir em baixa aderência dos substratos (madeira) e interferência na sua cura, alterando suas propriedades (HUTCHINSON; IGLAUER, 2006).

De maneira geral, fatores como diferenças na anatomia e a própria permeabilidade fazem com que existem diferenças na absorção de massa dos produtos dentre as espécies distintas, ou seja ocasione diferentes mecanismos de penetração entre elas (KAMKE et al., 2007).

Mesmo com alta variabilidade referente à massa aplicada dos impermeabilizantes, pode-se observar que há uma relação crescente em relação à massa adquirida e o número de camadas aplicadas (Figura 41), concluindo que foi possível realizar estudo de absorção de água entre as demãos, bem como uma reta decrescente para a massa de água relativa adquirida dentre o número de demãos.

Tabela 24. Valores médios [1] da quantidade de massa aplicadas nos corpos de prova antes da imersão em água para as duas espécies e 18 formulações avaliadas, coeficiente de variação (%) e o ganho de massa entre as demãos (%)

Formulações	*P. caribaea*			*C. citriodora*		
	Média [1]	**CV (%)**	**%GM**	**Média**	**CV (%)**	**%GM**
SN1	0,16	68,89	-	0,11	61,11	-
SN2	0,69	17,47	334,74	0,25	20,28	122,39
SN3	1,265	28,38	83,78	0,56	80,32	125,50
IMPCOM1	2,68	21,60	-	0,62	32,45	-
IMPCOM2	3,75	19,75	39,91	1,76	72,21	182,84
IMPCOM3	4,10	45,16	9,35	2,51	10,80	42,56
PUOC1	2,41	18,00	-	0,73	53,71	-
PUOC2	3,32	46,03	37,50	1,22	35,83	65,99
PUOC3	5,63	10,94	69,76	3,41	11,28	179,51
PUOS1	0,77	47,63	-	0,92	14,79	-
PUOS2	2,56	25,56	232,03	1,62	27,99	76,77
PUOS3	3,08	102,09	20,27	2,64	14,37	62,83
PUOSGLI1	3,07	17,05	-	0,27	59,24	-
PUOSGLI2	3,46	68,43	12,70	0,79	46,82	191,41
PUOSGLI3	4,05	105,06	17,05	1,65	20,21	107,79
PUCDF1	1,28	17,05	-	0,64	57,83	-
PUCDF2	2,84	31,53	121,30	1,93	15,51	201,30
PUCDF3	3,72	21,62	31,04	3,29	10,47	70,35

[1] n=6, Seladora nitrocelulose com 1, 2 e 3 demãos (SN1, SN2 e SN3), Impermeabilizante de óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3), Poliuretano de mamona com óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (PUOC1, PUOC2 e PUOC3); Poliuretano de mamona com óleo selvagem com 1,2 e3 demãos (PUOS1, PUOS2, PUOS3); Poliuretano de mamona com em óleo selvagem centrifugado e glicerina com 1,2 e3 demãos (PUOSGLI1, PUOSGLI2, PUOSGLI3); Poliuretano de mamona com dosagem similar à dosagem do fornecedor de impermeabilizante com 1,2 e3 demãos (PUCDF1, PUCDF2, PUCDF3), %GM: % de ganho de massa entre as demãos.

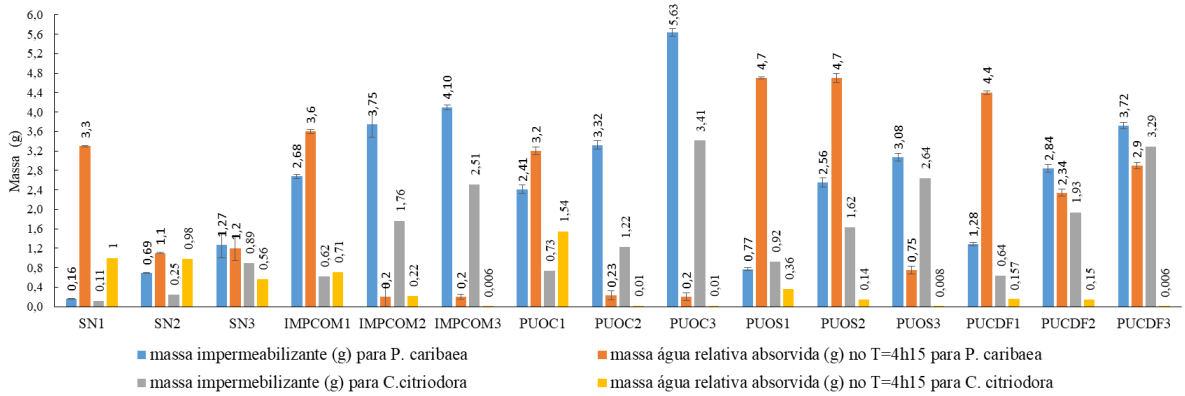


Figura 41. Massa de impermeabilizante antes da imersão em água e massa de água adquirida no instante T=4h15 nos corpos de prova, segundo o tratamento para as duas espécies avaliadas. Barras de erro indicam o erro padrão da média de cada formulação. As massas de água adquiridas no instante T=4h15 foram multiplicadas por 10.

5.11.2. Tempo de pegajosidade "tack"

Após determinada a massa para cada corpos de prova, após 7 dias os corpos de provas foram avaliados pelo teste de pegajosidade.

O impermeabilizante para madeiras seladora nitrocelulose (SN) apresentou cura total das três camadas avaliadas (SN1, SN2 e SN3) e para ambas as espécies em 7 dias (Tabela 25). A cura completa do produto se encerra em 24 h devido a sua composição e diluição ser a base de solventes (SAYERLACK, 2018).

Segundo Kajtna e Sebenik (2009), a pegajosidade (tack) do adesivo depende da massa molar e da quantidade de massa solúvel do adesivo, onde ambos fatores influenciam a área interfacial e molhabilidade entre o adesivo e o substrato.

Com relação ao impermeabilizante de mamona comercial para madeiras (PUCOM1), na espécie *P. Caribaea* foi possível observar que à medida que ocorre um aumento no número de camadas aplicadas do produto, ocorre a diminuição da sua cura, decrescendo a frequência para 67, 17 e 0%, indicando que quanto maior o número de camadas aplicadas, mais difícil a cura entre as demãos. O fornecedor indica que a partir de 4 horas já é possível realizar a reaplicação do produto, porém isso não foi constatado. O produto PUOSGLI, apresentou frequência de 100% nas três camadas aplicadas para o *P.caribaea.* Pode-se concluir que os poliuretanos preparados em laboratório preparados na função de impermeabilizante para madeira PUOC, PUOS, PUOSGLI PUOCDF possuem características semelhantes quando comparados ao impermeabilizante de mamona comercial (PUCOM) com relação ao tempo de cura entre aplicações do produto.

Para a espécie *C. citriodora*, apesar da formulação PUCDF possuir menor razão molar (0,9) e consequente menor proporção de óleo de mamona em sua composição, comparada ao PUOS onde a razão molar é de 1,8, não trouxe resultados positivos em relação ao seu tempo de cura, obtendo a frequência inferior quando comparado ao PUOS, nas três camadas das duas espécies. A formulação PUOSGLI apresentou a total cura após a aplicação de somente uma camada de poliuretano. A dificuldade da cura entre as camadas está relacionada justamente pela madeira possuir maior densidade, ou seja a menor porosidade e o aumento de extrativos que influenciam a molhabilidade da superfície da madeira e suas características de fluxo e penetração do produto (FOREST PRODUCTS SOCIETY, 2010).

O impermeabilizante para madeiras seladora nitrocelulose (SN) apresentou os melhores resultados com relação ao tempo de secagem entre as demãos para as duas espécies estudadas, porém essa característica não está relacionada à eficiência do produto quando submetido ao teste de absorção de água.

Tabela 25. Frequência de cura pelo teste de pegajozidade pelos 6 impermeabilizantes avaliados

Formulações	*P. caribaea*	*C. citriodora*
	Frequência (%)	
SN1	100	100
SN2	100	100
SN3	100	100
IMPCOM1	67	0
IMPCOM2	17	0
IMPCOM3	0	0
PUOC1	100	0
PUOC2	0	0
PUOC3	0	0
PUOS1	100	100
PUOS2	67	67
PUOS3	67	67
PUOSGLI1	100	100
PUOSGLI2	100	34
PUOSGLI3	100	0
PUCDF1	100	34
PUCDF2	0	17
PUCDF3	0	17

Seladora nitrocelulose com 1, 2 e 3 demãos (SN1, SN2 e SN3), Impermeabilizante de óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3), Poliuretano de mamona com óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (PUOC1, PUOC2 e PUOC3); Poliuretano de mamona com óleo selvagem com 1,2 e3 demãos (PUOS1, PUOS2, PUOS3); Poliuretano de mamona com em óleo selvagem centrifugado e glicerina com 1,2 e3 demãos (PUOSGLI1, PUOSGLI2, PUOSGLI3); Poliuretano de mamona com dosagem similar à dosagem do fornecedor de impermeabilizante com 1,2 e3 demãos (PUCDF1, PUCDF2, PUCDF3).

5.11.3. Estudo da absorção de água entre as demãos

Com relação ao teor de massa de água absorvida para a espécie de *C. Citriodora* dos 5 primeiros instantes de medição, é possível observar a eficácia das 15 formulações em relação à testemunha (T), onde no instante 4h 45 já apresentava mais de 300% a mais de massa absorvida em relação a formulação SN1 (Figura 42). Dentre os corpos de prova impermeabilizados, a formulação SN1 apresentou os maiores teores de massa absorvida, independente do instante avaliado. As formulações com somente uma cada de aplicação (SN1, PUOC1, PUOCDF1)

também apresentaram maiores resultados de absorção, sendo que no instante 4h 45 a massa absorvida das 3 formulações foram em média 1,60%. A partir da segunda camada de aplicação, todos as formulações obtiveram um ganho de massa inferior à 0,80% com índices de até 0,22% para o IMPCOM 2 e 0,36 para o PUOS2 no instante (T5=4h45min) (Figura 42).

A partir do tempo de imersão de 28h45min, pode-se notar uma tendência das formulações aplicadas com duas e três demãos: IMPCOM2, IMPCOM3, PUOC2, PUOC3, PUOS2, PUOCDF2, PUCDF3 apresentarem menores índices de absorção, em relação as demais formulações, dentre elas todos os impermeabilizantes a base de mamona com apenas 1 camada (IMPCOM1, PUOC1, PUOS1, PUCDF1) e também a seladora nitrocelose para as três demãos (SN1, SN2 e SN3) (Figura 43).

Na figura 44 tem-se os últimos instantes de imersão, avaliando o último período (T16=268h45min) a testemunha obteve o maior ganho de massa de água absorvida (30%), seguida da seladora nitrocelulose, onde o ganho de massa foi de 20,28, 16,59 e 11,90% para 1, 2 e 3 demãos respectivamente. Os impermeabilizantes de óleo de mamona com 1 demão (IMPCOM1, PUOC1, PUOCS1, PUCDF1), absorveram a mesma massa de agua quando comparados com a formulação SN2. Apesar dos tempos utilizados neste ensaio serem superestimados, ficou comprovada a eficiência dos impermeabilizantes a base de mamona preparados em laboratório PUOC, PUOS e PUCDF com resultados de absorção de massa de água com duas demãos de 5,05, 5,43 e 2,47%, já o impermeabilizante de mamona comercial (IMPCOM) apresentou o resultado de 6,03% com a mesma quantidade de camadas aplicadas de produto (figura 44).

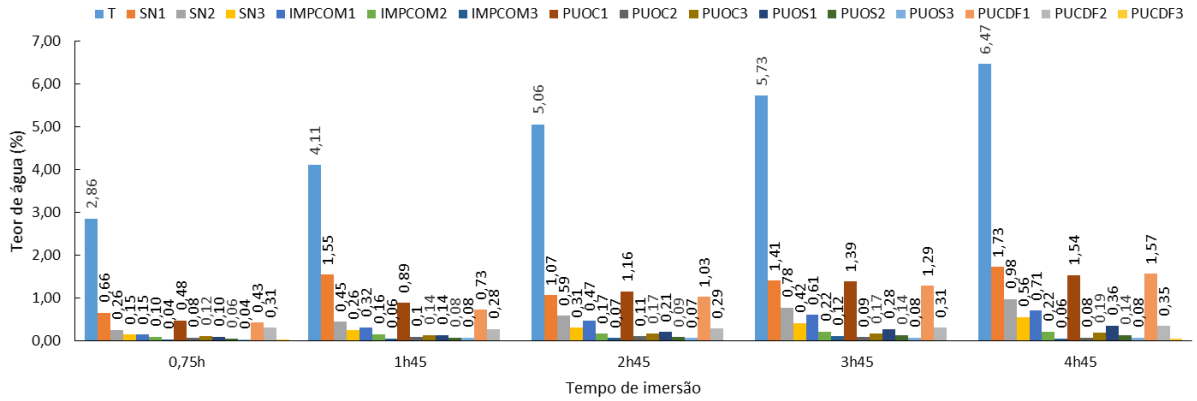


Figura 42. Comportamento dos impermeabilizantes em função dos tempos de imersão em água: T1=0,75h, T2=1h45in, T3=3h45min, T4=3h45min, T5=4h45min para *C.citriodora*. Formulações: Testemunha (T); Seladora nitrocelulose com 1, 2 e 3 demãos (SN1, SN2 e SN3), Impermeabilizante de óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3), Poliuretano de mamona com óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (PUOC1, PUOC2 e PUOC3); Poliuretano de mamona com óleo selvagem com 1,2 e3 demãos (PUOS1, PUOS2, PUOS3); Poliuretano de mamona com dosagem similar à dosagem do fornecedor de impermeabilizante com 1,2 e3 demãos (PUOCDF1, PUOCDF2, PUOCDF3).

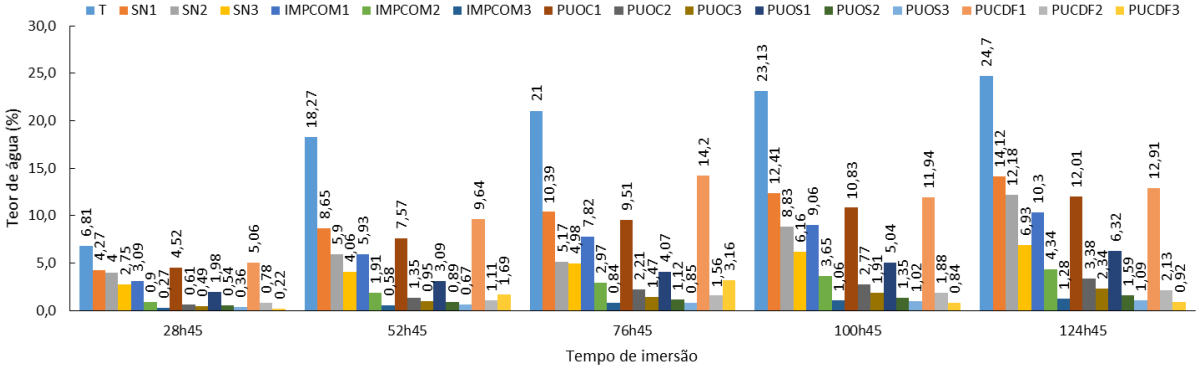


Figura 43. Comportamento dos impermeabilizantes em função dos tempos de imersão em água: T6=28h45min, T7=52h45in, T8=76h45min, T9=100h45min, T10=124h45min para *C.citriodora*. Formulações: Testemunha (T); Seladora nitrocelulose com 1, 2 e 3 demãos (SN1, SN2 e SN3), Impermeabilizante de óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3), Poliuretano de mamona com óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (PUOC1, PUOC2 e PUOC3); Poliuretano de mamona com óleo selvagem com 1,2 e3 demãos (PUOS1, PUOS2, PUOS3); Poliuretano de mamona com dosagem similar à dosagem do fornecedor de impermeabilizante com 1,2 e3 demãos (PUOCDF1, PUOCDF2, PUOCDF3).

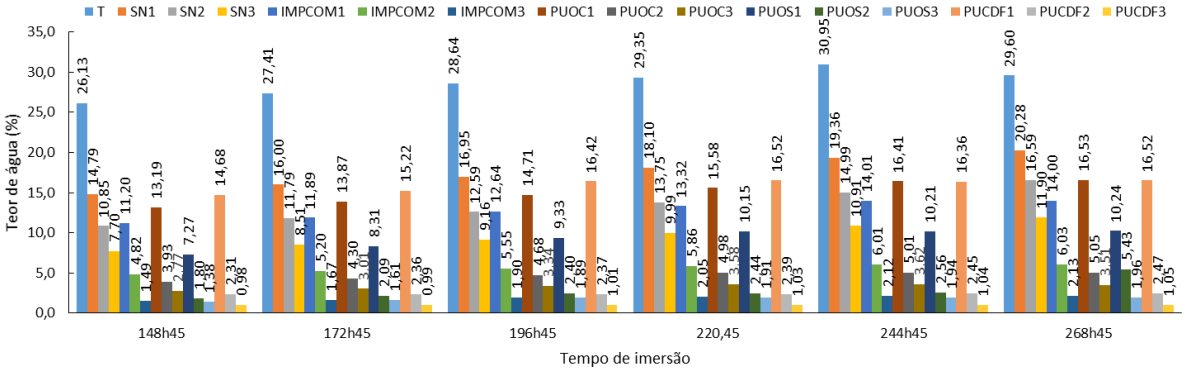


Figura 44. Comportamento dos impermeabilizantes em função dos tempos de imersão em água: T11=148h45min, T12=172h45in, T13=196h45min, T14=220h45min, T15=244h45min, T16=268h45min para *C.citriodora*. Formulações: Testemunha (T); Seladora nitrocelulose com 1, 2 e 3 demãos (SN1, SN2 e SN3), Impermeabilizante de óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3), Poliuretano de mamona com óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (PUOC1, PUOC2 e PUOC3); Poliuretano de mamona com óleo selvagem com 1,2 e3 demãos (PUOS1, PUOS2, PUOS3); Poliuretano de mamona com dosagem similar à dosagem do fornecedor de impermeabilizante com 1,2 e3 demãos (PUOCDF1, PUOCDF2, PUOCDF3).

Na madeira conífera *P. caribaea*, os valores de absorção de massa de água foram superiores nos primeiros instantes para todas as formulações avaliadas em relação à outra espécie (Figura 45). No instante T5=4h45min de imersão, a testemunha já apresentava 26% a mais de massa absorvida em relação ao segundo colocado (PUOS1).

No mesmo instante T5, as formulações com duas demãos IMPCOM2 e PUOC2 apresentaram a menor massa de água absorvida (2,31 e 2,35%) respectivamente, demonstrando que é necessário no mínimo a aplicação de duas camadas, independente do produto avaliado. A tendência da diminuição da massa de água absorvida em relação ao número de camadas aplicadas não foi observada para as formulações SN2, SN3, IMPCOM2, IMPCOM3.

A partir do instante T6=28h45min (Figura 46), a diferença de massa entre a testemunha (T) e os impermeabilizantes tendem a diminuir, em uma taxa de 3 a 5% para os impermeabilizantes de mamona (IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3) e 2 a 5% para as formulações à base de seladora nitrocelulose (SN1, SN2 e SN3), comprometendo a eficácia dos produtos. Com a finalização do teste no instante T17 (Figura 47), foi possível observar que as formulações aplicadas com uma demão SN1, IMPCOM1, PUOS1, PUODF1) não foram eficazes, obtendo a massa de água absorvida semelhante à testemunha (T). O impermeabilizante produzido em laboratório à base de mamona com óleo comercial PUOC2 obteve o melhor comportamento dentre os produtos testados com duas camadas de revestimento, mesmo no último instante de ensaio o produto absorveu apenas 14, 34% de massa de água, superando até mesmo o impermeabilizante de mamona comercial IMPCOM2, que apresentou a massa absorvida de 24,36% na mesma exposição.

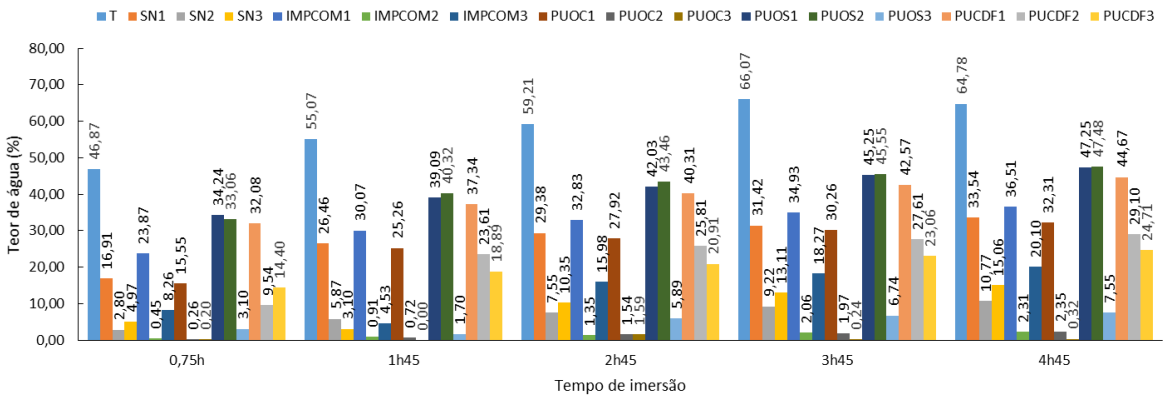


Figura 45. Comportamento dos impermeabilizantes em função dos tempos de imersão em água: T1=0,75h, T2=1h45in, T3=3h45min, T4=3h45min, T5=4h45min para *P.caribaea*. Formulações: Testemunha (T); Seladora nitrocelulose com 1, 2 e 3 demãos (SN1, SN2 e SN3), Impermeabilizante de óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3), Poliuretano de mamona com óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (PUOC1, PUOC2 e PUOC3); Poliuretano de mamona com óleo selvagem com 1,2 e3 demãos (PUOS1, PUOS2, PUOS3); Poliuretano de mamona com dosagem similar à dosagem do fornecedor de impermeabilizante com 1,2 e3 demãos (PUOCDF1, PUOCDF2, PUOCDF3).

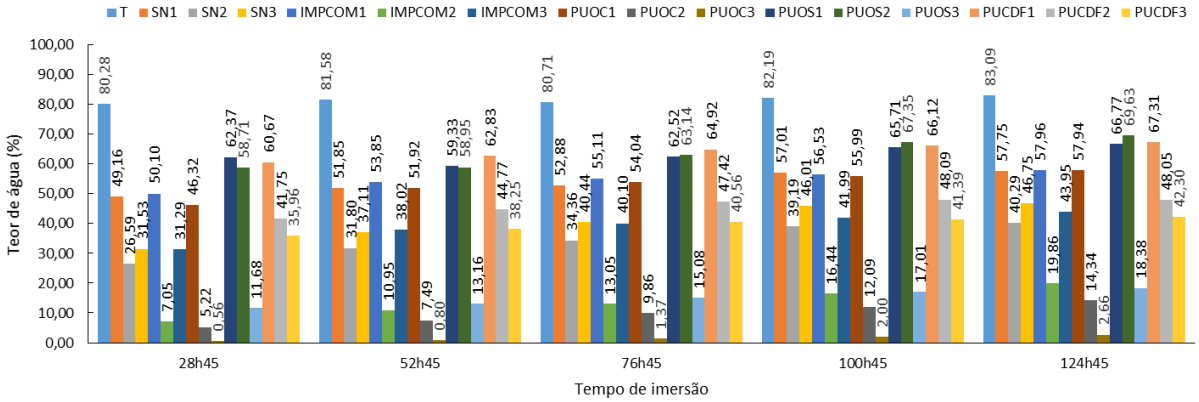


Figura 46. Comportamento dos impermeabilizantes em função dos tempos de imersão em água: T6=28h45min, T7=52h45in, T8=76h45min, T9=100h45min, T10=124h45min para *P.caribaea*. Formulações: Testemunha (T); Seladora nitrocelulose com 1, 2 e 3 demãos (SN1, SN2 e SN3), Impermeabilizante de óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3), Poliuretano de mamona com óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (PUOC1, PUOC2 e PUOC3); Poliuretano de mamona com óleo selvagem com 1,2 e3 demãos (PUOS1, PUOS2, PUOS3); Poliuretano de mamona com dosagem similar à dosagem do fornecedor de impermeabilizante com 1,2 e3 demãos (PUOCDF1, PUOCDF2, PUOCDF3).

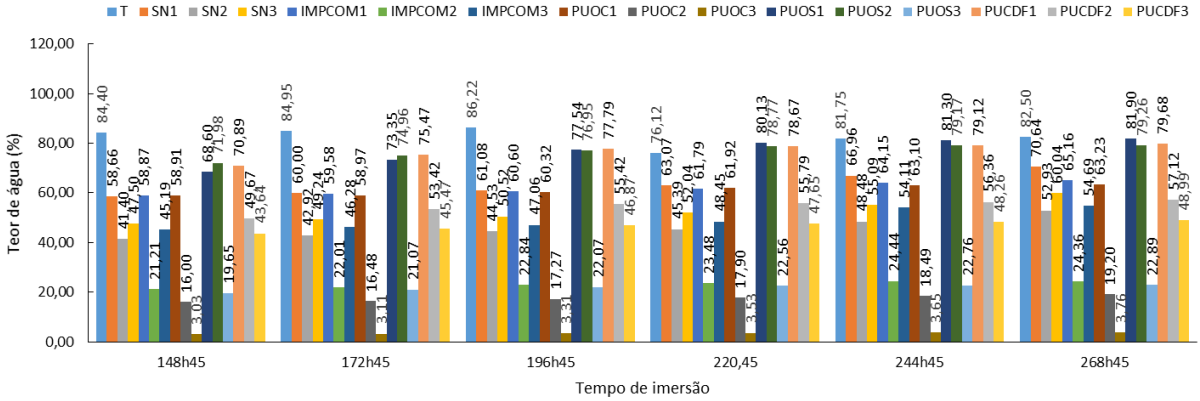


Figura 47. Comportamento dos impermeabilizantes em função dos tempos de imersão em água: T11=148h45min, T12=172h45in, T13=196h45min, T14=220h45min, T15=244h45min, T16=268h45min para *P.caribaea*. Formulações: Testemunha (T); Seladora nitrocelulose com 1, 2 e 3 demãos (SN1, SN2 e SN3), Impermeabilizante de óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (IMPCOM1, IMPCOM2, IMPCOM3), Poliuretano de mamona com óleo de mamona comercial com 1,2 e3 demãos (PUOC1, PUOC2 e PUOC3); Poliuretano de mamona com óleo selvagem com 1,2 e3 demãos (PUOS1, PUOS2, PUOS3); Poliuretano de mamona com dosagem similar à dosagem do fornecedor de impermeabilizante com 1,2 e3 demãos (PUOCDF1, PUOCDF2, PUOCDF3).

Através da análise estatística dos dados, foi possível observar os valores médios de taxa de absorção de água relativa geral para as espécies de *P. caribaea*, de acordo com a Tabela 27.

Análise de variância efetuada para a taxa de absorção de água relativa (ANEXO H, Tabela 44), foram observadas diferenças significativas para os fatores formulações e para os fatores tempo de absorção. Não houve interação entre os fatores testados para a espécie de *P. caribaea*.

Tabela 26. Valores médios de taxa de absorção de água relativa (%) geral para todos os tratamentos do *P.caribaea*

Tratamentos	***P. caribaea***
Testemunha (T)	74,12 a
PUOS1	61,75 b
PUOS2	61,55 b
PUCDF1	61,20 b
SN1	49,17 c
PUOC1	47,74 c
IMPCOM1	46,67 c
PUCDF2	42,46 cd
PUCDF3	36,16 de
SN2	35,18 de
IMPCOM2	34,86 de
SN3	30,25 e
PUOS3	14,46 f
IMPCOM3	13,30 f
PUOC2	10,03 fg
PUOC3	2,09 g

Letras minúsculas comparam as médias nas colunas; Teste de Tukey p<0,05.

Observou-se na Tabela 26 a eficácia de todos os impermeabilizantes em comparação à Testemunha (T), com ganho de 16,7% do resultado considerado menos eficaz de todos os tratamentos (PUOS1) para esta espécie. Os tratamentos com óleo de mamona comercial com 3 demãos (PUOC3), 2 demãos (PUOC2), tratamento contendo óleo selvagem (PUOS3) e o impermeabilizante comercial (IMPCOM3) não diferiram estatisticamente, podendo destacar o PUOC2 que obteve a taxa de absorção de água de apenas 0,0075g/h.

Os valores médios de taxa de absorção de água relativa geral para as espécies de *C. citriodora* encontra-se na Tabela 27.

Para a espécie de *C. citriodora*, na análise de variância efetuada para a mesma variável (ANEXO H, Tabela 45), também foram observadas diferenças significativas para os fatores formulações e para os fatores tempo de absorção, porém neste caso houve interação entre os fatores testados.

Tabela 27. Valores médios de taxa de absorção de água relativa (%) geral para todos os tratamentos do *C.citriodora*

Tratamentos	***C. citriodora***
Testemunha (T)	17,88 a
SN1	9,54 b
PUCDF1	9,20 bc
PUOC1	8,24 cd
SN2	7,00 de
IMPCOM1	6,76 e
SN3	4,85 f
PUOS1	4,45 f
IMPCOM2	2,55 g
PUOC2	2,24 gh
PUOC3	1,61 ghi
PUCDF2	1,43 ghi
PUOS2	1,14 hi
IMPCOM3	0,91 i
PUOS3	0,86 i
PUCDF3	0,84 i

Letras minúsculas comparam as médias nas colunas; Teste de Tukey $p<0,05$.

Observou-se na Tabela 27 a eficácia de todos os impermeabilizantes em comparação à Testemunha (T), com ganho de 47% do resultado considerado menos eficaz de todos os tratamentos (SN1) para esta espécie. Foi possível obter poliuretano na função de impermeabilizante de mamona produzido em escala laboratorial com sementes selvagens e diferentes razões molares (PUOCS=1,8) e (PUCDF=0,9), dependendo da disponibilidade.

Foi observado para ambas as espécie que quanto maior o número de camadas aplicadas do impermeabilizante, menor a absorção de água. No caso da espécie C. citriodora (Tabela 27), é recomendado no máximo 2 camadas de aplicação de impermeabilizantes de mamona pois isso contribuirá com a cura entre as demãos.

O tratamento referente ao impermeabilizante à base de mamona selvagem e com 10% de glicerina PUOGSLI foi reprovado no teste de absorção de água para as duas espécies. Com apenas 48 h de ensaio houve alteração em seu aspecto, apresentando descascamento e clareamento de todos dos corpos de prova submersos na água, independentemente da

quantidade de camadas de produto aplicado (Figura 48 e ; Figura 49 e). Este resultado foi devido a glicerina apresentar componentes insaturáveis causados pela eliminação da água, sendo assim facilmente degradada (PFISTER; XIA; LAROCK, 2011).

Com relação às características visuais dos demais impermeabilizantes após a finalização do testes de imersão de água, os produtos à base de mamona preparados em laboratório (Figura 48 c, Figura 48 d e Figura 48 f), não apresentaram variações de aspecto e tonalidade, obtendo as mesmas características pós imersão quando comparado ao impermeabilizante de mamona comercial em madeiras de *P.caribaea* (Figura 48 b).

A seladora nitrocelulose apresentou a tonalidade mais clara dentre as formulações, visualmente foi possível observar que não houve variação da tonalidade nem entre as camadas aplicadas quanto à tonalidade da testemunha (T) (Figura 48 a).

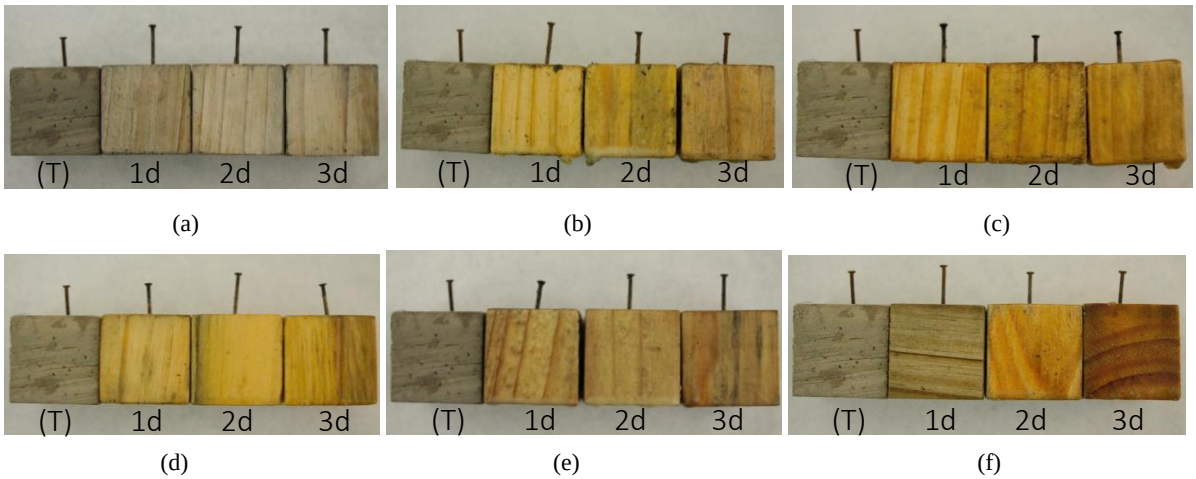
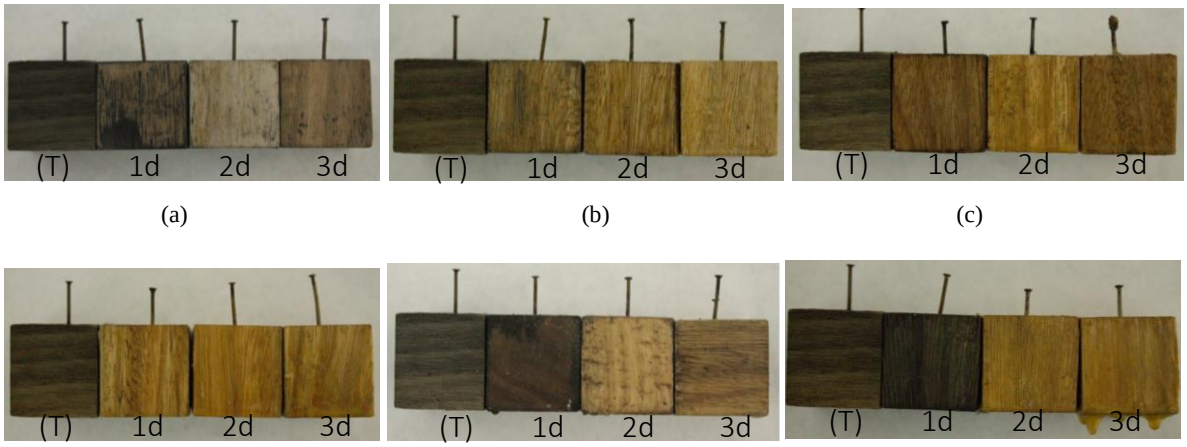


Figura 48. Corpos de prova de P. caribaea pós imersão de água, com a testemunha (T) e as três demãos (1d, 2d e 3 d) T1-SN-Seladora nitrocellulose (a); T2-IMPCOM-impermeabilizante de mamona comercial (b); T3-PUOC-Poliuretano com óleo de mamona comercial (c); T4PUOS-Poliuretano com óleo de mamona selvagem (d); T5-PUOSGLI-Poliuretano com 10% de glicerina em óleo de mamona selvagem (e); T6-PUOCDF-Poliuretano com óleo de mamona comercial com mesma dosagem do impermeabilizante de mamona comercial (f).

Em madeiras de *C. citriodora*, foi possível observar uma maior diferença de tonalidade em relação à testemunha (T) em todas as formulações, destacando a seladora nitrocelulose que, como na outra espécie, apresentou a tonalidade mais clara dentre as formulações (Figura 49 a).

De maneira geral, os poliuretanos na função de impermeabilizantes preparados em laboratório T3-PUOC-Poliuretano com óleo de mamona comercial (Figura 49 c); T4-PUOS-Poliuretano com óleo de mamona selvagem (Figura 49 d); T6-PUOCDF-Poliuretano com óleo de mamona comercial com mesma dosagem do impermeabilizante de mamona comercial (Figura 49 f) apresentaram as mesmas tonalidades quando comparados ao impermeabilizante de mamona comercial (T2 IMPCOM) (Figura 49 b).



(a) (b) (c)

(d) (e) (f)

Figura 49. Corpos de prova de C. citriodora pós imersão de água, com a testemunha (T) e as três demãos (1d, 2d e 3 d) T1-SN-Seladora nitrocelulose (a); T2-IMPCOM-impermeabilizante de mamona comercial (b); T3-PUOC-Poliuretano com óleo de mamona comercial (c); T4-PUOS-Poliuretano com óleo de mamona selvagem (d); T5-PUOSGLI-Poliuretano com 10% de glicerina em óleo de mamona selvagem (e); T6-PUOCDF-Poliuretano com óleo de mamona comercial com mesma dosagem do impermeabilizante de mamona comercial (f).

6. CONCLUSÕES

Foi possível discriminar morfologicamente as plantas, racemos e sementes de mamona de variedades desconhecidas (selvagens), observando-se que não há grandes variações entre mamoneira. A variedade conhecida como Guarani (melhorada geneticamente) apresentou sementes de tamanhos e volumes maiores do que as sementes selvagens. O teor de óleo previsto nas sementes, através da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN), foi praticamente o mesmo tanto para a variedade Guarani quanto para o grupo de variedades selvagens. Os rendimentos tecnológicos em óleo foram, respectivamente, de 34,06 e 33,36%, no mesmo processo de extração mecânica a frio. O rendimento médio em número de sementes por racemo (NSR) foi até 237% superior aos valores observados em outras pesquisas. Isso comprova uma ótima produtividade das mamoneiras de ocorrência natural no município de Piracicaba.

A temperatura estipulada para a secagem das sementes de mamona Guarani e selvagem foi de 103±2°C. O Óleo proveniente de sementes selvagens apresentou um alto índice de acidez em comparação com óleo comercial, porém, a composição de seus ácidos, determinados através de análise cromatrográfica, não foi diferente e, assim, foi aprovado como matéria-prima para produção de poliuretano.

O tempo mínimo de prensagem para máxima resistência mecânica das juntas coladas com o poliuretano produzido em escala laboratorial (PU), na razão molar de 1,8, foi de no mínimo 48 horas.

A gramatura de poliuretano otimizada para o *P. caribaea* foi de 200g.m^{-2} para aplicação em apenas uma face da junta quando composta por duas peças de madeira. A qualidade da superfície, produzida por uma plaina de duas faces, no ato da colagem, em adição à anterior feita 15 dias antes, não melhorou a resistência da junta colada com o PU. Há, portanto, uma maior flexibilidade de tempo para estocagem das madeiras antes do processo de colagem das peças.

As dimensões do corpo de prova ideais para a realização do ensaio de resistência ao cisalhamento foram de 10mm para a altura do dente superior , 30mm para a altura e 10mm para a altura do proposto dente de apoio inferior. Nessas condições não é necessário o apoio traseiro especificado na norma brasiliera de ensaios mecânicos de madeira.

O poliuretano produzido no laboratório piloto a partir de óleos de sementes selvagens extraídos no mesmo laboratório não possibilitou juntas coladas de resistência ao cisalhamento superior às das juntas coladas produzidas com o melhor poliuretano comercial, importado, (12,48MPa), para a madeira de *P. caribaea*. Não houve beneficios de aditivos na composição do adesivo poliuretano.

Os melhores adesivos foram produzidos com óleos centrifugados, avaliados pela resistência ao cisalhamento das juntas coladas, de 8,28MPa para o PU de óleo selvagem e 8,60MPa para o PU de óleo Guarani. Esses valores foram considerados como estatisticamente iguais à resistência ao cisalhamento de 8,41 MPa obtida com o PU sintetizado com o óleo comecial. Para a espécie *E. urophylla*, o poliuretano com óleo comercial sem aditivos apresentou resistência ao cisalhamento de 9,25MPa, considerado estatisticamnete igual ao poliuretano comercial importado que possibilitou a resitência ao cisalhamento de 8,93MPa. Neste caso houve benefício de aditivos na composição do adesivo. O PU com óleo selvagem e 5% de um aditivo composto, de glicerina, KOH e goma-laca, possibilitoiu a obtenção da resistência ao cisalhamento de 8,31MPa. Outra adição benéfica foi a de 0,1% de fibras de celulose no óleo Guarani, que possibilitou a obtenção da resistência ao cisalhamento de 8,86MPa. Os PU´s produzidos com sementes selvagens ou Guarani mostraram resultados interessantes, com perda de 14% na resitência quando sintetizados sem aditivos. Podem ser considerados aptos para a produção de poliuretano frente à alta complexidade do processo de aquisição, armazenamento e preparo de certos aditivos. Já para a espécie de *C. citriodora*, a colagem foi prejudicada pelas características da madeira da espécie. Com a adição de aditivos específicos, como de 0,1% de fibra curta na formulação, a resistência ao cisalhamento para essa espécie foi de 7,63 MPa para os óleos extraídos no laboratório.

Os poliuretanos sintetizados com óleo comercial e de sementes selvagens, na razão molar de 0,9, testado como impemeabilizante para as madeiras de *P. caribaea* e *C.citriodora* apresentaram alta capacidade de impermebialização e foram melhores do que dois impermeabilizantes comerciais utilizados como referência. A taxa de absorção de água pela madeira de Pinus foi de apenas 0,0075 g de água/hora em imerção total, contra a taxa de absorção de 0,0485 ocorrida na madeira tratada com impermeabilizante comercial. Para o *C. citriodora*, a taxa de absorção foi de 0,0032 g de água/hora na madeira tratada com o PU de óleo comercial e selvagem, equivalente ao impermeabilizante comercial.

De uma maneira geral pode-se concluir é possível produzir poliuretano à base de óleo de mamona com metodologia pouco sofisticada, desde a extração de óleo provenientes de sementes selvagens coletadas nos entornos da região à produção do poliuretano sustentável, de grande potencial nas colagens e impermeabilizações de madeiras de *P. caribaea*, *E. urophylla* e *C. citriodora*.

REFERÊNCIAS

ABBADI, A.; LECKBAND, G. Rapeseed breeding for oil content, quality, and sustainability. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 113, n. 10, p. 1198–1206, Oct. 2011.

ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 15, n. 3, p. 247–254, May 2002.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, **Anuário estatístico de 2018**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>. Acesso em: 01 abr.2019.

AICHER, S.; STAPF, G. Glulam from European White Oak: Finger Joint Influence on Bending Size Effect. In: **Materials and Joints in Timber Structures**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014. p. 641–656.

ANJANI, K. Extra-early maturing germplasm for utilization in castor improvement. **Industrial Crops and Products**, v. 31, n. 1, p. 139–144, Jan. 2010.

ASID, K. et al. **Jumat-Fatty Acid Composition.** v. 39, n. 5, p. 761–764, 2010.

ASSOCAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7190**: projetos de estruturas de madeira. Rio de Janeiro, 1997. 107 p.

AZEVEDO D.M.P.; BELTRÃO N.E.M. **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: Embrapa Informações Tecnológicas, 2007. 506 p.

BAEK, S.H.; KIM, B.K. Synthesis of polyacrylamide/polyurethane hydrogels by latex IPN and AB crosslinked polymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, n. 1/3, p. 191–198, June 2003.

BANZATTO, N.V.; CANECCHIO FILHO, V.; SAVY FILHO, A. **Guarani:** novo cultivar de mamoneira. Campinas: IAC, 1977. 7 p. (Circular do Instituto Agronômico, 66).

BEHR, A.; GOMES, J.P. The refinement of renewable resources: New important derivatives of fatty acids and glycerol. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 112, n. 1, p. 31–50, 2010.

BELTRÃO, N.E.M.; AZEVEDO, D.M.P. Fitologia. In: AZEVEDO, D.M.P.; BELTRÃO, N.E.M. (Ed.). **O agronegócio da mamona no Brasil.** 2. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2007. p. 116-137.

BIANCHE, J.J. et al. Cisalhamento na linha de cola de *Eucalyptus* sp. colado com diferentes adesivos e diferentes gramaturas. **Floresta e Ambiente**, v. 24, n. 0, ago. 2017.

BIERMANN et al. New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 39, n. 13, p. 2206–2224, July 2000.

BOOTLE, K.R. **Wood in Australia:** types, properties and uses. 2nd ed. Sydney: McGraw-Hill, 2005.

BOSE, P.K.; SANKARANARAYAN, Y. **Chemistry of lac.** Bihar-India: Indian Lac Research Institute, 1963.

BRADY, D.E; KAMKE, F.A. Effect of hot-pressing parameters on resin penetration. **Forest Products Journal,** v. 38 p. 63-68, Nov./Dec.1988.

CALIL NETO, C. **Madeira laminada colada (MLC): controle de qualidade em combinações espécie-adesivo-tratamento preservativo**. Dissertação (Mestrado. Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

CERCHIARI, A.M.F. **Aprimoramento do poliuretano a base de óleo de mamona na manufatura de Madeira Laminada Colada (MLC) de *Cupressus lusitânica, Corymbia maculata* e *Hevea brasiliensis*.** 2013. 105 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

CERCHIARI, A.M.F.; GAVA, M.; GARCIA, J.N. Evaluation of products for wood waterproofing. **Cerne**, v. 16, p. 1–8, 2010. Suplemento.

CHANDLER, J.G.; BRANDON, R.L.; FRIHART, C.R. **Examination of adhesive penetration in modified wood using fluorescence microscopy.** ASCSpring 2005 Convention and Exposition: Columbus, 2005. [Bethesda, Md.: Adhesive and Sealant Council, 2005. 10 p. Disponível em: <https://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf2005/fpl_2005_chandler001.pdf>. Acesso em: 10 mar. 2019.

CHUNG, Y.C.; CHOI, J.H.; CHUN, B.C. Shape-memory effects of polyurethane copolymer cross-linked by dextrin. **Journal of Materials Science**, v. 43, n. 18, p. 6366–6373, 2008.

CONSTANTINO, A.F. et al. Determination of physicochemical properties of biodiesel and blends using low-field NMR and multivariate calibration. **Fuel**, v. 237, p. 745–752, Feb. 2019.

DESMODUR. Covestro Solution Center 2019. Disponível em: <https://solutions.covestro.com/en/brands/desmodur>. Acesso em: 10 jan. 2019.

DIETSCH, P.; TANNERT, T. Assessing the integrity of glued-laminated timber elements. **Construction and Building Materials**, v. 101, p. 1259–1270, Dec. 2015.

ELKINGTON, J. **Sustentabilidade:** canibais com garfo e faca. Mbooks, 2011.

THE ESSENCIAL CHEMICAL INDUSTRY. **Polyurethanes**. 2017. Disponível em: <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyurethane.html>. Acesso em: 10 dez. 2017.

FANAN, S. et al. Influência da colheita e do armazenamento na qualidade fisiológica de sementes de mamona. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 31, n. 1, p. 150–159, 2009.

FERREIRA, A.T.B.; TOMAZELLO FILHO, M. Caracterização dos anéis de crescimento de árvores de *Pinus caribaea* var. *hondurensis* Barr. et Golf. Por densitometria de raiox X. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 37, n. 83, p. 287-298, set. 2009.

FERREIRA, D.F. Sisvar: a guide for its bootstrap procedures in multiple comparisons. **Ciênc. agrotec**., v. 38, n. 2, p. 109-112, 2014. Disponível em: ISSN 1413-7054. http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542014000200001.

FOGLIA, T.A.; JONES, K.C.; SONNET, P.E. Selectivity of lipases: isolation of fatty acids from castor, coriander, and meadowfoam oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 102, n. 10, p. 612–617, Oct. 2000.

FOREST PRODUCTS LABORATORY. **Wood handbook:** wood as an engineering material: general technical report FPL-GTR-190. Madison: USDA, 2010. 508 p.

FREITAS, C.A.S. de et al. Comportamento de cultivares de mamona em níveis de irrigação por gotejamento em Pentecoste, CE. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 10, p. 1059–1066, out. 2010.

FRIHART, R.C.; HUNT, C.G. **Wood handbook:** wood as an engineering material. Madison: USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, 2010. 508 p.

GALVAO, A.P.M.; JANKOWSKY, I.P. **Secagem racional da madeira**. São Paulo: Nobel, 1985. 111 p.

GARCIA, R.A. et al. Colorimetria de madeiras dos gêneros Eucalyptus e Corymbia e sua correlação com a densidade. **CERNE**, v. 20, n. 4, p. 509–517, dez. 2014.

GAVRILOVIĆ-GRMUŠA, I. et al. Influence of pressure on the radial and tangential penetration of adhesive resin into poplar wood and on the shear strength of adhesive joints. **BioResources**, v. 11, n. 1, Jan. 2016.

GELOSA, D. et al. **Chromatographic reactors:** esterification of glycerol with acetic acid using acidic polymeric resins. 2003.

GOMES, B. et al. Monitoring electrochemical reactions in situ with low field nmr: a mini-review. **Applied Sciences**, v. 9, n. 3, p. 498, Feb. 2019.

GONÇALVES, F. et al. Avaliação da resistência ao cisalhamento da madeira de Pinus sp. coladas em temperatura ambiente. **Revista Ciência da Madeira (Brazilian Journal of Wood Science)**, v. 7, n. 1, maio 2016.

GRIFFITH, A.A. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 221, n. 582–593, p. 163–198, Jan. 1921.

GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. (Ed.). **The lipid handbook**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2007.

HANUMANTHARAO, C.; RAOOF, M.A.; LAVANYA, C. Study on segregation patterns and linkages between morphological characters and wilt resistance in castor (*Ricinus communis L.*). **Journal of Oilseeds Research**, v. 22, n. 1, p. 114-118, 2005.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. Rapid preparation of fatty acid methyl esters. **Laboratory Practice**, v. 22, n. 6, p. 475-494, 1973.

HUTCHINSON, A.R.; IGLAUER, S. Adhesion of construction sealants to polymer foam backer rod used in building construction. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 26, n. 7, p. 555–566, Oct. 2006.

INSTITUTO BRASILEIRO DE ÁRVORES. **Relatório Anual da IBÁ 2018 ano base 2017**. São Paulo, 2017.

JOWAT ADESIVOS. **Adesivos especiais para madeira laminada colada.** Deltmond, 2019. Disponível em: <https://www.jowat.com/technical-data-sheets/686.60/TD68660_Englisch.PDF>. Acesso em: 01 dez. 2018.

_____. **Indústria madeireira.** Deltmond, 2019. Disponível em: <https://www.jowat.com/pt-BR/aplicacoes/industria-madeireira>. Acesso em: 10 jan. 2019.

KAJTNA, J.; SEBENIK, U. Microsphere pressure sensitive adhesives: acrylic polymer/montmorillonite clay nanocomposite materials. **International Journal of adhesion &Adhesives**, v. 29, n. 5, p. 543-550, 2009.

KAMKE, F.A. et al. **Adhesive penetration in wood:** a review. Disponível em: <https://pdfs.semanticscholar.org/579d/c9b7688d145108bf9c52a999e9736e0644d6.pdf?_ga=2.23277683.873537262.1563722502-3290074.1563109147>. Acesso em: 21 jul. 2019.

KHAN, A. et al. A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. **International Nano Letters**, v. 6, n. 1, p. 21–26, Mar. 2016.

KINLOCH, A.J. **Adhesion and adhesives:** science and technology. Chapman and Hall, 1987. 460 p.

KOEPPEN. **Koeppen-climatology maps 2006**. Disponível em: <http://www.fao.org/nr/climpag/globgrids/KC_classification_en.asp>. Acesso em: 11 nov. 2018.

LAAKSO, I.; HILTUNEN, R.; SEPPÄNEN-LAAKSO, T. Analysis of fatty acids by gas chromatography, and its relevance to research on health and nutrition. **Analytica Chimica Acta**, v. 465, n. 1/2, p. 39–62, 2002.

LAHR, F.A. et al. Physical-mechanical characterization of *Eucalyptus urophylla* wood. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 5, p. 900–906, 2017.

LIMA, E.; ABDALLA, D.S. High-performance liquid chromatography of fatty acids in biological samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 465, n. 1-2, p. 81–91, Aug. 2002.

LIMA, N.N. et al. Influência da gramatura na resistência da linha de cola aos esforços de cisalhamento em painéis compensados de *Copaifera duckei* Dawyer e *Eperua oleifera* Duck. **Acta Amazônica**. v. 41, n. 1, p. 83-90, 2011.

LOPES, C.S.D.; NOLASCO, A.M.; TOMAZELLO FILHO, M.; DIAS, C.T.S.; PANSINI, A. Estudo da massa específica e da variação dimensional da madeira de três espécies de eucalipto para a indústria moveleira. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v. 21, p. 315-322, 2011.

LORENZI, H.; SOUZA, H.M.; TORRES, M.A.V.; BACHER, L.B. **Árvores exóticas no Brasil:** madeiras, ornamentais e aromáticas. Nova Odessa: Instituto Plantarum, 2003. 368 p.

LU, W. et al. Study on flexural behaviour of glulam beams reinforced by Near Surface Mounted (NSM) CFRP laminates. **Construction and Building Materials**, v. 91, p. 23–31, Aug. 2015.

_____. et al. Behavior of glulam columns reinforced by near-surface-mounted cfrp laminates under eccentric compression loading. **Journal of Structural Engineering**, v. 142, n. 11, p. 04016109, Nov. 2016.

MAJKA, J. et al. Dimensional stability and hygroscopic properties of PEG treated irregularly degraded waterlogged Scots pine wood. **Journal of Cultural Heritage**, v. 31, p. 133–140, May 2018.

MARRA, A.A. **Technology of wood bonding:** principles in practice. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. p. 76–80.

MARTINEZ, I. et al. Destructive and non-destructive analytical techniques for authentication and composition analyses of foodstuffs. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, n. 12, p. 489–498, Dec. 2003.

MILANI, M. **Descritores de mamona utilizados pela Embrapa Algodão.** Campina Grande: Embrapa Algodão, 2008. (Documentos, 192). Disponível em: <https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/Descritores+de+mamona+utilizados+pela+embrapa+algodao_000h4tvry6m02wx7ha0awymty2vut27z.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2018.

MORA, A.; GARICA, C. **A cultura do eucalipto no Brasil.** São Paulo: Sociedade Brasileira de Silvicultura, 2000. 114 p.

MORETTO, E.; FETT, L. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998. 150 p.

MOSQUERA, J.D. et al. Physicochemical characteristics of seeds from wild and cultivated castor bean plants (*Ricinus communis* L.). **Ingeniería e Investigación**, v. 38, n. 1, p. 24–30, Jan. 2018.

MOURA, V.P.G.; DVORAK, W.S. Provenance and family variation of *Pinus caribaea* var. hondurensis from Guatemala and Honduras, grown in Brazil, Colombia and Venezuela. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 2, p. 225–234, fev. 2001.

NASCIMENTO, A.M. do et al. **Comportamento de ligações adesivas em madeiras de**

reflorestamento. 2002. Disponível em: <http://s3.amazonaws.com/host-article-assets/floram/588e21fde710ab87018b45db/fulltext.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2019.

OLIVEIRA, I.J. de; ZANOTTO, M.D. Eficiência da seleção recorrente para redução da estatura de plantas em mamoneira (*Ricinus communis* L.). **Ciência e Agrotecnologia**, v. 32, n. 4, p. 1107–1112, ago. 2008.

PAES, J.B. et al. Rendimento e características físicas dos óleos de nim (*Azadirachta indica*) e mamona (*Ricinus communis*). **Floresta e Ambiente**, v. 22, n. 1, p. 134–139, mar. 2015.

PARRA-SERRANO, L.J. **Resistência e elasticidade da madeira e de juntas coladas de *Eucalyptus grandis* W. Hill. ex-Maiden e seus impactos na mecânica de vigas laminadas coladas.** 2013. 100 p. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

PERDOMO, F.A. et al. Physicochemical characterization of seven Mexican *Ricinus communis* L. seeds & oil contents. **Biomass and Bioenergy**, v. 48, p. 17–24, Jan. 2013.

PETRAUSKI, S.M.F.C. **Desenvolvimento e teste de pórticos treliçados feitos de laminado colado com madeiras de *Eucalyptus citriodora* e *Eucalyptus grandis***. 1999. 129 p. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1999.

PFISTER, D.P.; XIA, Y.; LAROCK, R.C. Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes. **ChemSusChem**, v. 4, n. 6, p. 703–717, June 2011.

PLUMPTRE, R.A. *Pinus caribaea*, v. 2: wood properties. **Tropical Forestry Papers**, Oxford, n. 17, p. 1-148, 1984.

POLYMER PROPERTIES DATABASE. **Addiction reactions of isocyanates**. 2019. Disponível em: <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Urethanes.html> Acesso em: 05 mar. 2019.

POUBEL, D.S. et al. Efeito da termorretificação nas propriedades físicas e químicas da madeira de Pinus caribaea. **Cerne**, v. 19, n. 3, p. 391–398, set. 2013.

PUTHLI, M.S.; RATHOD, V.K.; PANDIT, A.B. Enzymatic hydrolysis of castor oil: process intensification studies. **Biochemical Engineering Journal**, v. 31, n. 1, p. 31–41, Aug. 2006.

RAFTERY, G.; HARTE, A.; RODD, P. Qualification of wood adhesives for structural softwood glulam with large juvenile wood content. **Journal of the Institute of Wood Science**, v. 18, n. 1, p. 24–34, 2008.

ROCHA, G. da et al. **Determination of biodiesel content in diesel fuel by time-domain nuclear magnetic resonance (td-nmr) spectroscopy.** 2017.

ROJAS-BARROS, P. et al. Isolation of a natural mutant in castor with high oleic/low ricinoleic acid content in the oil. **Crop Science**, v. 44, n. 1, p. 76–80, 2004.

ROOS, A; CRETON.C. **Styrenic block copolymer as hot melt PSA´s:** rol of molecular architecture on properties. Proceedings of Euradh, 2004.

SAVY FILHO, A.; AMORIM, E.P.; RAMOS, N.P.; MARTINS, A.L.M.; CAVICHIOLI, J.C. Novas cultivares IAC-2028: nova cultivar de mamona. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 42, n. 3, p. 449-452, 2007.

SAYERLACK. **Ficha técnica do produto.** Cajamar, 2018. Disponível em: <https://www.sayerlack.com.br//storage/products/June2019/PDCjK08FdRSQyJVe9dVW.pdf >. Acesso em: 08 dez. 2018.

SCANAVACA, L.; JOSÉ, J.; GARCIA, N. **Potencial de melhoramento genético em *Eucalyptus urophylla* procedente da Ilha Flores.** 2005. Disponível em: <https://www.ipef.br/publicacoes/scientia/nr64/cap02.pdf>. Acesso em: 11 jul. 2019.

SERRANO, E. A numerical study of the shear-strength-predicting capabilities of test specimens for wood-adhesive bonds. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, 2004.

SEVERINO, L.S.; MENDES, B.S.S.; LIMA, G.S. Seed coat specific weight and endosperm composition define the oil content of castor seed. **Industrial Crops and Products**, v. 75, p. 14–19, 2015.

SHIMOYAMA, V.R.S.; BARRICHELLO, L.E.G. Influência de características anatômicas e químicas sobre a densidade básica da madeira de *Eucalyptus* spp. In: CONGRESSO ANUAL DE CELULOSE E PAPEL, 24., 1991, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1991. p. 178-183.

SILVA, A.R. da et al. Characterization and performance of castor bean lineages and parents at the UFRB germplasm bank. **PLOS One**, v. 14, n. 1, p. e0209335, Jan. 2019.

SILVA, J.C.; OLIVEIRA, J.T.S. Avaliação das propriedades higroscópicas da madeira de *Eucalyptus saligna* Smith. em diferentes condições de umidade relativa do ar. **Revista Árvore** , Viçosa, v.27, n.2, p. 233-239, 2003

SILVA, M.C. et al. Composites of rigid polyurethane foam and cellulose fiber residue. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 6, 2010.

SILVA, S.A. **Estudo do comportamento reológico dos adesivos hot melt PSA e sua relação com a composição e as propriedades adesivas.** 2008. 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

SILVA, S.D.A. e. **A cultura da mamona na região de clima temperado:** informações preliminares. Brasília: EMBRAPA, 2005. 33 p.(Documentos, 149).

SOUZA, A.S.; TÁVORA, F.J.A.F.; PITOMBEIRA, J.B.; BEZERRA, F.M.L. Épocas de plantio e manejo da irrigação para a mamoneira. I. Componentes de produção. **Revista Ciência Agronômica**, v. 38, n. 4, p. 414-421, 2007.

SOUZA, M.O.A. de; CASTRO SILVA, J. de; EVANGELISTA, W.V. Aplicação de acabamentos superficiais em madeira de *Eucalyptus camaldulensis* Dehnh. e *Eucalyptus urophylla* S.T. Blake visando ao uso na indústria moveleira. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, n. 92, p. 403–409, 2011.

STAPE, J.L. et al. **Relationships between nursery practices and field performance for Eucalyptus plantations in Brazil:** a historical overview and its increasing importance new forests. Disponível em: https://link.springer.com/content/pdf/10.1023%2FA%3A1012271616115.pdf>. Acesso em: 30 jun. 2019.

STAPE, J.L.; GONÇALVES, J.L.M; GONÇALVES, A.N. Relationships between nursery practices and field performance for Eucalyptus plantations in Brazil. **New Forests,** v. 22, p. 19-41, 2001.

STOECKEL, F.; KONNERTH, J.; GINDL-ALTMUTTER, W. Mechanical properties of adhesives for bonding wood: a review. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 45, p. 32–41, 2013.

VEIGEL, S. et al. Cellulose nanofibrils as filler for adhesives: effect on specific fracture energy of solid wood-adhesive bonds. **Cellulose**, v. 18, n. 5, p. 1227-1237, 2011.

WANG, C. et al. Thermal and mechanical properties of cast polyurethane resin based on soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, n. 3, p. 1122–1127, 2009.

WU, X. et al. The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 77, n. 5, p. 561–563, 2000.

ANEXOS

ANEXO A

Tabela 28. Análise de variância dos tratamentos para a variável peso de 100 sementes

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Variedade	1	0,134480	0,134480	238,722	0.0000 *
Erro	18	0,010140	0,000563		
Total corrigido	19	0,144620			
CV (%)	10,64				
Média Geral	0,223				
N° de observações	20				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; * representa a significância à 5%.

ANEXO B

Tabela 29. Análise de variância dos tratamentos para a variável resistência ao cisalhamento (fvg0) para os tratamentos "Tempo de prensagem"

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Tempo de prensa	6	96.936974	16.156162	29.505	0.0000*
Erro	35	19.165294	0.547580		
Total corrigido	41	116.102268			
CV (%)	11,28				
Média Geral	6,56				
N° de observações	42				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: * representa a significância à 5%.

ANEXO C

Tabela 30. Análise de variância dos tratamentos para a variável resistência ao cisalhamento (fgv0) para temperatura e variedades de sementes

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Variedade	1	0,174462	0,172	0,172	0,6805 ^{ns}
Temperatura	1	0,122101	0,122102	0,120	0,7312 ^{ns}
Erro	36	0,000123	0,000123	0,000	0,9913 ^{ns}
Total corrigido	39	36,661490	1,018375		
CV (%)	11.5 8				
Média Geral	8,71				
N° de observações	40				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns} representa a ausência de significância à 5%.

ANEXO D

Tabela 31. Análise de variância dos tratamentos para a variável resistência ao cisalhamento (fvg0) dentre os fatores gramatura e tipo de plaina

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Plaina	1	3.186603	3.186603	1.353	0.2481^{ns}
Gramatura	2	134.339830	67.169915	28.517	0.0000^{*}
Plaina x Gramatura	2	12.505846	6.252923	2.655	0.0762^{ns}
Erro	84	197.855402	2.355421		
Total corrigido	89	347.887680			
CV (%)	21,89				
Média Geral	7,01				
N° de observações	90				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns} e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

ANEXO E

Tabela 32. Análise de variância dos tratamentos para a variável resistência ao cisalhamento (fvg0) dentre os fatores altura do dente e altura do corpo de prova para o apoio 0

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Altura do Dente	1	0.202500	0.202500	0.004	0.9523^{ns}
Altura do corpo de prova	2	2912.48166	1456.24083	26.213	0.000*
Altura D x Altura cp	2	341.045000	170.522500	3.070	0.0613^{ns}
Erro	30	1666.59833	55.553278		
Total corrigido	35	4920.32750			
CV (%)	7,59				
Média Geral	9,23				
N° de observações	36				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns} e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

Tabela 33. Análise de variância dos tratamentos para a variável resistência ao cisalhamento (fvg0) dentre os fatores altura do dente e altura do corpo de prova para o apoio 1

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Altura do Dente	1	35.204444	35.204444	0.384	0.5401^{ns}
Altura do corpo de prova	2	882.202222	441.101111	4.813	0.0154 *
Altura D x Altura cp	2	205.842222	102.921111	1.123	0.3386^{ns}
Erro	30	2749.47666	91.649222		
Total corrigido	35	3872.72555			
CV (%)	9,59				
Média Geral	9,98				
N° de observações	36				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns} e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

Tabela 34. Análise de variância dos tratamentos para a variável resistência ao cisalhamento (fvg0) dentre os fatores altura do dente e altura do corpo de prova para o apoio 2

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Altura do Dente	1	3.484444	3.484444	0,032	0,8588^{ns}
Altura do corpo de prova	2	12055.66166	6027.8308	55.688	0.0000*
Altura D x Altura cp	2	802.750556	401.375278	3.708	0.0364*
Erro	30	3247.30333	108.243444		
Total corrigido	35	16109.20000			
CV (%)	8,95				
Média Geral	11.63				
N° de observações	36				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns} e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

Tabela 35. Análise de variância dos tratamentos para a variável resistência ao cisalhamento (fvg0) dentre os fatores altura do dente e altura do corpo de prova para o apoio 3

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Altura do Dente	1	838.102500	838.102500	5.885	0,0215*
Altura do corpo de prova	2	5225.111667	2612.55583	18.345	0.0000*
Altura D x Altura cp	2	1206.515000	603.257500	4.236	0.0240*
Erro	30	4272.278333	142.409278		
Total corrigido	35	11542.00750			
CV (%)	10.68				
Média Geral	11,17				
N° de observações	36				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; * representa a significância à 5%.

Tabela 36. Análise de variância do desdobramento do fator altura do dente dentro do fator altura dos corpos de prova referente ao apoio 3

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Altura Dente /1	2	1363.200833	1363.200833	9.572	0.0042*
Altura Dente /2	2	568.563333	568.563333	3.992	0.0548ns
Altura Dente /3	2	112.853333	112.853333	0.792	0.3804ns
Erro	30	4272.278333	142.409278		

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ns e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

Tabela 37. Análise de variância do desdobramento do fator altura dos corpos de prova dentro do fator altura dos dentes referente ao apoio 3

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Altura Corpo de prova /1	2	5638.723333	2819.361667	19.798	0.0000*
Altura Corpo de prova /2	2	792.903333	396.451667	2.784	0.0778ns
Erro	30	4272.278333	142.409278		

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ns e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

ANEXO F

Tabela 38. Análise de variância dos tratamentos para a variável resistência ao cisalhamento (fvg0)

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Espécie	2	503.129883	251.564941	55.056	0.0000*
Formulações	14	903.296512	64.521179	14.121	0.0000*
Esp. x Form.	28	502.655480	17.951981	3.929	0.0000*
Erro	405				
Total corrigido	449				
CV (%)	31.26	3756.373677			
Média Geral	6.8353				
N° de observações	450				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: * representa a significância à 5%.

Tabela 39. Análise de variância do desdobramento do fator espécie dentro de formulações

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Espécie /1	2	154.445287	77.222643	16.900	0.0000*
Espécie /2	2	72.636167	36.318083	7.948	0.0004*
Espécie /3	2	117.681047	58.840523	12.877	0.0000*
Espécie /4	2	27.936747	13.968373	3.057	0.0481*
Espécie /5	2	98.009174	49.004587	10.725	0.0000*
Espécie /6	2	113.810281	56.905141	12.454	0.0000*
Espécie /7	2	55.447380	27.723690	6.067	0.0025*
Espécie /8	2	34.456320	17.228160	3.770	0.0239*
Espécie /9	2	132.373687	66.186843	14.485	0.0000*
Espécie /10	2	27.683127	13.841563	3.029	0.0494*
Espécie /11	2	108.482127	54.241063	11.871	0.0000*
Espécie /12	2	1.245020	0.622510	0.136	0.8727ns
Espécie /13	2	8.686507	4.343253	0.951	0.3874ns
Espécie /14	2	44.024287	22.012143	4.817	0.0086*
Espécie/15	2	8.868207	4.434103	0.970	0.3798ns
Erro	405	1850.550377	4.569260		

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ns e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

Tabela 40. Análise de variância do desdobramento do fator formulações dentro de espécie

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Formulações/1	14	547.293772	39.092412	8.556	0.0000*
Formulações /2	14	138.413091	9.886649	2.164	0.0085*
Formulações/3	14	720.245129	51.446081	11.259	0.0000*
Erro	405	1850.550377	4.569260		

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; * representa a significância à 5%.

ANEXO G

Tabela 41. Análise de variância das melhores formulações, sendo eles 1,2,3,5,8,9,11,12,13 e 14, também sem a espécie *C. citriodora* para a variável resistência ao cisalhamento (fgv0)

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Espécie	1	12.572104	12.572104	3.270	0.0722^{ns}
Formulações	9	202.629231	22.514359	5.856	0.0000*
Esp. x Form.	9	90.468247	10.052027	2.614	0.0073*
Erro	180	692.094616	3.844970		
Total corrigido	199	997.764198			
CV (%)	23,62				
Média Geral	8.30				
N° de observações	200				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns} e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

Tabela 42. Análise do desdobramento do fator espécie dentro das formulações

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Espécie /1	1	3.553245	3.553245	0.924	0.3377^{ns}
Espécie /2	1	62.835125	62.835125	16.342	0.0001*
Espécie /3	1	0.053045	0.053045	0.014	0.9066^{ns}
Espécie /5	1	6.732641	6.732641	1.751	0.1874^{ns}
Espécie /8	1	13.711680	13.711680	3.566	0.0606^{ns}
Espécie /9	1	1.156805	1.156805	0.301	0.5840^{ns}
Espécie /11	1	5.070245	5.070245	1.319	0.2524^{ns}
Espécie /12	1	1.076480	1.076480	0.280	0.5974^{ns}
Espécie /13	1	8.398080	8.398080	2.184	0.1412^{ns}
Espécie /14	1	0.453005	0.453005	0.118	0.7318^{ns}
Erro	180	692.094616	3.844970		

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns} e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

Tabela 43. Análise de variância do desdobramento do fator formulação dentro de espécie

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Formulação/1	9	235.489017	26.165446	6.805	0.0000*
Formulação/2	9	57.608461	6.400940	1.665	0.1005^{ns}
Erro	180	692.094616	3.844970		

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ^{ns} e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

ANEXO H

Tabela 44. Análise de variância dos tratamentos: tempo de imersão e formulações do impermeabilizantes referentes à espécie de *P caribaea*

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Formulações	15	56.939934	3.7959995	109.2	0,0001*
Tempo de imersão	15	22.532799	1.5021866	43.21	0,0001*
Form.x Tempo	224	4.80351525	0.02144426	1.000	0.6200ns
Erro	1230	42.7573986	0.003476		
Total corrigido	1484	127.430578			
CV (%)	49,58				
Média Geral	3.76				
N° de observações	1485				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; ns e * representam a ausência de significância e significância à 5%.

Tabela 45. Análise de variância dos tratamentos: tempo de imersão e formulações do impermeabilizantes referentes à espécie de *C. citriodora*

Fator de Variação	GL	SQ	QM	FC	PR>Fc
Formulações	15	2.163400	0.14422687	236.98	0.0001*
Tempo de imersão	14	1.657254	0.11837529	194.51	0.0001*
Form.x Tempo	210	0.929045	0,00442403	7.27	0.0001*
Erro	1155	0.702926	0.00060859		
Total corrigido	1394	5.300096			
CV (%)	54,18				
Média Geral	0.45				
N° de observações	1395				

GL: graus de liberdade; Fc: F calculado; CV: coeficiente de variação; * representa a significância à 5%.