

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Pró-reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Centro de Desenvolvimento Tecnológico
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação de Mestrado

**ADESIVOS DE POLIURETANO PARA A MADEIRA BASEADOS EM UMA
MISTURA SIMPLES DE ÓLEO DE MAMONA E GLICERINA LOIRA**

Tábata Larissa Corrêa Peres

Pelotas, 2024

Tábata Larissa Corrêa Peres

**ADESIVOS DE POLIURETANO PARA A MADEIRA BASEADOS EM UMA
MISTURA SIMPLES DE ÓLEO DE MAMONA E GLICERINA LOIRA**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Rafael de Avila Delucis

Coorientador: Prof. Dr. Mahbube Subhani

Pelotas, 2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

P434a Peres, Tábata Larissa Corrêa

Adesivos de poliuretano para a madeira baseados em uma mistura simples de óleo de mamona e glicerina loira [recurso eletrônico] / Tábata Larissa Corrêa Peres ; Rafael de Avila Delucis, orientador ; Mahbube Subhani, coorientador. — Pelotas, 2024.

58 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Adesivo para madeira. 2. Adesão madeira-madeira. 3. Produtos de adesão e colagem. 4. Painéis de madeira. 5. Óleos vegetais. I. Delucis, Rafael de Avila, orient. II. Subhani, Mahbube, coorient. III. Título.

CDD 620.11063

Tábata Larissa Corrêa Peres

Adesivos de poliuretano para a madeira baseados em uma mistura simples de óleo de mamona e glicerina loira

Dissertação aprovada, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 08/03/2024

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rafael de Avila Delucis (Orientador)

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Mahbube Subhani (Coorientador)

Doutor em Filosofia de Ensaio Não destrutivo pela Universidade de Tecnologia de Sydney

Dr. Joziel Aparecido da Cruz

Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dra. Silvia Helena Fuentes da Silva

Doutora em Engenharia de Materiais Renováveis na Universidade do País Basco

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Roni e Tânia, por todo o amor e dedicação, por sempre apoiarem e incentivarem as minhas escolhas, sendo fundamentais na minha formação, proporcionando o caminho do conhecimento e do meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao meu orientador Rafael, por toda dedicação, apoio, incentivo, amizade, paciência e auxílio, sendo fundamental durante todo esse processo.

Ao meu coorientador Mahbube, o qual foi o primeiro a me incentivar no ingresso do mestrado, agradeço todo o apoio e incentivo.

Ao meu padrinho José Antônio, por todo carinho, sendo um dos meus maiores apoiadores, compartilhando comigo todas suas experiências e se fazendo presente mesmo de longe.

A amiga Angélica, pela sua dedicação, amizade e paciência, sendo essencial durante todo esse período.

E por fim, agradeço e dedico esta dissertação aos meus avós maternos, Alfredo e Neuza (*in memoriam*), e aos meus avós paternos, Honorio e Maria (*in memoriam*).

Resumo

PERES, Tábata Larissa Corrêa. **Adesivos de poliuretano para a madeira baseados em uma mistura simples de óleo de mamona e glicerina loira**. Orientador: Rafael de Avila Delucis. 58f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

Esta pesquisa explora minuciosamente os efeitos da incorporação de glicerina loira em diferentes proporções ao óleo de mamona durante a produção de polióis para adesivos de poliuretano (PU) destinados à colagem de madeira. A adição de glicerina loira é investigada para compreender seu impacto nas propriedades dos polióis e, por conseguinte, nas características dos adesivos resultantes. Os polióis modificados revelaram um aumento substancial no teor de hidroxilas, viscosidade e umidade, sendo perceptível uma alteração na aparência física dos mesmos. Os adesivos produzidos apresentaram variações nos tempos de reação, indicando uma influência direta da presença de glicerina loira. Análises por espectroscopia FTIR proporcionaram *insights* sobre a formação do polímero PU, evidenciando diferenças nos grupos NCO não reagidos entre os adesivos. Além disso, a glicerina loira impactou a estabilidade térmica dos adesivos, enquanto aumentou a hidrofobicidade superficial e volumétrica, conferindo maior resistência a degradações provocadas por diferentes meios. Todos os adesivos atenderam integralmente aos requisitos de resistência adesiva conforme os padrões da norma ASTM D905. A adição de glicerina loira ao óleo de mamona surge como uma estratégia altamente promissora para aprimorar não apenas as propriedades mecânicas, mas também a durabilidade dos adesivos de PU destinados à colagem de madeira. No entanto, destaca-se a importância de considerar cuidadosamente o impacto dessa modificação na estabilidade térmica dos adesivos.

Palavras-chave: Adesivo para madeira. Adesão madeira-madeira. Produtos de adesão e colagem. Painéis de madeira. Óleos vegetais.

Abstract

PERES, Tábata Larissa Corrêa. **Polyurethane adhesives for wood based on a simple mixture of castor oil and crude glycerin.** Advisor: Rafael de Avila Delucis. 58f. Dissertation (Masters in Materials Science Engineering) – Technological Development Centre, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2024.

This research thoroughly explores the effects of incorporating crude glycerol in different proportions to castor oil during the production of polyols for polyurethane (PU) adhesives intended for wood bonding. The addition of crude glycerol is investigated to understand its impact on the properties of polyols and, consequently, on the characteristics of the resulting adhesives. Modified polyols showed a substantial increase in hydroxyl content, viscosity, and moisture, with a noticeable alteration in their physical appearance. The produced adhesives exhibited variations in reaction times, indicating a direct influence of the presence of crude glycerol. FTIR spectroscopy provided insights into the formation of the PU polymer, revealing differences in unreacted NCO groups among the adhesives. Furthermore, crude glycerol impacted the thermal stability of the adhesives while increasing surface and volumetric hydrophobicity, providing greater resistance to degradations caused by different means. All adhesives fully met the adhesive strength requirements according to ASTM D905 standards. The addition of crude glycerol to castor oil emerges as a highly promising strategy to enhance not only the mechanical properties but also the durability of PU adhesives for wood bonding. However, careful consideration of the impact of this modification on the thermal stability of adhesives is emphasized.

Keywords: Adhesive for wood. Wood-wood adhesion. Adhesion and bonding products. Wood panels. Vegetable oils.

Lista de figuras

Figura 1- Painéis de madeira obtidos mediante diferentes abordagens de design.	9
Figura 2- Imagens reais ilustrativas de painéis <i>plywood</i> e LVL.....	12
Figura 3- Aplicação típica de um painel OSB como elemento de vedação em uma parede executada em <i>wood frame</i>	13
Figura 4- Estrutura Molecular do diisocianato de metileno (MDI) e do adesivo de diisocianato de metileno polimérico (p-MDI).....	17
Figura 5- Estrutura da molécula de óleo de mamona. Em que: A indica grupos carboxílicos; B indica ligações duplas e C indica grupos hidroxila.	21
Figura 6- Estrutura da molécula de glicerina.	23
Figura 7- Escala de cor conforme a norma ASTM D1500.	27
Figura 8- Fotografias dos adesivos deixados em repouso por diferentes períodos. .	33
Figura 9- Espectros FT-IR de adesivos curados.	34
Figura 10- Curvas termogravimétricas de adesivos curados.	35
Figura 11- Curvas DSC dos adesivos.	36
Figura 12- Ângulo de contato e absorção de água dos adesivos.....	37
Figura 13- Micrografias ópticas das linhas de cola.....	38
Figura 14- Resistência ao cisalhamento das linhas de cola.....	39

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades físicas dos polióis.....	30
Tabela 2 - Propriedades reológicas de adesivos.....	32
Tabela 3 - Resistência ao cisalhamento em MPa das linhas de cola.....	38

Sumário

1	Introdução	5
1.1	Objetivos	8
1.1.1	Objetivo Geral	8
1.1.2	Objetivos específicos	8
2	Revisão de literatura	9
2.1	Painéis estruturais de madeira	9
2.1.1	Painéis laminados	10
2.1.2	Painéis de madeira reconstituída	12
2.1.3	<i>Cross Laminated timber</i> (CLT)	13
2.2	Adesivos para painéis estruturais de madeira	15
2.2.1	Resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) e Fenol-formaldeído (PF)	15
2.2.2	Polímero de Emulsão / Isocianato (EPI)	16
2.2.3	Diisocianato de metileno polimérico (p-MDI)	17
2.2.4	Melamina-formaldeído (MF)	18
2.2.5	Poliuretano mono-componente (PUR)	18
2.3	Adesivos de poliuretano (PU)	19
2.3.1	Uso de óleo de mamona em poliuretanos	20
2.3.2	Uso de glicerina loira em poliuretanos	22
2.3.3	Combinação de óleo de mamona e glicerina loira em poliuretanos	24
3	Metodologia	26
3.1	Materiais usados para o polioliol	26
3.2	Caracterização do Polioliol	26
3.3	Fabricação e caracterização de adesivos	27
3.4	Caracterização da adesão	28
4	Resultados e discussões	30
4.1	Características físicas e químicas dos polióis	30
4.2	Propriedades reológicas do adesivo	31
4.3	Propriedades químicas e físicas dos adesivos	33
4.4	Resistência mecânica de adesivos	37
5	Conclusões	41
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	41

Referências.....43

1 Introdução

O poliuretano (PU) é um polímero versátil, o qual pode ser aplicado como adesivos, espumas, revestimentos, entre muitos outros produtos (DELUCIS *et al.*, 2018a). Costumeiramente, o PU é majoritariamente composto por materiais derivados do petróleo, embora muitos materiais derivados de fontes renováveis venham sendo estudados para essa aplicação (CRUZ; AMICO; BIANCHI, 2023; LLIGADAS *et al.*, 2010). Os poliuretanos têm sido usados como revestimentos, elastômeros fundidos, elastômeros termoplásticos, espumas rígidas, espumas semirrígidas, selantes, espumas flexíveis, adesivos, entre outros (TOUT, 2000).

O poliálcool é o principal componente do PU pois compõe de 60 a 70% de seu peso (DELUCIS *et al.*, 2018b). Nesse sentido, são normalmente empregados poliálcoois poliésteres derivados do petróleo, os quais podem ser substituídos por óleos vegetais (poliálcoois poliésteres na maioria das vezes), o que tem sido investigado por muitos autores ao redor do mundo (AKINDOYO *et al.*, 2016; CRUZ *et al.*, 2023). Estes estudos são motivados pelas vantagens econômicas, ambientais e sociais associadas ao uso de óleos comercialmente desprestigiados em aplicações de alto valor agregado (KERCHE *et al.*, 2021). Algumas opções de óleos vegetais que podem ser usados como poliálcoois incluem óleo de mamona, óleo de soja, óleo de girassol, óleo de palma, óleo de colza, óleo de semente de algodão e óleo de linhaça. Alguns desses óleos precisam de uma prévia reação química para que sejam usados e outros podem ser diretamente aplicados por serem naturalmente ricos em grupos hidroxilas.

Uma análise estrutural aprofundada do óleo de mamona (*Ricinus communis*), também chamado de óleo de rícino, mostrou que o mesmo tinha uma funcionalidade de hidroxila média de 2,7. 70% dessas hidroxilas são provenientes de triálcoois (como o tricilinoleato de glicerol) e 30% são diálcoois (como triacilgliceróis) e, além disso, esse óleo não possui monoálcoois (TR, 1997). Devido ao seu conteúdo natural de grupos hidroxila e sua ampla disponibilidade, o óleo de mamona tem sido uma matéria-prima versátil e valiosa para uso direto na indústria do PU. Entretanto, o teor de hidroxilas do óleo de mamona (igual a 160 mg de KOH/g de óleo) é considerado baixo para muitas aplicações em PUs (e.g. adesivos e espumas rígidas) (CUI; LIU; LI, 2017).

Assim, a glicerina ($C_3H_8O_3$) vem sendo empregada em muitos estudos com sucesso para o aumento do teor de hidroxilas do óleo de mamona (ACOSTA *et al.*,

2022; DELUCIS *et al.*, 2018c). Nos últimos anos tem havido um interesse crescente no processamento da glicerina loira (também chamada de glicerina bruta), que é um subproduto da indústria do biodiesel, e pode ser usada para a geração de outros produtos de alto valor agregado, tais como químicos finos e polímeros. Portanto, a glicerina loira é um substituto renovável para diferentes matérias-primas à base de petróleo. Estudos relataram a produção bem-sucedida de polióis à base de glicerina loira com propriedades adequadas para aplicações de PU (HEJNA *et al.*, 2017a; HU; LI, 2014; LUO; LI, 2014; UPRETY *et al.*, 2017). Embora algumas impurezas presentes na glicerina loira, tais como ácidos graxos e ésteres metílicos de ácidos graxos, possam prejudicar a performance de certos produtos derivados do PU (HU; LI, 2014), esse material é considerado promissor para a substituição total ou parcial de alguns óleos vegetais e minerais, devido ao seu baixo custo e o fato de não estressar a cadeia alimentícia (CUI; LIU; LI, 2017).

Adesivos ambientalmente amigáveis estão entre os principais vieses de pesquisa em se tratando de insumos para a indústria madeireira (WANG, S. *et al.*, 2019). Tais adesivos podem ser usados em muitos produtos de madeira e podem ser classificados com base em seu solvente (à base de solvente de baixo ponto de ebulição, à base de água, sem solvente, etc.), seu tipo (fusão a quente, termoendurecível, contato, etc.), sua forma (pastas, líquidos, pellets, etc.) ou sua química (epóxis, ureia-formaldeído, poliuretanos, etc.) (GAMA; FERREIRA; BARROS-TIMMONS, 2019).

O desempenho de um adesivo de PU para a colagem de madeira depende de uma ampla gama de variáveis, como lisura das superfícies do substrato, pH, presença de extrativos, presença de rejeitos de corte e, principalmente, o teor de hidroxilas do adesivo (DESAI; PATEL; SINHA, 2003). Normalmente, os adesivos aplicados à madeira são à base de ureia-formaldeído ou fenol-formaldeído (a depender da aplicação), uma vez que tais produtos, quando colam a madeira, produzem elevados níveis de resistência ao cisalhamento, embora possam ser susceptíveis à hidrólise em certos casos (GAMA; FERREIRA; BARROS-TIMMONS, 2019). Esses adesivos, entretanto, trazem riscos à saúde e poluição aérea do meio ambiente devido ao formaldeído em forma de gás que liberam (DESAI; PATEL; SINHA, 2003). Em 2004, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer reclassificou o formaldeído como “cancerígeno para humanos” (EPA, 2019). Atualmente, o formaldeído é classificado como uma substância cancerígena e tóxica. Com base nos dados de segurança desse

material, sua toxicidade oral aguda é de 100 mg/kg para ratos (ARISTRÍ *et al.*, 2021). Nesse sentido, o diisocianato de difenilmetano polimérico (p-MDI), amplamente usado em adesivos de PU, é consideravelmente menos tóxico do que o formaldeído, uma vez que sua toxicidade oral aguda total é de mais do que 2000 mg/kg (rato) (ARISTRÍ *et al.*, 2021).

Em contraste com os adesivos normalmente aplicados à madeira, o PU apresenta um bom molhamento da superfície, atoxicidade após totalmente curado, formulação flexível, interação com os substratos através de interações polares (ligação de hidrogênio), massa molecular relativamente baixa, que permite uma boa penetração e ancoramento em substrato porosos e formação de ligações covalentes com substratos que possuem átomos de hidrogênio ativos (CAKIĆ *et al.*, 2013).

Devido a essas características químicas, o PU demonstra excelente flexibilidade, forte adesão, alto desempenho em baixas temperaturas e boa estabilidade térmica (CUI; LUO; LI, 2017), cura rápida, alta tenacidade, boa resistência química (DODANGEH *et al.*, 2020) e comprovada eficácia na união de madeiras (TENORIO-ALFONSO; SÁNCHEZ; FRANCO, 2022b). Essas características permitem a redução do peso e dos custos de produção de produtos colados de madeira, pois o adesivo é eficaz ao distribuir tensões uniformemente ao longo de toda a linha de colagem. Cui *et al.* (2017) relataram que adesivos de PU produzidos com polióis à base de glicerina loira superaram alguns adesivos PU comerciais para a madeira em termos de resistência ao cisalhamento da linha de cola. Além disso, os autores indicaram que a adição de glicerina loira é positiva para acelerar a cura do adesivo, o que pode ser positivo para a produção de adesivos de rápido endurecimento.

Recentemente, o campo da investigação científica testemunhou avanços significativos na busca pelo desenvolvimento de espumas de poliuretano utilizando combinações não convencionais de CG (glicerol cru) e CO (óleo de mamona). Pesquisadores, como Carriço *et al.* (2016), Delucis *et al.* (2018), Gurgel *et al.* (2021) e Hejna *et al.* (2017a) embarcaram na formulação de biopolióis baseados em glicerina loira e óleo de mamona. Esses esforços iluminam o potencial de polióis não convencionais derivados de óleo de mamona e glicerina loira no campo da produção de espumas de poliuretano. Conforme aprofunda-se nessa pesquisa, torna-se cada vez mais evidente que, quando um poliól é adequadamente adaptado às exigências da produção de espumas de poliuretano rígidas, ele representa uma via promissora

para a formulação de adesivos de poliuretano para madeira. O princípio subjacente reside na compatibilidade e reatividade consistentes dos polióis com isocianatos em diversas aplicações, destacando as possibilidades transformadoras que esse campo em crescimento oferece. Considerando que o teor de hidroxila do glicerol é conhecido por estar entre 250 e 350 mg KOH/g de óleo, o presente estudo visa investigar a influência de percentagens variáveis de CG em CO para a produção de adesivos de poliuretano para a ligação de madeira.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito do teor de glicerina loira adicionado ao óleo de mamona para a produção de adesivos de PU para a madeira.

1.1.2 Objetivos específicos

- Verificar o efeito do teor de glicerina loira adicionado ao óleo de mamona em características reológicas dos adesivos PU;
- Descrever relações entre características químicas e termoquímicas dos adesivos em estudo;
- Avaliar características higroscópicas dos adesivos em estudo;
- Comparar adesões madeira-madeira produzidas com adesivos de PU usando diferentes relações óleo de mamona/glicerina loira.

2 Revisão de literatura

2.1 Painéis estruturais de madeira

A indústria de painéis de madeira é uma indústria global, com um grande número de países em todo o mundo envolvidos na produção e no comércio desses produtos. De acordo com dados da FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação), a produção mundial de painéis de madeira em 2020 foi de cerca de 440 milhões de metros cúbicos. A China é o maior produtor mundial, seguida pelos Estados Unidos e pela Europa. No Brasil, a produção de painéis de madeira atingiu cerca de 8,8 milhões de metros cúbicos em 2020, de acordo com dados da Associação Brasileira da Indústria de Painéis de Madeira (Abipa). Os principais estados produtores são Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Segundo a Abipa, o consumo de painéis de madeira no Brasil em 2020 foi de cerca de 8,5 milhões de metros cúbicos. Os principais segmentos consumidores incluem o setor moveleiro, construção civil e embalagens.

O crescimento forte do consumo de painéis de madeira, em que a madeira precisa ser unida com o auxílio de adesivos líquidos, está ainda associado às diferentes técnicas em termos de design que podem ser aplicadas a fim de atingir os parâmetros necessários em diferentes aplicações. Para tal, são usadas desde técnicas tradicionais de marcenaria até tecnologias modernas de corte a laser e impressão digital. Algumas das técnicas mais comuns incluem: entalhes, marchetaria, gravação a laser, impressão digital, laminação e aplicação de relevo.



Figura 1- Painéis de madeira obtidos mediante diferentes abordagens de design.
Fonte: MOHAMMADABADI *et al.*, 2018.

De acordo com análises de mercado, a demanda por painéis de madeira deve continuar crescendo em todo o mundo, impulsionada pelo aumento da urbanização e do consumo, além do desenvolvimento de novas aplicações e tecnologias. No entanto, a indústria também enfrenta desafios relacionados à sustentabilidade e ao acesso a matérias-primas de qualidade. Assim, novos estudos quanto às matérias-primas aplicadas são cruciais a fim de fomentar esse mercado atualmente tão relevante econômica e socialmente.

2.1.1 Painéis laminados

O laminado de lâminas paralelas, também conhecido pela sigla LVL (*Laminated veneer lumber*), normalmente era formado por madeiras macias, até que, pesquisas para fabricação de produtos reconstituídos por madeiras duras foram fomentadas, principalmente, pela necessidade de utilização de recursos florestais nativos de forma mais eficiente e então ocorreu um aumento na gama de opções para fabricação deste material. A possibilidade da produção do LVL em eucalipto facilitou também a utilização destes em aplicações arquitetônicas, já que as dimensões das peças puderam ser reduzidas diante das boas propriedades de resistência que estas apresentam (OZARSKA, 1999). Nas últimas duas décadas houve uma demanda crescente do LVL, que se tornou um dos principais produtos produzidos com madeira engenheirada na América do Norte, atingindo mais de 2 milhões de metros cúbicos por ano (WANG, B. J.; DAI, 2005). De acordo com esses mesmos autores, o módulo de elasticidade de painéis comerciais produzidos na América no Norte pode superar 15 GPa.

O LVL é produzido através da colagem de camadas de madeira, as quais estão agrupadas por peças de pequenas dimensões e orientadas na mesma direção. Esses painéis podem ser encontrados em forma de grandes peças e, ainda, são uma alternativa competitiva frente à madeira maciça. A fabricação do painel LVL se inicia pela secagem e classificação das lâminas, para que posteriormente seja realizada a colagem e montagem (*lay-up*) e, por fim, a prensagem a quente. Por terem uma estrutura unidirecional, essas peças de LVL podem ser projetadas para apresentar alta rigidez e resistência (WANG, B. J.; DAI, 2005). Mais detalhes sobre propriedades físicas e mecânicas, flamabilidade, durabilidade, informações técnicas de produção, vantagens e desvantagens do LVL podem ser encontrados em diferentes revisões de

literatura já publicadas (AYDIN *et al.*, 2004; JAKOB *et al.*, 2022; MARAIS; BRISCHKE; MILITZ, 2022; OZARSKA, 1999; PENG *et al.*, 2010; SLABOEHM; MAI; MILITZ, 2022)

Já o compensado, conhecido também pelo seu nome em inglês “*plywood*”, também é composto por camadas finas de madeira (ou lâminas), as quais são coladas entre si, formando um ângulo de 90° entre cada camada adjacente. Ao ser comparado a produtos convencionais de madeira maciça, o *plywood* se destaca pela maior resistência mecânica, maior estabilidade dimensional, maior uniformidade de propriedades, disponibilidade em dimensões maiores, maior durabilidade, maior resistência a agentes bióticos de degradação, entre outros (BEKHTA; SEDLIAČIK, 2019).

A estabilidade dimensional apresentada pelo *plywood*, ocorre devido às restrições na movimentação tangencial das camadas, a qual resulta em valores semelhantes de retratibilidade nas duas orientações do plano da chapa, em função de seu sistema de ortogonalidade causado por lâminas próximas (CONSTANT; BADIA; MOTHE, 2003; RINDLER *et al.*, 2017). Ainda, pelo material apresentar cruzamento das fibras, pode-se elevar a uniformidade das propriedades mecânicas, acrescentando no número de camadas na peça, já que esta auxilia na distribuição das tensões nas faces onde serão aplicadas o carregamento (RINDLER *et al.*, 2017). Diante das características apresentadas pelo compensado, este pode ser utilizado na construção civil, na produção de esquadrias, portas, forros, fôrmas, telhados, como também na fabricação de barcos, instrumentos musicais, móveis e etc. (BORTOLETTO JÚNIOR; GARCIA, 2004).

Diante das vantagens já mencionadas em relação ao compensado, há uma desvantagem de seu uso relacionada à grande demanda de adesivo para sua fabricação. Segundo Réh *et al.* (2021), a quantidade de adesivo necessária pode variar dependendo do tipo de compensado e do método de produção, mas é importante lembrar que o uso excessivo de adesivos pode aumentar os custos de produção e ter um impacto ambiental negativo.

Em 2017, a produção global de compensados alcançou a marca de 157 milhões de metros cúbicos, que está relacionada a 15 milhões de toneladas de resina necessárias para a colagem dessas peças (BEKHTA; SEDLIAČIK, 2019). Como essas resinas são normalmente produzidas por materiais derivados de petróleo (fontes não renováveis), e as demandas por sustentabilidade tem aumentado cada dia mais, a utilização do compensado se tornará menos favorável do que a madeira

maciça caso não haja uma revolução consistente nesse mercado alavancada por avanços tecnológicos.

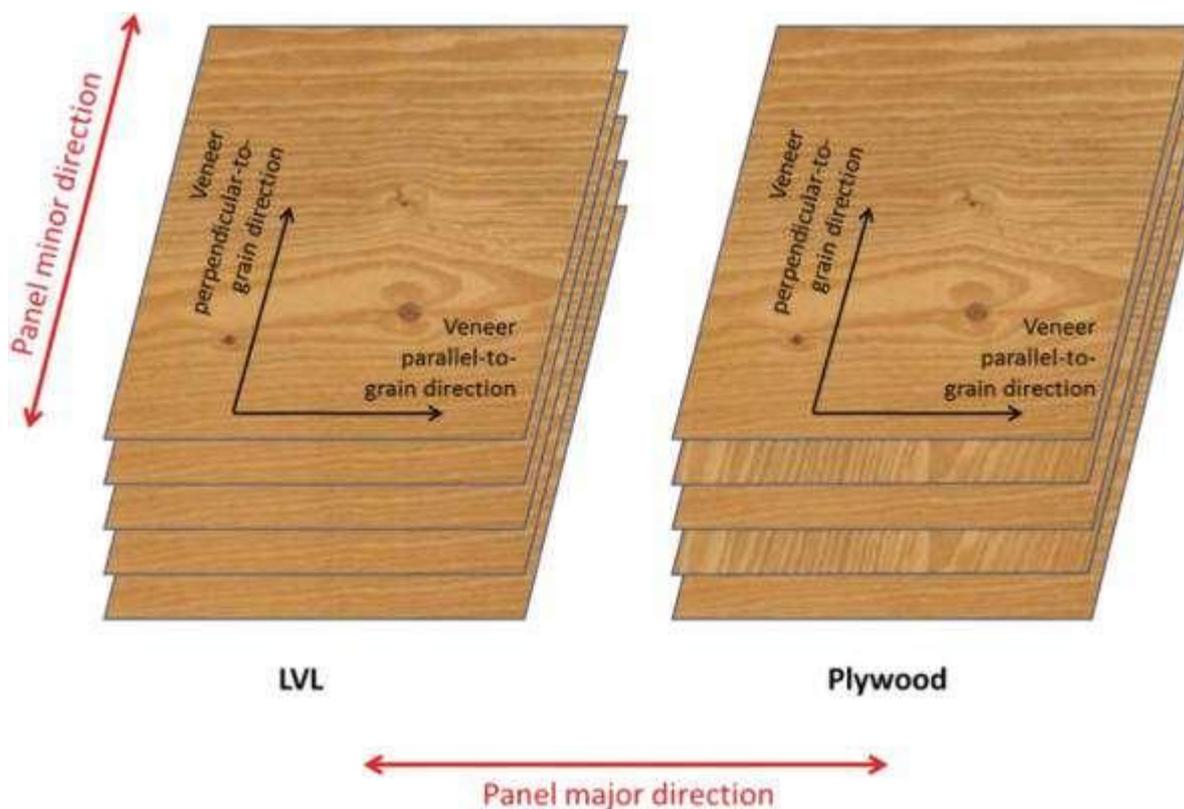


Figura 2- Imagens reais ilustrativas de painéis *plywood* e LVL.
Fonte: VLADIMIROVA; GONG, 2022.

2.1.2 Painéis de madeira reconstituída

Os painéis de tiras orientadas, conhecido pela sua sigla OSB, que vem do nome em inglês “*Oriented Strand Board*”, são formados pela aglomeração de tiras de madeira (finas e alongadas), orientadas e que passam por um processo de aplicação de resina, calor e pressão (BARBIRATO *et al.*, 2020). O OSB normalmente é composto por três camadas: as externas são montadas em conformidade entre a orientação das tiras e a concepção do painel, portanto, paralelamente uma em relação à outra, e a interna com as tiras aplicadas perpendicularmente à direção do comprimento do painel (BORTOLETTO JÚNIOR; GARCIA, 2004).

Enquanto os compensados necessitam da madeira de maior qualidade para sua produção, elevando conseqüentemente seu valor comercial, os painéis de OSB são produzidos por madeira proveniente de desbastes e de troncos finos. Dessa forma, além do aproveitamento total da tora para fabricação desses painéis, utilizando

desde os galhos até a casca, há uma diminuição considerável dos custos envolvidos, tornando esse material mais atrativo, já que ainda apresenta resultados similares ao *plywood* em questão de resistência e rigidez à flexão estática e estabilidade dimensional (BARBIRATO *et al.*, 2020; BORTOLETTO JÚNIOR; GARCIA, 2004).

Os painéis de OSB podem ser utilizados para fins estruturais, devido suas características físicas e mecânicas, porém deve-se evitar ambientes sujeitos à umidade e a intempéries, já que pode haver expansão nas dimensões da peça em contato com a água, além de perdas de propriedades (BORTOLETTO JÚNIOR; GARCIA, 2004).



Figura 3- Aplicação típica de um painel OSB como elemento de vedação em uma parede executada em *wood frame*.

Fonte: HE *et al.*, 2014.

2.1.3 *Cross Laminated timber (CLT)*

Os painéis “*Cross Laminated timber*”, também conhecidos por X-LAM, CLT ou madeira laminada colada cruzada, são painéis estruturais, formados por camadas de lamelas de madeira (ou pequenas tábuas) que são unidas através de um adesivo estrutural, formando um ângulo de 90° entre uma camada e outra. Essa configuração em que as camadas do painel são dispostas perpendicularmente uma em relação à outra origina uma estrutura cruzada, que confere resistência e rigidez ao painel.

Geralmente, são utilizadas no mínimo três camadas na produção do painel CLT, mas pode ser usado um número ímpar maior de camadas para atender especificações de certos projetos. A espessura total do painel também pode variar de

acordo com o projeto, mas geralmente varia entre 60 e 300 mm. As lamelas de madeira que compõem as camadas do painel CLT geralmente possuem uma espessura que varia entre 20 e 45 mm, com larguras que podem variar de 75 a 300 mm, dependendo do projeto (KARACABEYLI; GAGNON, 2019). É importante destacar que as lamelas devem ser secas e selecionadas para garantir a rigidez e resistência finais.

As peças de CLT podem ser utilizadas tanto em paredes como em lajes, já que possuem laminação cruzada, fornecendo estabilidade dimensional ao painel. Além disso, a laminação cruzada oferece altas propriedades de rigidez e resistência fora e dentro do plano, apresentando um produto com capacidade portante bidirecional (KARACABEYLI; GAGNON, 2019).

O *Cross Laminated Timber* (CLT) surgiu na Áustria na década de 90, através de pesquisas impulsionadas pela união entre universidades e indústrias, a fim de desenvolver um material mais moderno. Entretanto, o material só passou a ser utilizado anos depois, quando o tema da sustentabilidade passou a ser priorizado nas construções, além do desempenho e da aprovação do material no mercado (KARACABEYLI; GAGNON, 2019).

Os prédios de alto e médio porte construídos em CLT foram exemplos na Europa de um sistema competitivo. Devido aos painéis serem leves, quando comparados ao concreto e a alvenaria convencional, formam conseqüentemente uma estrutura mais leve, a qual resulta em fundações menos robustas, diminuindo consideravelmente o orçamento da construção. Além disso, a estrutura de madeira maciça apresenta bom isolamento térmico, acústico e resistente a ação do fogo (KARACABEYLI; DOUGLAS, 2013).

Os painéis de CLT são projetados para um determinado modelo de arquitetura, as peças são produzidas em fábricas, para que posteriormente possam ser transportadas até o canteiro de obra. Diante disso, não há grandes perdas de material quando comparados a outros sistemas construtivos, já que as peças são cortadas em equipamentos que possuem alta precisão, garantindo as medidas especificadas em projeto. Ao serem levados para o canteiro de obras, estes funcionam como grandes peças de “lego”, sendo montados com o auxílio de guindaste, finalizando a construção mais rapidamente do que os padrões convencionais.

2.2 Adesivos para painéis estruturais de madeira

Na produção dos painéis de madeira, o adesivo implica significativamente nas propriedades finais da peça, isso acontece, pois a madeira e o aglutinante possuem uma interação direta, ambos devem apresentar boas condições para que se obtenha um resultado final satisfatório (BEKHTA; HIZIROGLU; SHEPELYUK, 2009). As propriedades físicas e anatômicas da madeira que mais afetam sua colabilidade incluem densidade e porosidade, as quais oscilam no lenho inicial e tardio, no cerne e alburno, no lenho juvenil e adulto (KOLLMANN; CÔTÉ, 1968).

Além da qualidade da cola, que é um dos fatores principais para a boa união entre duas peças de madeira, a rugosidade da face da peça de madeira também é uma condição importante. As faces da madeira a ser colada devem possuir alta porosidade, a fim de facilitar a impregnação superficial do adesivo, o qual deve endurecer e ancorar na madeira posteriormente, de modo a produzir uma alta resistência da chamada linha de cola (PAPP; CSIHA, 2017). Segundo Bekhta *et al.* (2009), a madeira pode ainda ser submetida a processos químicos e mecânicos, os quais auxiliam no aprimoramento da qualidade de adesão entre peças.

Alguns adesivos serão abordados abaixo, sendo eles:

- a. Resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) e Fenol-formaldeído (PF);
- b. Polímero de Emulsão/ Isocianato (EPI);
- c. Diisocianato de metileno polimérico (p-MDI);
- d. Melamina-formaldeído (MF);
- e. Poliuretano mono-componente (PUR).

2.2.1 Resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) e Fenol-formaldeído (PF)

O resorcinol-fenol-formaldeído (RFF) é um adesivo termorrígido à base de formaldeído, utilizado em elementos estruturais como as peças de *Glulam* e *finger joints*. Ainda pode ser usado na produção de painéis compensados (*plywood*) para uso externo, painéis de aglomerados e os painéis em OSB (MOUBARIK *et al.*, 2009).

Possui excelentes propriedades adesivas, especialmente em aplicações que requerem alta resistência à umidade e às intempéries (MOUBARIK *et al.*, 2009). Também possui excelente resistência ao calor e alta resistência à tração. Devido a

essas propriedades, é frequentemente usado na construção de aviões, barcos e outros veículos que exigem materiais leves, mas fortes (PARIS *et al.*, 2014).

Se apresenta na cor marrom escuro e, quando comparado a outros adesivos, como o PUR e EPI, possui um tempo maior de prensagem e uma taxa maior de espalhamento na superfície. O RFF possui ligações de alta resistência, também são resistentes à água e a intempéries e o processo de endurecimento acontece à frio, o qual é ocasionado pela presença de resorcinol na sua estrutura (KUMAR; PIZZI, 2019).

Como outro material baseado em PF, é importante lembrar que o RFF é um material tóxico e deve ser manuseado com cuidado. Assim, o RFF é um conhecido material carcinógeno e pode causar irritação na pele, nos olhos e nas vias respiratórias. Além disso, a exposição prolongada ao PF pode causar sérios problemas à saúde, como câncer. Portanto, é importante seguir todas as precauções de segurança recomendadas ao se trabalhar com RFF.

2.2.2 Polímero de Emulsão / Isocianato (EPI)

Os adesivos de EPI (polímero de emulsão) são formados através de emulsões à base de água. Na verdade, esses adesivos são produzidos através da reação química entre isocianatos e polioli, sendo que a água é utilizada como agente de emulsificação. Esse tipo de adesivo possui resistência quando submetidos à umidade, apresentam baixa fluência, boa adesão, podem ser curados por radiofrequência, calor ou cura a frio (GUO *et al.*, 2018). Os adesivos EPI são rápidos no processo de prensagem e apresentam cor clara na linha de cola, sendo utilizados em diversas finalidades, tais como a produção de *plywood*, *finger joints*, vigas de *Glulam*, *parquet*, dentre outros (GRØSTAD; PEDERSEN, 2010). Entre suas principais vantagens está o fato de que esses adesivos são isentos de solventes e, portanto, menos tóxicos e menos inflamáveis do que outros adesivos à base de solventes (GRØSTAD; PEDERSEN, 2010). Eles também têm uma alta resistência à tração e são adequados para a colagem de madeiras duras e macias (GUO *et al.*, 2018). Esses adesivos são considerados como uma boa alternativa para adesivos à base de formaldeído, já que não emitem formaldeído durante o processo de cura, o que é benéfico para a saúde humana e o meio ambiente (GRØSTAD; PEDERSEN, 2010).

2.2.3 Diisocianato de metileno polimérico (p-MDI)

Segundo Rowell (2012), os adesivos de diisocianato de metileno polimérico (p-MDI) são constituídos, principalmente, por componentes oligoméricos e monoméricos, e fazem parte do grupo de adesivos polimerizados “*in situ*”. Essa classe de pré-polímeros apresenta alto grau de reticulação e, conseqüentemente, alta rigidez, devido a sua natureza aromática. Além disso, para uma melhor compreensão da estrutura do diisocianato de metileno (MDI) e do poli(p-MDI), convidamos o leitor a consultar a Figura 4, que ilustra a configuração molecular desses componentes-chave na composição dos adesivos poliméricos.

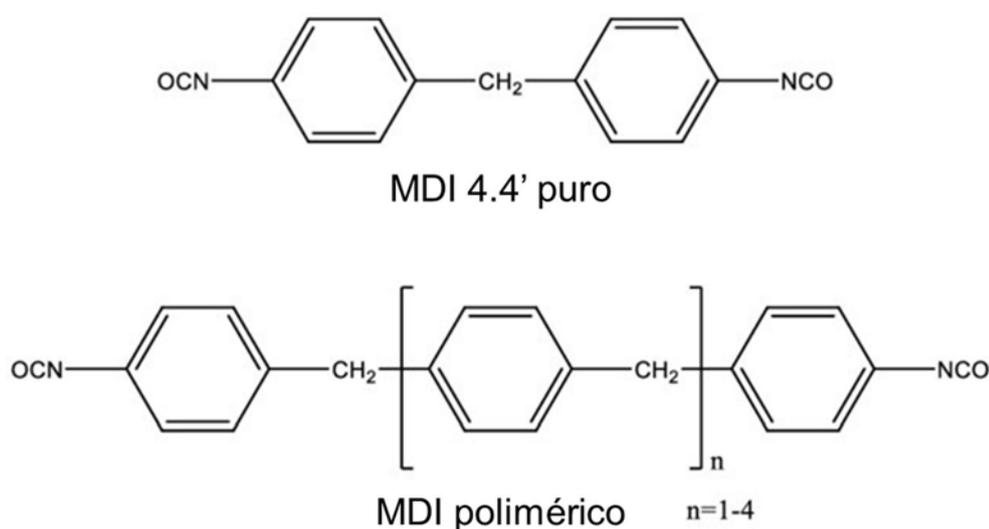


Figura 4- Estrutura Molecular do diisocianato de metileno (MDI) e do adesivo de diisocianato de metileno polimérico (p-MDI).
Fonte: KÖKEN; AYDIN, 2020.

Os adesivos de PMDI são utilizados na fabricação de painéis LVL, MDF, aglomerados, painéis OSB, e apresentam diversas vantagens, como: força de adesão, alta reatividade, resistentes quando submetidos à umidade, baixo consumo de material para aplicação, entre outros (KUMAR; PIZZI, 2019; MANTANIS *et al.*, 2018). Ainda, esse tipo de adesivo se tornou o principal aglutinante utilizado na produção de painéis OSB, nas indústrias da Europa, onde são comercializados livres de formaldeído (MANTANIS *et al.*, 2018).

2.2.4 Melamina-formaldeído (MF)

A melamina-formaldeído (MF), a ureia-formaldeído (UF) e suas resinas de copolímero melamina-ureia-formaldeído (MUF) são consideradas os adesivos mais resinosos do mercado de painéis de madeira, alcançando um percentual de 70% da sua utilização para a colagem de painéis de fibras, partículas, além de painéis de lâminas como os compensados (KUMAR; PIZZI, 2019).

Os adesivos MF são produzidos a partir da reação entre a melamina e o formaldeído. Apresentam altos níveis de dureza, estabilidade dimensional, resistência à água e a intempéries e, apesar de apresentarem custo elevado, são muito utilizados na colagem de painéis de madeira destinados a ambientes externos ou semi-externos, o que inclui laminados e aglomerados (KUMAR; PIZZI, 2019). Eles também são relativamente baratos e fáceis de produzir em grande escala (DORIEH *et al.*, 2022).

Apesar de não apresentar resistência à água, os adesivos UF se destacam pelo baixo custo, além de possuir baixo tempo de cura, cor clara e não ser um produto de característica inflamável (BEKHTA *et al.*, 2021). São produzidos a partir da reação entre a ureia e o formaldeído. Esse tipo de adesivo é utilizado em aglomerados e compensados (*plywood*) de madeira para aplicação interna, bem como os painéis MDF (*Medium Density Fiberboard*) e HDF (*High Density Fiberboard*) (ROWELL, 2012).

Por fim, a aplicação da resina MUF é semelhante à resina UF, inclusive pois sua resistência térmica é similar (LEI; FRAZIER, 2015). No entanto, esse adesivo apresenta maior resistência à umidade do que a resina UF e menor custo do que MF (MANTANIS *et al.*, 2018; ROWELL, 2012). Por isso, a resina MUF é usada principalmente para produzir painéis com maior desempenho, como peças para cozinha, banheiro, pisos ou algumas peças estruturais (LIU *et al.*, 2020).

2.2.5 Poliuretano mono-componente (PUR)

Os adesivos de poliuretano mono-componente (PUR) são uma categoria de adesivos que contêm uma única mistura que reage ao ar, sem a necessidade de misturar dois componentes antes de aplicar o adesivo. Esses adesivos são utilizados em uma variedade de aplicações, como a colagem de madeira, plásticos, metais e outros materiais. Eles são conhecidos por sua capacidade de aderir a uma ampla

gama de superfícies, bem como por sua alta resistência mecânica e química. Além disso, muitos adesivos de poliuretano mono-componente apresentam propriedades à prova d'água, o que os torna ideais para uso em ambientes úmidos ou submersos (BERAN *et al.*, 2021; CASDORFF *et al.*, 2018).

2.3 Adesivos de poliuretano (PU)

O surgimento do poliuretano (PU) deu-se na Alemanha, no século XX, pelo químico Otto Bayer, através da reação de diisocianato e glicóis, onde desenvolveram-se primeiramente as fibras e plásticos (WATANDO *et al.*, 2006). Os adesivos surgiram poucos anos depois, através da ligação de polióis de poliéster com di e poliisocianatos. Após a segunda guerra mundial, Bayer retomou as pesquisas sobre o poliuretano e o que já era conhecido na Alemanha, passou também a ser interesse em outros países como EUA e Reino Unido. Nos anos de 1950 e 1952, o químico, apresentou outros materiais provenientes do poliuretano, como elastômeros e espumas flexíveis (UGARTE *et al.*, 2014).

Os adesivos PU passaram a ser utilizados na colagem de madeira, cerâmicas, plásticos, entre outros, expandindo cada vez mais os estudos e ganhando mais o mercado, principalmente pela sua alta resistência ao cisalhamento e a temperaturas baixas, além de sua alta flexibilidade, ótima aderência ao substrato e rapidez quanto a cura do produto (SZYCHER PHD, 2012). A origem dos grupos do poliuretano se dá pela ligação química covalente que ocorre entre um grupo hidroxila do polioli (HO-R') e um isocianato (R – NCO). Além de grupos uretanos, os PUs ainda apresentam ligações de ureia, amidas, ésteres, éteres, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (SZYCHER PHD, 2012) e, por isso, são comumente usados para descontaminação de ambientes, atuando como adsorventes ou suportes para os mesmos (SCHOELER *et al.*, 2022).

A estrutura dos poliuretanos varia de polímeros rígidos até elastoméricos de cadeias flexíveis e lineares. Os PUs rígidos são formados por um alto teor de ligações cruzadas, onde cadeias lineares adjacentes se juntam entre si em diversas posições através de ligações covalentes. Essas ligações cruzadas são formadas por reações químicas irreversíveis durante a síntese do polímero. Já os PUs flexíveis, através dos segmentos rígidos de poli-ureia, apresentam tendência a se aglomerar em domínios,

que funcionam como reticulador físico, reforçando o segmento flexível e formam ligações secundárias fortes (ARISTRI *et al.*, 2021)

Os adesivos de poliuretano têm ganhado o mercado, principalmente por se tratar de um material com características ambientais positivas e com ótimos resultados relacionados às seguintes vantagens: alta resistência mecânica, alta flexibilidade de formulação, alta resistência química, alta resistência à umidade, adesão em uma ampla variedade de substratos, alto tempo de cura (tempo de trabalho), cura a temperatura ambiente, segurança ao manuseio e baixas emissões de VOCs (compostos orgânicos voláteis) (ARISTRI *et al.*, 2021; GADHAVE; MAHANWAR; GADEKAR, 2017; GRØSTAD; PEDERSEN, 2010).

2.3.1 Uso de óleo de mamona em poliuretanos

O óleo de mamona é principalmente formado por um triglicerídeo, que é por sua vez formado por mais de 90% de ácido ricinoléico, com cadeia carbônica de 18 carbonos e uma hidroxila no carbono 12 (MCKEON, 2016; RIEGER *et al.*, 2012). O baixo valor de hidroxila ligado as hidroxilas secundárias, causa a baixa reatividade e funcionalidade, que conseqüentemente apresenta a baixa densidade de reticulação, produzindo materiais semi-rígidos e semi-flexíveis (TAVARES *et al.*, 2016).

Conhecido em diversos países da Ásia, a mamona faz parte, principalmente, da cultura indiana (RIEGER *et al.*, 2012). Seu nome científico é *Ricinus communis L.* e o óleo dessa planta se destaca entre as matrizes vegetais, já que ele é naturalmente hidroxilado com aproximadamente 160 mg de KOH.g⁻¹ e, além disso, se apresenta através de um líquido amarelo claro e possui massa molar a cerca de 932 g.mol⁻¹ (ARANGUREN; RÁCZ; MARCOVICH, 2007; MCKEON, 2016).

A estrutura do óleo de mamona é composta por triglicerídeos, como o ácido ricinoléico, cuja estrutura química é mostrada na Figura 5. Essas moléculas que possuem uma longa cadeia de 18 carbonos com uma ligação dupla, além de grupos carboxila, hidroxila e um único ponto de instauração (YEBOAH *et al.*, 2021). O óleo de mamona tem atraído a atenção como uma fonte renovável de polióis na indústria de poliuretanos, devido à sua disponibilidade, baixo custo e propriedades únicas, tornando-se uma opção mais sustentável e ecologicamente correta em comparação com fontes de polióis tradicionais baseados em petróleo.

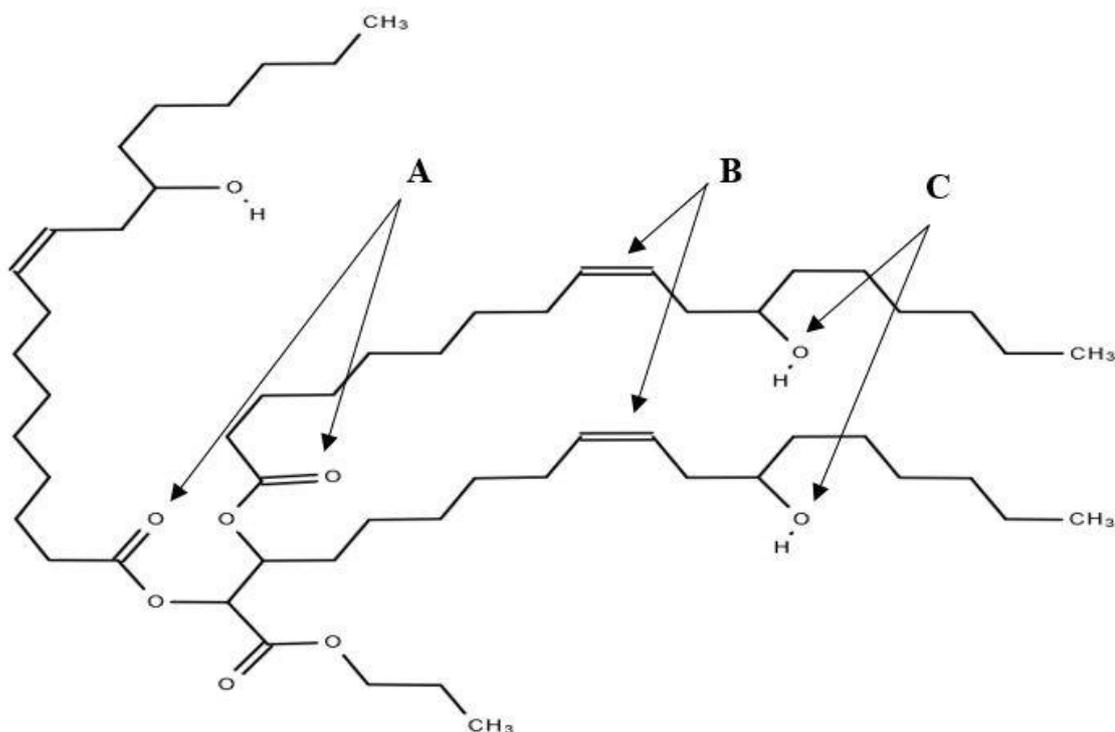


Figura 5- Estrutura da molécula de óleo de mamona. Em que: A indica grupos carboxílicos; B indica ligações duplas e C indica grupos hidroxila.
Fonte: YEBOAH *et al.*, 2021.

Esse interesse crescente no PU tem feito com que muitos pesquisadores busquem estudar essa resina para a colagem da madeira. Dentre os principais estudos já publicados, Moghadam *et al.* (2016), apresentaram um procedimento, o qual sintetizou o adesivo de PU quimicamente modificado para madeira, a partir do resultado quanto à resistência ao cisalhamento superou a referência. Somani *et al.* (2003), sintetizaram adesivos de PU a partir de três diferentes polióis de poliéster obtidos pela reação de um derivado de óleo de mamona e dióis (glicóis) com o p-MDI, onde diferentes relações NCO/OH foram usadas. Os adesivos PU sintetizados a partir do poliól de maior teor de hidroxilas apresentam maior resistência adesiva e resistência química. Já no estudo de Tenorio-Alfonso *et al.* (2022), para a produção de adesivos de PU mais ecologicamente amigáveis, foi realizada uma reação de policondensação envolvendo acetato de celulose e p-MDI e, subsequentemente, houve uma reticulação do óleo de mamona em ambiente livre de solventes. A rota em estudo melhorou a mistura dos poliuretanos, os quais exibiram um desempenho de adesão comparável aos *benchmarks* comerciais usados como comparação. Além

disso, as falhas nos ensaios de cisalhamento ocorreram sempre na madeira que foi colada.

Portanto, esse óleo é comumente utilizado como poliálcool para a produção de espumas flexíveis e elastômeros. Por outro lado, para a fabricação de PUs rígidos, como espumas rígidas ou adesivos, o material não possui uma quantidade suficiente de hidroxilas. Nesses casos, é necessário utilizar outros tipos de polióis, como polióis à base de petróleo ou polióis à base de plantas que contenham uma quantidade maior de hidroxilas.

Um artigo publicado por Navas *et al.* (2018), apresentou uma metodologia para a síntese de polióis a partir do óleo de mamona utilizando um processo de transesterificação com metanol em presença de um catalisador de zinco. Os resultados mostraram que a quantidade de hidroxilas nos polióis obtidos aumentou significativamente em comparação com o óleo de mamona não tratado

Outro artigo publicado por Sudha *et al.* (2017), apresentou uma abordagem para a modificação química do óleo de mamona para aumentar o teor de hidroxilas. Nesse estudo, os autores utilizaram uma reação de epoxidação para introduzir grupos hidroxila no óleo de mamona. Os resultados mostraram que a modificação química levou a um aumento significativo no teor de hidroxilas, tornando o óleo de mamona mais adequado para a produção de PUs rígidos.

Além disso, um estudo publicado por Zhang *et al.* (2013), avaliou a influência da temperatura e tempo de reação na síntese de polióis baseados no óleo de mamona e no óleo de soja. A metodologia empregada tinha como vantagem que não envolvia o uso de solventes ou catalisadores. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura e do tempo de reação levou a um aumento no teor de hidroxilas dos polióis obtidos.

Em resumo, existem diversas estratégias para aumentar o teor de hidroxilas do óleo de mamona, tornando-o mais adequado para a produção de poliuretanos rígidos. Essas estratégias incluem processos de transesterificação, modificação química e variação de parâmetros de síntese, como temperatura e tempo de reação.

2.3.2 Uso de glicerina loira em poliuretanos

A glicerina (nome quimicamente correto: glicerol ou propanotriol) é chamada de álcool triídrico, pois ocorre exatamente três vezes na fórmula estrutural $C_3H_8O_3$ (Figura

6). O glicerol bruto, também chamado de glicerina loira, é obtido a partir do processo de produção do biodiesel e apresenta baixo valor agregado, baixa toxicidade e alta disponibilidade, havendo um crescente interesse na obtenção de produtos químicos e polímeros através deste. Glicerina bruta é um termo também usado na indústria para se referir à glicerina que não foi purificada ou refinada. A glicerina bruta é um subproduto do processo de produção do biodiesel e pode ser obtida a partir da hidrólise de gorduras e óleos, onde está normalmente contém impurezas como metanol, sais e água, que precisam ser removidos por meio de processos de refino para produzir glicerina pura. O estudo de Furtwengler e Avérous (2018) indicou que a glicerina loira é composta por glicerol (23-63% em peso), metanol, água, sabão, éster metílico de ácido graxo, ácido graxo, monoglicerídeos e diglicerídeos.

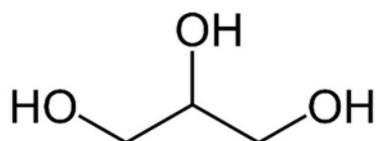


Figura 6- Estrutura da molécula de glicerina.
Fonte: AUTORA, 2023.

Esse material possui alto potencial para substituir matérias-primas à base de petróleo em diversas aplicações. No entanto, ácidos graxos e/ou ésteres metílicos de ácidos graxos presentes na glicerina são prejudiciais às propriedades de espumas e revestimentos de PU (HU; LI, 2014).

No estudo de Cui *et. al* (2017), adesivos de PU foram sintetizados a partir de polióis à base de glicerina loira. Variáveis de estudo como teores de hidroxila dos polióis, presença de extensores de cadeia e a razão molar de NCO/OH foram pesquisadas em relação as propriedades de adesivos PU. O efeito do teor de hidroxila dos polióis na resistência adesiva não foi significativo. Além disso, a resistência adesiva de adesivos de PU à base de glicerina loira foi comparável à de alguns adesivos de madeira PU comerciais. Todas essas propriedades demonstraram o potencial dos adesivos em estudo para aplicações de adesivos de madeira, particularmente para usos de cura rápida.

No estudo de Jutrzenka Trzebiatowska *et al.* (2017), compostos chamados de glicerolisados (em inglês *glycerolysates*) foram produzidos durante a decomposição de um PU elastômero usando glicerina loira. Os glicerolisados foram incorporados à estrutura de resinas de PU e co-criaram um segmento macio com seus grupos

funcionais. Os PUs preparados que continham glicerolizados apresentaram propriedades boas e semelhantes ao PU de referência, o que indica a possibilidade de aplicação do glicerolizado como um polioliol na síntese de PUs.

Finalmente, Hejna *et al.* (2017) produziram polióis via polimerização de glicerina loira e condensação adicional do poliglicerol resultante com óleo de mamona. Após, espumas rígidas de poliuretano-poliisocianurato foram preparadas com substituição parcial (0-70% em peso) de polioliol petroquímico por polioliol sintetizado de base biológica. A incorporação de biopolioliol bruto à diminuiu o valor máximo da taxa de liberação de calor em 3,5%, aumentou o resíduo de carbonização após a combustão em 24% e reduziu a emissão de monóxido de carbono tóxico durante a queima da espuma em 35%.

2.3.3 Combinação de óleo de mamona e glicerina loira em poliuretanos

Recentemente, o campo da investigação científica testemunhou avanços significativos na busca pelo desenvolvimento de espumas de poliuretano utilizando combinações não convencionais de glicerina loira (glicerol cru) e óleo de mamona. Pesquisadores, como Hejna *et al.* (2017b), embarcaram na formulação de biopolióis baseados em glicerina loira e óleo de mamona. Esses biopolióis, integrados em taxas de substituição variáveis (variando de 0 a 70% em peso), foram sintetizados através da polimerização de glicerina loira sob condições de vácuo a 180 °C por 6 horas. A incorporação de biopolióis levou a uma redução notável no tamanho médio das células em até 25%, um aumento substancial no conteúdo de células fechadas em quase 2%, e uma diminuição no coeficiente de condutividade térmica de 23,4 para 21,8 mW/m K.

Em um esforço paralelo, Gurgel *et al.* (2021) se aventuraram na produção de espumas de poliuretano flexíveis usando licor negro à base de eucalipto, óleo de mamona e glicerina loira. Sua abordagem envolveu a glicerólise do licor negro e glicerina loira em um banho quente mantido a 110 °C com agitação constante a 500 rpm por 4 horas. Etapas subsequentes incluíram a adição de óleo de mamona sob condições de atmosfera modificada (N₂) a 225 °C para evitar reações de oxidação, seguida por agitação magnética a 500 rpm por 120 minutos. O resultado foi a geração bem-sucedida de polióis para a produção de espumas flexíveis de poliuretano. Por outro lado, a utilização de biomassa sem a necessidade de um extenso pré-tratamento pode chamar a atenção dos interessados da indústria devido ao seu potencial para

otimizar processos de produção, reduzir custos e acelerar a produção como um todo (GURGEL *et al.*, 2021).

Carriço *et al.* (2017), em sua busca por formulações ótimas, experimentaram com várias proporções de glicerina loira e óleo de mamona. Através de avaliações de compressão paralela à direção de crescimento e condutividade térmica, eles identificaram que a formulação mais promissora compreendia 10% de glicerina loira e 90% de óleo de mamona (p/p, razão molar = 1:1).

Delucis *et al.* (2018), embarcaram na preparação de polióis para espumas de poliuretano rígidas, homogeneizando mecanicamente misturas de óleo de mamona, glicerina loira e proporções variáveis de NCO/OH. Seus esforços resultaram na produção bem-sucedida de espumas de poliuretano semi-rígidas e rígidas, sendo que uma razão NCO/OH de 1,2 produziu espumas rígidas com propriedades mecânicas superiores. Enquanto isso, Carriço *et al.* (2016) também exploraram a homogeneização mecânica de misturas físicas, incorporando lignina de polpa de eucalipto Kraft, óleo de mamona e glicerina loira em diferentes proporções. Sua pesquisa destacou o impacto significativo do óleo de mamona e da razão molar NCO/OH na melhoria da reticulação de uretano, levando, em última análise, ao aumento da rigidez nas espumas resultantes.

Esses esforços iluminam o potencial de polióis não convencionais derivados de glicerina loira e óleo de mamona no campo da produção de espumas de poliuretano. Conforme nos aprofundamos nessa pesquisa, torna-se cada vez mais evidente que, quando um poliól é adequadamente adaptado às exigências da produção de espumas de poliuretano rígidas, ele representa uma via promissora para a formulação de adesivos de poliuretano para madeira. O princípio subjacente reside na compatibilidade e reatividade consistentes dos polióis com isocianatos em diversas aplicações, destacando as possibilidades transformadoras que esse campo em crescimento oferece.

3 Metodologia

3.1 Materiais usados para o polioli

Três diferentes proporções de óleo de mamona (adquirido da empresa Dinâmica, localizada em Indaiatuba/SP) e glicerina loira (doada pela empresa OleoPlan, localizada em Veranópolis/RS) foram utilizadas como polioli de base vegetal, sendo elas: 2:1, 3:1 e 4:1. Portanto, as proporções óleo de mamona:glicerina loira em peso dos polióis foram de 67%:33%, 75%:25% e 80%:20%, respectivamente. Esses polióis foram preparados por mistura simples em agitador mecânico configurado para uma velocidade de 1000 rpm por 2 h. O diisocianato de difenil metileno (p-MDI) (adquirido da empresa Polysystem, localizada em Porto Alegre/RS) foi utilizado como fonte de NCO.

3.2 Caracterização do Polioli

Os polióis foram caracterizados quanto ao teor de hidroxila, viscosidade, densidade, teor de umidade e colorimetria. O teor de hidroxila foi determinado de acordo com a regra das misturas com base em valores conhecidos para esses materiais (óleo de mamona 160 mg de KOH.g⁻¹ e glicerol 250 mg de KOH.g⁻¹) e ainda considerando a composição da glicerina loira informada pelo fornecedor. Segundo a OleoPlan, a glicerina loira em estudo é composta por glicerol (80%), cinzas (8%) e umidade (12%). Usando esse mesmo critério foi definido o teor de umidade dos polióis.

A viscosidade foi medida usando o copo Ford nº 4 e, para tal, o copo foi preenchido com o polioli até a marcação indicada. Em seguida, um cronômetro foi acionado e o tempo necessário para que o líquido escoasse completamente através do orifício do copo foi registrado. O tempo de escoamento foi então convertido em segundos Ford (segundos/4), que é a unidade de medida utilizada pelo instrumento. Essa medida é diretamente proporcional à viscosidade do líquido, ou seja, quanto mais viscoso o líquido, mais tempo ele levará para escoar pelo copo e maior será o valor de segundos Ford registrado. A viscosidade dos polióis foi ainda determinada usando um viscosímetro Brookfield DV II+, equipado com eixos cilíndricos coaxiais

SC4-21, copos de amostra e jaqueta de circulação de água. A amostra (10 mL) foi transferida para a célula cilíndrica do viscosímetro e foi avaliada a 20 °C, utilizando um fuso nº 21 e uma velocidade de cisalhamento de 50 s⁻¹. A densidade aparente dos polióis foi medida usando uma pipeta graduada e uma balança analítica. A colorimetria foi realizada visualmente, comparando a coloração de cada poliól com a escala de mostrada na Figura 7, que é baseada na norma ASTM D1500.



Figura 7- Escala de cor conforme a norma ASTM D1500.
Fonte: ASTM D1500, 2017.

3.3 Fabricação e caracterização de adesivos

A preparação do adesivo consistiu em misturar cada poliól com p-MDI usando um agitador mecânico a 1000 rpm por 60 s, mantendo constante a relação NCO/OH de 1,3.

O tempo de gel, o tempo de superfície seca e o tempo livre de adesão foram determinados de acordo com ASTM D7487. O tempo de gelificação foi determinado com base no período correspondente entre o início da mistura dos componentes, o momento em que houve mudança colorimétrica, de bege para amarelo, e na alta mudança de consistência da mistura. Para a determinação do tempo de superfície seca, uma haste de madeira foi inserida sucessivamente até que uma marca visível aparecesse. O tempo livre de adesão foi determinado com base no período entre o início da mistura dos componentes até o momento em que o mesmo bastão de madeira não mais aderiu ao adesivo. O teor de sólidos foi determinado com auxílio de uma estufa elétrica ajustada para 100±3°C e balança analítica (com 4 casas decimais de precisão) pela razão simples entre massa inicial e massa final.

As características químicas foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) acoplada a um dispositivo de reflexão total atenuada (ATR) em um equipamento Perkin Elmer Spectrum (modelo 400). O espectro relatado de cada amostra é a média de 32 varreduras dentro da faixa

de 600–4000 cm^{-1} em um intervalo de varredura de 4 cm^{-1} . A estabilidade térmica foi avaliada usando um analisador termogravimétrico (TG), a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente (c.a. 20 $^{\circ}\text{C}$) a 800 $^{\circ}\text{C}$, que foi realizada usando um equipamento TA *Instruments* (modelo Q50) sob uma atmosfera de nitrogênio. A entalpia de reação adesiva (ΔH_p) foi monitorada via DSC em equipamento TA *Instruments* (modelo Q20) usando amostra de ~ 5 mg, atmosfera de N_2 (50 ml/min) e aquecimento de 25 a 250 $^{\circ}\text{C}$. A utilização de atmosfera de N_2 durante o TGA é justificada pela inatividade química do nitrogênio, que evita reações indesejadas, assegurando uma medição precisa da degradação térmica da amostra sob condições inertes. As amostras foram aquecidas, resfriadas e novamente aquecidas, sempre a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ no modo rampa.

As medidas do ângulo de contato aparente foram realizadas com o goniômetro Kruss (modelo DSA 100S). Para isso, uma gota de água deionizada de 15 μL foi colocada sobre cada adesivo e capturados os respectivos ângulos de contato, seis vezes até 60 s. No que tange a absorção de água dos adesivos, 5 amostras prismáticas nas dimensões 2 \times 2 \times 2 cm^3 foram imersas em água destilada em um béquer de 2 L e pesadas a cada 25 h com auxílio de uma balança analítica.

3.4 Caracterização da adesão

Os adesivos foram aplicados em madeiras de *Pinus elliottii* com aproximadamente 15 anos. Essa madeira proveio da cidade de Piratini/RS. Previamente, as tábuas foram preparadas com lixa d'água n $^{\circ}$ 60, conforme ASTM D905. Essas peças tinham as dimensões de 5,10 \times 5,40 \times 2,00 cm^3 (tangencial \times longitudinal \times radial). O adesivo foi aplicado nas duas superfícies a serem coladas, na gramatura de 200 g/m^2 e, posteriormente, as peças foram prensadas a frio na pressão de ~0,33 kgf/cm^2 por 24 h usando uma prensa hidráulica. Após a colagem, o plano lateral da linha de cola foi avaliado em microscópio óptico.

Para avaliar a influência do intemperismo na eficiência de adesão, 10 amostras ($n=10$) coladas com cada adesivo foram envelhecidas por imersão durante 24 h em duas condições diferentes: água fria (30 $^{\circ}\text{C}$) e água quente (100 $^{\circ}\text{C}$), além de 1 h em outras duas condições diferentes: solução ácida de H_2SO_4 (pH 3 a 70 $^{\circ}\text{C}$) e solução alcalina de NaOH (pH 13 a 70 $^{\circ}\text{C}$). Após, testes de cisalhamento na linha de cola foram

realizados a uma velocidade de $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ de acordo com a norma ASTM D905 usando uma máquina de teste universal Emic (modelo DL 30000).

4 Resultados e discussões

4.1 Características físicas e químicas dos polióis

Os resultados referentes ao teor de hidroxila, viscosidade, densidade, teor de umidade e coloração da escala de Gardner, são descritas na Tabela 1. O teor de hidroxila do polioliol 2:1 foi 21,25% e 39,90% em comparação com os polióis 3:1 e 4:1, respectivamente, devido à diminuição da porcentagem de óleo de mamona nesses dois últimos casos. Esse fenômeno ocorre, pois o glicerol é um triálcool, que, além de três átomos de carbono, oito átomos de hidrogênio, possui três grupos hidroxila (-OH) por molécula (CARRIÇO *et. al*, 2016). Essa característica química ainda confere alta miscibilidade em água e faz com que o glicerol possa ser facilmente oxidado a aldeídos ou ácidos carboxílicos. O mesmo comportamento foi observado para viscosidade. Isso provavelmente ocorreu, pois embora a viscosidade de ambos óleos possa ser considerada alta, o maior teor de hidroxilas e a presença de impurezas inorgânicas provavelmente ocasionou um acréscimo da viscosidade da glicerina loira. Assim, quanto menor foi o teor de glicerina loira, menor foi a viscosidade. Esses níveis de viscosidade são similares aos obtidos por alguns autores, Cui *et al.* (2017) e Godinho *et al.* (2021), e superiores aos obtidos por outros, Ang *et al.* (2014); Mishra e Kumar Sinha (2010) e Xue *et al.* (2015), sendo que todos esses estudos tratam de polióis destinados à obtenção de adesivos de PU para a madeira. A fim de ajustar os níveis de viscosidade, é possível adicionar acetato de atila ao polioliol, o que deve gerar um grande redução desses níveis (DESAI; EMANUEL; SINHA, 2003).

Tabela 1 - Propriedades físicas dos polióis.

Adesivos	2:1	3:1	4:1
Teor de hidroxilas (mg KOH/g)	582	480	416
Viscosidade cinemática (cP) (método Brookfield)	20958	20210	19817
Viscosidade cinemática (cst) (método copo Ford)	969,84	873,69	835,23
Densidade (g/cm ³)	1,042	1,016	1,019
Teor de umidade (%)	0,040	0,030	0,024
Cor	4,5	3	2

Fonte: AUTORA, 2023.

Foi observado um padrão de densidade regular entre as proporções de polióis, o que, parcialmente, se deve à impressão da metodologia usada, uma vez que um densímetro seria mais adequado. O teor de umidade dos polióis apresentou um valor abaixo de 1% em todos os casos. A partir desse nível, conforme Vale *et al.* (2019), há um processo de aceleração da formação de ligações cruzadas, que é prejudicial em adesivos de PU para a madeira (VALE *et al.*, 2019). Além disso, quando o polioli contém um teor de umidade elevado, isso pode afetar a reatividade química dos grupos hidroxilas e reduzir a eficácia da adesão. Também, um excesso de umidade pode aumentar a viscosidade do adesivo e reduzir sua capacidade de penetrar nas fibras da madeira, afetando ainda mais a qualidade da colagem. Por outro lado, se o teor de umidade do polioli for muito baixo, pode resultar em uma reação incompleta entre o polioli e o diisocianato, o que também pode levar a uma adesão fraca ou falha (HUANG; WANG, 2017; YAN *et al.*, 2008).

Quanto à escala Gardner, todas as cores ficaram em tons de amarelo, o que é característico de derivados do óleo de mamona. Assim, quanto maior o teor de óleo de mamona, mais amarelo foi o polioli. O óleo de mamona é amplamente descrito na literatura como um líquido incolor ou amarelado pálido (MENSAH; AWUDZA; BRIEN, 2018), enquanto a glicerina loira é referida na literatura como um líquido de coloração marrom escuro (WIN; TRABOLD, 2018). Isso explica os resultados aqui obtidos.

4.2 Propriedades reológicas do adesivo

Os resultados do tempo de gel, bem como os demais parâmetros reológicos, foram ligeiramente maiores para os polióis 3:1 e 4:1, o que indica que a glicerina desacelerou a reação dos polióis com o p-MDI (Tabela 2). O tempo de gel do adesivo mostrou-se inversamente proporcional ao teor de hidroxila dos polióis, o que provavelmente está associada à maior dificuldade de reação do p-MDI com hidroxilas da glicerina loira (MALIK; KAUR, 2016). Essas diferenças observadas nos tempos de reação ainda sugerem que a adição de glicerina loira levou a uma maior taxa de formação de ligação entre o p-MDI e o polioli, o que foi observado em um estudo antecedente do grupo, para polióis destinados à obtenção de espumas rígidas de PU (DELUCIS *et al.*, 2018c).

Tabela 2 - Propriedades reológicas de adesivos.

	2:1	3:1	4:1
Tempo de gel (min)	8	10	10
Tempo de secagem da superfície (min)	90	110	110
Tempo de aderência livre (min)	520	540	540

Fonte: AUTORA, 2023.

O tempo de gel em adesivos de PU é dependente de fatores como o tipo de agente de cura usado, a temperatura do ambiente e a quantidade de catalisador adicionado (DANESHVAR *et al.*, 2022). O aumento no tempo de gel pode ter implicações importantes na fabricação de peças de poliuretano, pois afeta o tempo disponível para moldagem ou outros processos de fabricação antes que a resina comece a solidificar. Por outro lado, o aumento no tempo de gel também pode permitir um tempo de trabalho mais longo para o adesivo de poliuretano antes que a colagem comece a ocorrer, o que pode ser vantajoso em algumas aplicações. Os tempos de gel, tempo de secagem da superfície e tempo de aderência livre foram muito semelhantes na comparação entre os polióis 3:1 e 4:1, indicando que as variações no balanço óleo de mamona/glicerina loira não afetaram esses parâmetros reológicos para essa comparação.

Sabe-se que a força de adesão varia consideravelmente de acordo com a molhabilidade e a natureza química do adesivo e do substrato. A molhabilidade de uma determinada superfície é uma medida de sua atratividade para um líquido, neste caso adesivo PU à base de óleo de rícino, e é afetada pela química, energia e textura da superfície. Um adesivo ideal deve se espalhar facilmente e atingir um bom contato molecular com a superfície, o que ocorre com mais eficiência quando o adesivo e o substrato têm polaridades semelhantes (SILVA; SANTANA; FORTE, 2010).

Ainda quanto à reatividade dos adesivos, verificou-se que houve um processo de decantação e separação de fases após 10 min de repouso do adesivo em um frasco plástico aberto (Figura 8). Após algumas horas, verificou-se ainda que o adesivo começou a expandir lentamente e essa expansão foi dada como finalizada ao dia seguinte. De acordo com Aristri *et al.* (2021), a expansão de adesivos de PU durante a cura pode ser positiva por dois motivos: i) essa expansão dos adesivos pode ajudar a preencher lacunas ou espaços vazios na união entre as peças de madeira, aumentando a adesão entre as superfícies de contato; ii) essa expansão pode ajudar

a reduzir o deslizamento das peças de madeira durante a cura do adesivo, melhorando a precisão do alinhamento e evitando deformações.

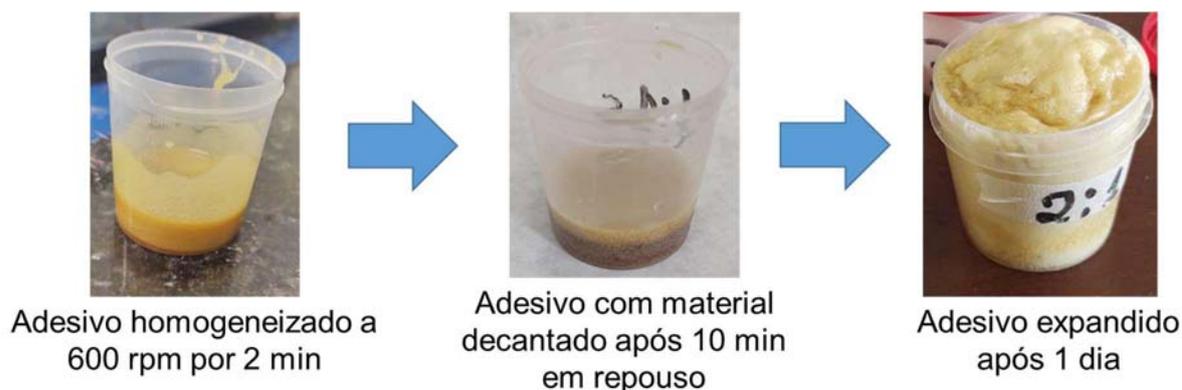


Figura 8- Fotografias dos adesivos deixados em repouso por diferentes períodos.
Fonte: AUTORA, 2023.

4.3 Propriedades químicas e físicas dos adesivos

Os espectros FT-IR dos adesivos curados são mostrados na Figura 9. O pico em 1030 cm^{-1} está relacionado à vibração de flexão C-H, enquanto as bandas em 1220 cm^{-1} e 1660 cm^{-1} são atribuídas às vibrações assimétricas de alongamento de as ligações C-O e as vibrações de estiramento do C=O do grupo uretano, respectivamente, enquanto o pico em 1400 cm^{-1} é atribuído à vibração de flexão das ligações C-H (AUNG *et al.*, 2014; LOPES *et al.*, 2021; XUE; WEN; SUN, 2015). Finalmente, as bandas entre 2850 e 2950 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento C-H e a banda na região de 3400 cm^{-1} é atribuída a grupos OH (DELUCIS *et al.*, 2018b; MISHRA; KUMAR SINHA, 2010; VALERO; GONZALEZ, 2012). Esses picos indicam uma formação adequada do polímero independentemente da formulação estudada.

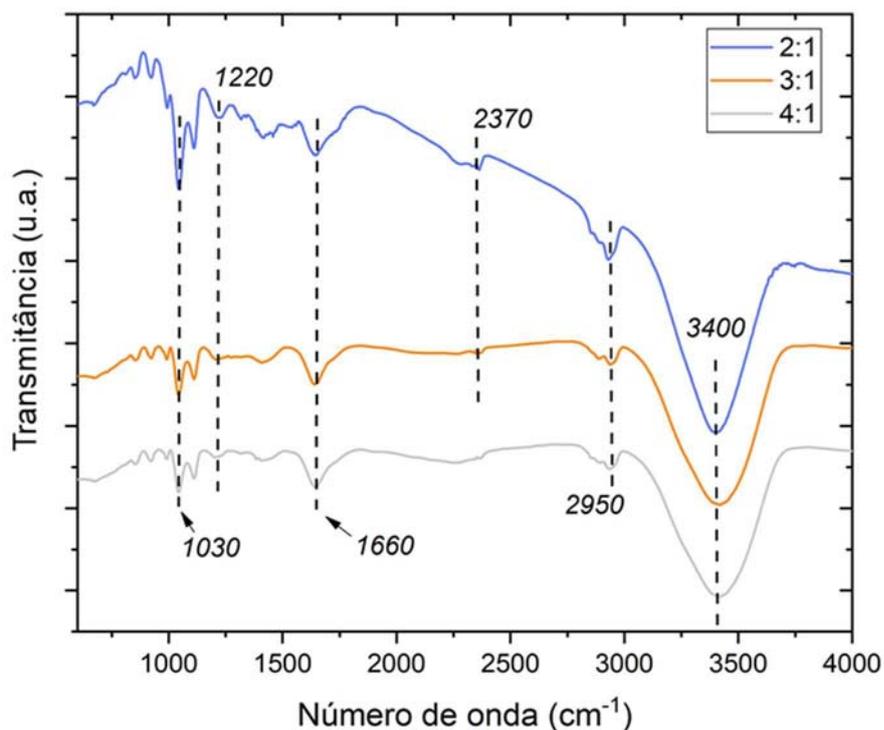


Figura 9- Espectros FT-IR de adesivos curados.
Fonte: AUTORA, 2023.

O pico em torno de 2370 cm^{-1} , relacionado à presença de grupos NCO não reagidos (JIANG *et al.*, 2021; JUHAIDA *et al.*, 2010; MALIK; KAUR, 2018; MOGHADAM *et al.*, 2016), só foi detectado no grupos de adesivos 2:1 e 3:1, onde os teores de glicerina loira foram maiores. Isso novamente indica que a adição de glicerina loira dificultou o consumo de hidroxilas pelos grupos NCO do p-MDI, mesmo considerando que foi mantida uma razão estequiométrica NCO/OH igual a 1,3 em todos os casos.

Em relação à decomposição térmica dos adesivos de PU (Figura 10), todos apresentaram curvas de formatos similares, o que indica que a adição de glicerina em diferentes proporções não levou a formação de novas estruturas químicas. A primeira etapa de degradação se deu até por volta de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pode ser associada à perda de água residual. Já, em torno de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, iniciou-se a degradação dos grupos NCO livres (GAMA; FERREIRA; BARROS-TIMMONS, 2019). Nessa etapa, somente os adesivos 2:1 e 3:1 apresentaram picos no gráfico DTG, o que confirma os resultados obtido por FTIR, que indicaram que o adesivo 4:1 teve todos os seus grupos NCO consumidos.

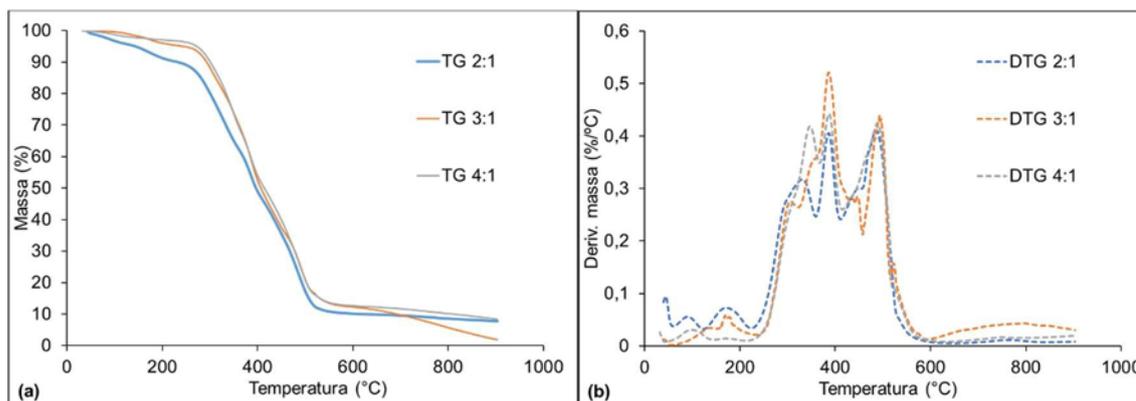


Figura 10- Curvas termogravimétricas de adesivos curados.
Fonte: AUTORA, 2023.

Uma outra etapa da degradação térmica por ser entendida entre 270 e 510 °C e pode estar relacionada com a decomposição estrutural de cadeias orgânicas, principalmente governada pela clivagem de grupos de ureia e degradação de grupos de uretano, que preferencialmente começam a partir de cadeias laterais (DELUCIS *et al.*, 2018c). Segundo Malik e Kaur (2018), as reações ocorrentes nessa faixa de temperatura envolvem a formação de CO₂, CO, além de aminas e aldeídos, devido a quebras de ligações duplas e simples, tais como C=O, C=C, C–O e C–H. A última etapa de degradação (após 530 °C) é atribuída à formação de carbono fixo (GAMA; FERREIRA; BARROS-TIMMONS, 2019).

O adesivo 2:1 apresentou a menor estabilidade térmica entre os adesivos em estudo ao longo de todo o perfil termogravimétrico, o que indica que a adição de glicerina loira reduziu essa propriedade dos adesivos. De acordo com a literatura, há dois motivos prováveis para essa redução da estabilidade térmica dos adesivos em função da adição de glicerina loira (CUI; LIU; LI, 2017; CUI; LUO; LI, 2017; HEJNA *et al.*, 2017b): i) aumento da acidez durante a reação de esterificação da glicerina com o isocianato, pois a mesma pode ser convertida em ácidos e essa maior acidez do sistema deve reduzir a estabilidade térmica do adesivo; ii) aumento da mobilidade molecular, pois a glicerina é um agente de baixa massa molecular que pode ser facilmente liberado do polímero, deixando para trás espaços vazios na matriz polimérica, pelos quais as moléculas do polímero podem ser mover.

Comportamento semelhante entre os adesivos também foi visualizado nas curvas DSC (Figura 11). É possível destacar três regiões importantes ao longo dos termogramas localizadas aproximadamente em 70 °C, 140 °C e 170 °C. A primeira região pode ser atribuída como dissociação de pequenos segmentos rígidos não

estruturados (JUTRZENKA TRZEBIATOWSKA; DEUTER; DATTA, 2017). A segunda e/ou terceira região referem-se à degradação de regiões no polímero em que há uma ordem de cadeia preferencial. Além disso, em todos os adesivos de PU, duas transições podem ser identificadas por um evento exotérmico seguido de um pico endotérmico em $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. A primeira transição é devido ao segmento macio do sistema contendo polioliol, já a segunda transição é devida ao segmento rígido contendo a ligação de uretano (MALIK; KAUR, 2018; TENORIO-ALFONSO; SÁNCHEZ; FRANCO, 2022b). Resultados similares já foram obtidos para materiais análogos (GADHAVE *et al.*, 2019). Além disso, o pico exotérmico localizado na faixa de $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ está associado a uma liberação de energia devido a etapas de cura, cristalização ou outros rearranjos irreversíveis da cadeia (TENORIO-ALFONSO; SÁNCHEZ; FRANCO, 2022b). Também, considerando que a área sob a curva DSC é proporcional à entalpia das transições térmicas, que é a quantidade de energia liberada ou absorvida durante as mudanças de estado físico ou químico do material, é possível presumir que um número maior de ligações foi formado devido à adição de glicerina, uma vez que a áreas sob as curvas mostradas na Figura 11 cresceram na seguinte ordem $2:1 > 3:1 > 4:1$.

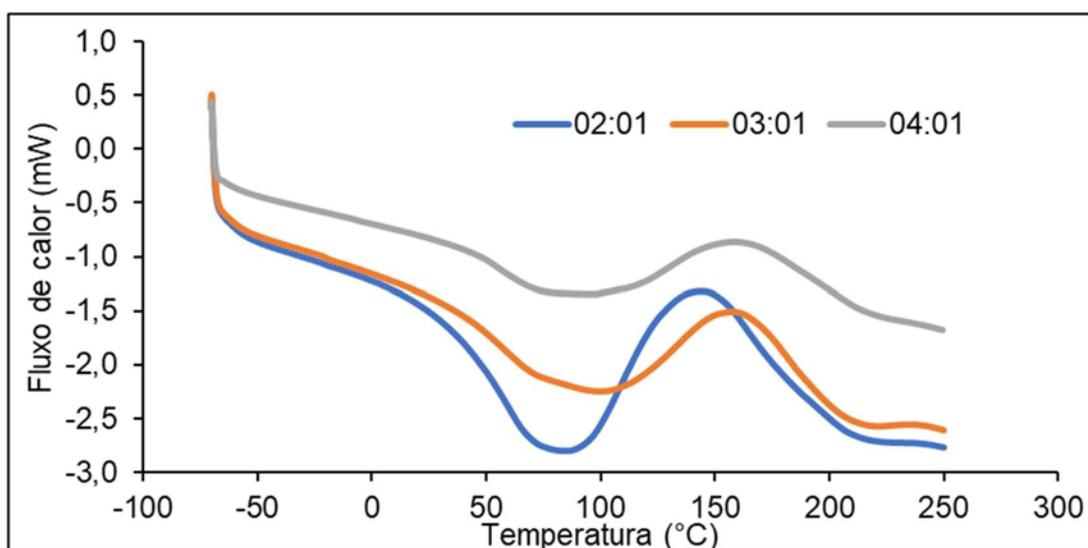


Figura 11- Curvas DSC dos adesivos.
Fonte: AUTORA, 2023.

O ângulo de contato dinâmico dos adesivos e a absorção de água são apresentados na Figura 12. O adesivo produzido com maior teor de glicerina (2:1) apresentou maior ângulo de contato, ou seja, comportamento mais hidrofóbico. Esse comportamento pode estar relacionado à presença de grupos hidrofóbicos na

estrutura da glicerina loira. Especialmente em se tratando da glicerina loira, impurezas como ácidos graxos livres, sabões e outros compostos orgânicos podem estar presentes. Essas impurezas podem reagir com o óleo de mamona durante a produção de polióis e gerar produtos que contêm grupos hidrofóbicos, como alquilas e alquenilas (DODANGEH *et al.*, 2020). Além disso, a adição de glicerina loira, tal como já mencionado, aumentou o teor de grupos hidroxila nos polióis, o que pode levar a uma maior reticulação das cadeias de PU durante a reação de polimerização. Isso resulta em uma rede mais densa e menos permeável, o que pode contribuir para a maior hidrofobicidade desses adesivos. Esse mesmo comportamento se refletiu na evolução do ganho de massa devido à imersão em água, em que o adesivo 2:1 absorveu uma quantidade menor de água ao longo do tempo.

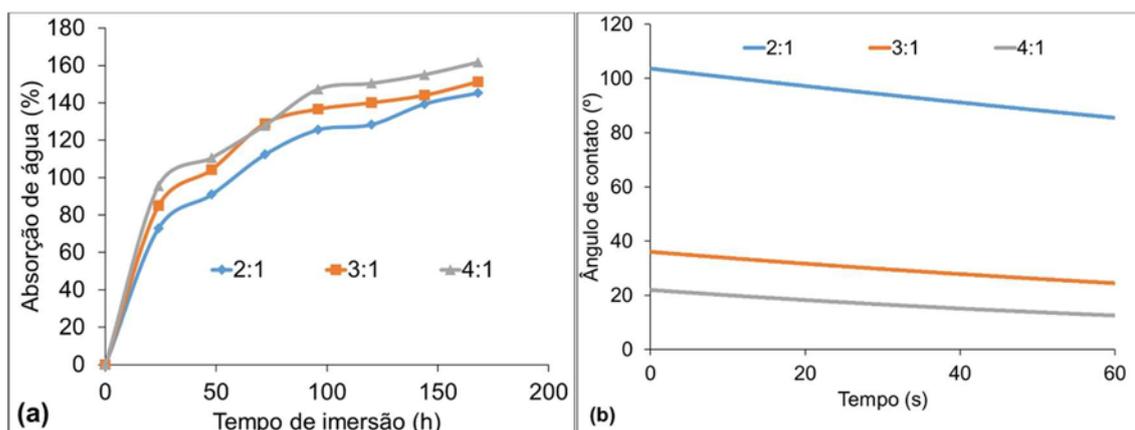


Figura 12- Ângulo de contato e absorção de água dos adesivos.
Fonte: AUTORA, 2023.

4.4 Resistência mecânica de adesivos

A Figura 13 mostra que as linhas de cola formadas pelos adesivos 3:1 e 4:1 foram igualmente homogêneas com uma espessura aproximada de 50 μm . Já o adesivo 2:1 apresenta uma linha de cola mais espessa (cerca de 70-80 μm), embora igualmente homogênea. Essa diferença para o adesivo 2:1 provavelmente se deve a sua maior viscosidade, o que dificulta o molhamento e a penetração na superfície da madeira.



Figura 13- Micrografias ópticas das linhas de cola.
Fonte: AUTORA, 2023.

Os dados de cisalhamento mostraram que, quanto maior foi teor de hidroxilas do poliol, mais resistente foi a linha de cola formada (Tabela 3 e Figura 14). Cabe ressaltar que todos os níveis médios obtidos antes dos envelhecimentos atingiram os níveis mínimos requeridos pela norma de desempenho mencionada na metodologia. Portanto, houve um destaque para a formulação 2:1, que apresentou os maiores níveis de resistência, tanto para a condição não-envelhecida como após o envelhecimento. Esse resultado ainda indica que, embora a linha de cola formada pelo molhamento do adesivo 2:1 tenha sido mais espessa, o que indica uma menor taxa de espalhamento e ancoragem do adesivo na superfície da madeira, esse poliol originou uma adesão de melhor qualidade. Esse resultado provavelmente se deve à maior formação de ligações uretânicas entre os grupos OH do poliol e NCO do p-MDI para o adesivo 2:1 (CUI et al., 2017).

Tabela 3 - Resistência ao cisalhamento em MPa das linhas de cola.

Grupo	2:1	3:1	4:1
Controle	4,67 ± 0,66	3,77 ± 1,65	3,42 ± 1,86
Água fria	4,43 ± 1,77	3,39 ± 0,56	2,91 ± 1,49
Água quente	4,30 ± 1,72	3,22 ± 1,41	2,62 ± 0,51
Solução ácida	3,55 ± 0,45	2,71 ± 1,19	2,33 ± 1,42
Solução alcalina	3,37 ± 1,35	2,58 ± 0,43	2,21 ± 1,13

Fonte: AUTORA, 2023.

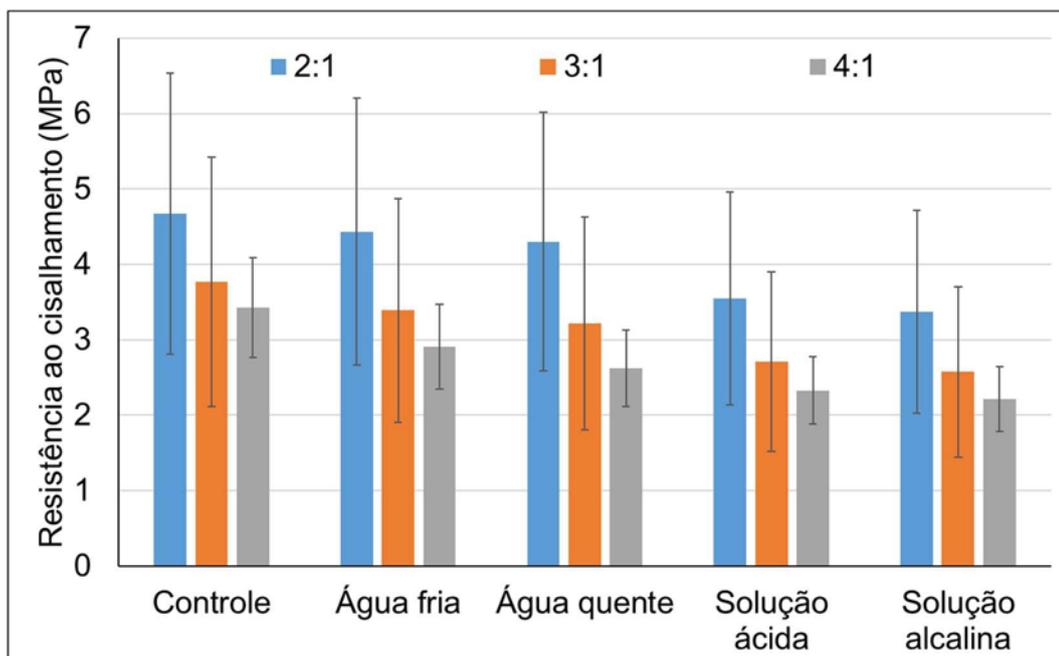


Figura 14- Resistência ao cisalhamento das linhas de cola.
Fonte: AUTORA, 2023.

De acordo com a norma americana ASTM D-5751 (2005), o valor médio de resistência ao cisalhamento de uma junta colada deve ser de pelo menos 60% do valor obtido para o ensaio da madeira sólida. Com base na literatura brasileira, a madeira de pinus proveniente do Brasil tem níveis de resistência ao cisalhamento variáveis entre 5 e 10 MPa (BORTOLETTO JÚNIOR 2008; MATOS; MOLINA, 2016). Assim, os adesivos aqui estudados deveriam atingir algo em torno de 3 e 6 MPa para satisfazer essa norma. Portanto, verifica-se que as ligações adesivas proporcionadas por todos os adesivos não envelhecidos atingiram o valor mínimo estipulado.

Sendo assim, o adesivo 2:1 apresentou boa resistência hidrolítica, perdendo apenas 5,1% e 7,9% de sua resistência quando exposto à água fria e quente, respectivamente. Já as formulações 3:1 e 4:1 apresentaram perdas de 10% e 14,58% e 14,91% e 23,59%, respectivamente. Esses resultados indicam que quanto maior foi o teor de glicerina loira do polioliol, maior foi a resistência inicial ao cisalhamento e também maior a resistência à perda de propriedades em água fria e quente. É de comum conhecimento que o PU apresenta baixa resistência em condições muito ácidas ou muito alcalinas, devido à hidrólise de ésteres e uretanos. As perdas de resistência em todos os casos estiveram entre 20% e 40%. Novamente, o adesivo 2:1 superou os demais adesivos, sendo seguido pelo adesivo 3:1. Por fim, é possível dizer que as resistências ao cisalhamento obtidas (próximas a 5 MPa) são similares a

estudos análogos recentemente publicados (CUI *et al.*, 2017; TENORIO-ALFONSO *et al.*, 2022). Isso indica que as formulações estudadas são promissoras para geração de produtos competitivos no mercado de adesivos de PU para a madeira.

5 Conclusões

No presente estudo, foram investigadas adições de glicerina loira em diferentes percentuais em óleo de mamona para a produção de polióis para adesivos de PU para colagem de madeira. Quanto aos polióis, a adição de glicerina loira elevou o teor de hidroxilas, a viscosidade e o teor de umidade, além de escurecer o aspecto físico dos polióis. A glicerina loira adicionada ainda reduziu os tempos de reação medidos para o adesivo 2:1 em relação aos adesivos 3:1 e 4:1. Esses adesivos ainda apresentaram tendência à decantação após 10 min e expansão por até 24 h. Os espectros FTIR indicaram que houve uma formação adequada de polímero PU e que o adesivo 4:1 teve todos os grupos NCO consumidos pelas hidroxilas do polioliol, diferentemente dos adesivos dotados de teores maiores de glicerina loira (*i.e.* 2:1 e 3:1), os quais apresentaram grupos NCO não reagidos, o que também foi confirmado com os resultados das análises termogravimétricas. A adição de glicerina loira ainda reduziu a estabilidade térmica dos adesivos, embora nenhum novo grupo químico tenha sido detectado por FTIR e aumentou também a hidrofobicidade superficial e volumétrica dos adesivos curados. Também, quanto maior foi a adição de glicerina loira, mais resistentes em cisalhamento e mais duráveis frente às degradações ocasionadas por água fria, água quente, solução ácida e solução alcalina foram os adesivos. Todos os adesivos finais não envelhecidos apresentaram níveis de resistência adesiva adequados de acordo com a norma americana usada como parâmetro de comparação (ASTM D905). Portanto, a adição de glicerina bruta em óleo de mamona para a produção de polióis para adesivos de poliuretano para colagem de madeira pode ser uma estratégia promissora para melhorar as propriedades mecânicas e durabilidade dos adesivos, mas deve-se ter cuidado para não comprometer a estabilidade térmica dos adesivos.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para pesquisas futuras, recomenda-se explorar a aplicação desses adesivos em painéis de madeira laminada cruzada (CLT) e outros painéis estruturais, avaliando seu desempenho em contextos mais específicos, como ambientes externos e sob diferentes condições climáticas. Além disso, analisar o potencial desses adesivos em

aplicações específicas de engenharia civil, como a construção de estruturas leves e sustentáveis, pode abrir novas perspectivas para o desenvolvimento e aprimoramento desses materiais adesivos.

Adicionalmente, a investigação sobre a viabilidade desses adesivos em setores como materiais de construção, indústria automotiva e aeroespacial é crucial. Essas indústrias demandam materiais adesivos avançados que possam oferecer não apenas resistência mecânica, mas também durabilidade em condições adversas. Explorar aplicações potenciais em componentes estruturais para construção civil, fabricação de veículos e equipamentos aeroespaciais pode fornecer insights valiosos sobre a versatilidade desses adesivos em diferentes ambientes e cenários.

Além disso, considerando a ênfase crescente na biocompatibilidade e sustentabilidade, a exploração de aplicações em dispositivos médicos é uma área promissora. Adesivos derivados de fontes renováveis, como glicerina e óleo de mamona, podem apresentar benefícios em termos de biocompatibilidade, reduzindo a dependência de materiais tradicionais e impactando positivamente o setor médico.

Referências

- ACOSTA, A. *et al.* Wood Flour Modified by Poly(furfuryl alcohol) as a Filler in Rigid Polyurethane Foams: Effect on Water Uptake. **Polymers**, v. 14, n. 24, p. 5510, 16 dez. 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/14/24/5510>>.
- AKINDOYO, J. O. *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications – a review. **RSC Advances**, p. 114453–114482, 2016.
- ANG, K. P. *et al.* Synthesis of palm oil-based polyester polyol for polyurethane adhesive production. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 6, 15 mar. 2014.
- ARANGUREN, M. I.; RÁCZ, I.; MARCOVICH, N. E. Microfoams based on castor oil polyurethanes and vegetable fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, n. 5, p. 2791–2800, 5 set. 2007. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/app.26526>>.
- ARISTRÌ, M. A. *et al.* Recent developments in lignin- and tannin-based non-isocyanate polyurethane resins for wood adhesives—a review. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 11, n. 9, 1 maio 2021.
- AUNG, M. M. *et al.* Synthesis and characterization of Jatropha (*Jatropha curcas* L.) oil-based polyurethane wood adhesive. **Industrial Crops and Products**, v. 60, p. 177–185, 2014.
- AYDIN, I. *et al.* A comparative study on some physical and mechanical properties of Laminated Veneer Lumber (LVL) produced from Beech (*Fagus orientalis* Lipsky) and Eucalyptus (*Eucalyptus camaldulensis* Dehn.) veneers. **Holz als Roh- und Werkstoff**, v. 62, n. 3, p. 218–220, 1 jun. 2004. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00107-004-0464-3>>.
- BARBIRATO, G. H. A. *et al.* OSB Panels with Balsa Wood Waste and Castor Oil Polyurethane Resin. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 2, p. 743–751, 1 fev. 2020. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12649-018-0474-8>>.
- BEKHTA, P. *et al.* Properties of Eco-Friendly Particleboards Bonded with Lignosulfonate-Urea-Formaldehyde Adhesives and pMDI as a Crosslinker. **Materials**, v. 14, n. 17, p. 4875, 27 ago. 2021. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/14/17/4875>>.
- BEKHTA, P.; HIZIROGLU, S.; SHEPELYUK, O. Properties of plywood manufactured from compressed veneer as building material. **Materials & Design**, v. 30, n. 4, p. 947–953, abr. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306908003403>>.
- BEKHTA, P.; SEDLIAČIK, J. Environmentally-Friendly High-Density Polyethylene-Bonded Plywood Panels. **Polymers**, v. 11, n. 7, p. 1166, 8 jul. 2019. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/11/7/1166>>.

BERAN, R. *et al.* Wood adhesives from waste-free recycling depolymerisation of flexible polyurethane foams. **Journal of Cleaner Production**, v. 305, 10 jul. 2021.

BORTOLETTO JÚNIOR, G.; GARCIA, J. N. Propriedades de resistência e rigidez à flexão estática de painéis OSB e compensados. **Revista Árvore**, v. 28, n. 4, p. 563–570, ago. 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-67622004000400010&lng=pt&tlng=pt>.

CAKIĆ, S. M. *et al.* The effects of the structure and molecular weight of the macrodiol on the properties polyurethane anionic adhesives. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 41, p. 132–139, 2013.

CARRIÇO, C. S. *et al.* Polyurethane foams for thermal insulation uses produced from castor oil and crude glycerol biopolyols. **Molecules**, v. 22, n. 7, 2017.

CARRIÇO, C. S.; FRAGA, T.; PASA, V. M. D. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols. **European Polymer Journal**, v. 85, p. 53–61, 2016.

CASDORFF, K. *et al.* About the influence of a water-based priming system on the interactions between wood and one-component polyurethane adhesive studied by atomic force microscopy and confocal Raman spectroscopy imaging. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 80, p. 52–59, 1 jan. 2018.

CONSTANT, T.; BADIA, M. A.; MOTHE, F. Dimensional stability of Douglas fir and mixed beech-poplar plywood: experimental measurements and simulations. **Wood Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 11–28, 1 jun. 2003. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00226-003-0165-9>>.

CRUZ, J. A.; AMICO, S. C.; BIANCHI, O. Effect of the aramid pulp on the physicochemical, viscoelastic properties and rheokinetics of polyurethanes. **Journal of Polymer Research**, 2023.

CUI, S.; LIU, Z.; LI, Y. Bio-polyols synthesized from crude glycerol and applications on polyurethane wood adhesives. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 798–805, 1 dez. 2017.

CUI, S.; LUO, X.; LI, Y. Synthesis and properties of polyurethane wood adhesives derived from crude glycerol-based polyols. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 79, p. 67–72, 1 dez. 2017.

DANESHVAR, S. *et al.* Preparation of polyurethane adhesive from wood sawdust polyol: Application of response surface methodology for optimization of catalyst and glycerol. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 1870–1883, 2022.

DE AVILA DELUCIS, R. *et al.* Forest-based resources as fillers in biobased polyurethane foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 3, 15 jan. 2018.

DELUCIS, R. DE A. *et al.* Construction: Rigid Bio-based Polyurethane Foams for Sandwich Panels. **Encyclopedia of Polymer Applications**, p. 1–15, 2018a.

DELUCIS, R. DE A. *et al.* Forest-based resources as fillers in biobased polyurethane foams. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 3, 15 jan. 2018b.

DELUCIS, R. DE A. *et al.* Thermal and combustion features of rigid polyurethane biofoams filled with four forest-based wastes. **Polymer Composites**, v. 39, n. S3, p. E1770–E1777, 1 jun. 2018c. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.24784>>.

DESAI, S. D.; EMANUEL, A. L.; SINHA, V. K. Biomaterial Based Polyurethane Adhesive for Bonding Rubber and Wood Joints. **Journal of Polymer Research**, v. 10, n. 4, p. 275–281, 2003. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1023/B:JPOL.0000004630.77120.bb>>.

DESAI, S. D.; PATEL, J. V.; SINHA, V. K. Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 23, n. 5, p. 393–399, jan. 2003. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749603000708>>.

DODANGEH, F. *et al.* Synthesis and characterization of alkoxy silane modified polyurethane wood adhesive based on epoxidized soybean oil polyester polyol. **Composites Part B: Engineering**, v. 187, 15 abr. 2020.

DORIEH, A. *et al.* A review of recent progress in melamine-formaldehyde resin based nanocomposites as coating materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 165, p. 106768, abr. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944022000650>>.

EPA. Proposed Designation of Di-Ethylhexyl Phthalate (DEHP) (1,2-Benzene-dicarboxylic acid, 1,2-bis (2-ethylhexyl) ester) (CASRN 117-81-7) as a High-Priority Substance for Risk Evaluation. p. 1–41, 2019.

FURTWENGLER, P.; AVÉROUS, L. Renewable polyols for advanced polyurethane foams from diverse biomass resources. **Polymer Chemistry**, v. 9, n. 32, p. 4258–4287, 2018.

GADHAVE, R. V. *et al.* Synthesis and characterization of lignin-polyurethane based wood adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 95, 1 dez. 2019.

GADHAVE, R. V.; MAHANWAR, P. A.; GADEKAR, P. T. Bio-Renewable Sources for Synthesis of Eco-Friendly Polyurethane Adhesives—Review. **Open Journal of Polymer Chemistry**, v. 07, n. 04, p. 57–75, 2017.

GAMA, N.; FERREIRA, A.; BARROS-TIMMONS, A. Cure and performance of castor oil polyurethane adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 95, 1 dez. 2019.

GODINHO, B. *et al.* Recycling of polyurethane wastes using different carboxylic acids via acidolysis to produce wood adhesives. **Journal of Polymer Science**, v. 59, n. 8, p. 697–705, 15 abr. 2021.

GRØSTAD, K.; PEDERSEN, A. Emulsion Polymer Isocyanates as Wood Adhesive: A Review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 24, n. 8–10, p. 1357–1381, jan. 2010. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1163/016942410X500981>>.

GUO, J. *et al.* Revealing the Mechanical Properties of Emulsion Polymer Isocyanate Film in Humid Environments. **Polymers**, v. 10, n. 6, p. 652, 11 jun. 2018. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/10/6/652>>.

GURGEL, D. *et al.* Flexible polyurethane foams produced from industrial residues and castor oil. **Industrial Crops and Products**, v. 164, p. 113377, jun. 2021. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669021001412>>.

HE, M. *et al.* Experimental Investigation on Lateral Performance of Timber-Steel Hybrid Shear Wall Systems. **Journal of Structural Engineering**, v. 140, n. 6, jun. 2014. Disponível em: <<https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29ST.1943-541X.0000855>>.

HEJNA, A. *et al.* The influence of crude glycerol and castor oil-based polyol on the structure and performance of rigid polyurethane-polyisocyanurate foams. **Industrial Crops and Products**, v. 95, p. 113–125, jan. 2017b. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669016307038>>.

HU, S.; LI, Y. Polyols and polyurethane foams from base-catalyzed liquefaction of lignocellulosic biomass by crude glycerol: Effects of crude glycerol impurities. **Industrial Crops and Products**, v. 57, p. 188–194, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.03.032>>.

HUANG, G.; WANG, P. Effects of preparation conditions on properties of rigid polyurethane foam composites based on liquefied bagasse and jute fibre. **Polymer Testing**, v. 60, p. 266–273, jul. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941817302386>>.

JAKOB, M. *et al.* The strength and stiffness of oriented wood and cellulose-fibre materials: A review. **Progress in Materials Science**, v. 125, p. 100916, abr. 2022. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642521001407>>.

JIANG, W. *et al.* Preparation of polyurethane adhesives from crude and purified liquefied wood sawdust. **Polymers**, v. 13, n. 19, 1 out. 2021.

JUHaida, M. F. *et al.* Liquefaction of kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) core for wood laminating adhesive. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 4, p. 1355–1360, fev. 2010.

JUTRZENKA TRZEBIATOWSKA, P.; DEUTER, I.; DATTA, J. Cast polyurethanes obtained from reactive recovered polyol intermediates via crude glycerine decomposition process. **Reactive and Functional Polymers**, v. 119, p. 20–25, 1 out.

2017.

KARACABEYLI, E.; DOUGLAS, B. **CLT Handbook - U.S. Edition**. [S.l.]: FPInnovations, 2013.

KARACABEYLI, E.; GAGNON, S. **Canadian CLT Handbook - Volume I**. [S.l.]: FPInnovations, 2019.

KERCHE, E. F. *et al.* Micro fibrillated cellulose reinforced bio-based rigid high-density polyurethane foams. **Cellulose**, v. 28, n. 7, p. 4313–4326, 9 maio 2021. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s10570-021-03801-1>>.

KÖKEN, N.; AYDIN, S. Synthesis of Reactive Polyurethane Adhesives and Studying the Effect of Ketonic Resins. **Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 1–10, 15 fev. 2020. Disponível em: <<http://dergipark.org.tr/en/doi/10.18596/jotcsa.495458>>.

KOLLMANN, F. F. P.; CÔTÉ, W. A. **Principles of Wood Science and Technology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1968.

KUMAR, R. N.; PIZZI, A. **Adhesives for Wood and Lignocellulosic Materials**. [S.l.]: Wiley, 2019. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119605584>>.

LEI, H.; FRAZIER, C. E. Curing behavior of melamine-urea-formaldehyde (MUF) resin adhesive. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 62, p. 40–44, out. 2015. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749615000925>>.

LIU, J. *et al.* Bonding performance of melamine-urea–formaldehyde and phenol-resorcinol–formaldehyde adhesive glulams at elevated temperatures. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 98, p. 102500, abr. 2020. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749619302507>>.

LLIGADAS, G. *et al.* Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis: Current State-of-the-Art. **Biomacromolecules**, p. 2825–2835, 2010.

LOPES, P. J. G. *et al.* Tannin-based extracts of Mimosa tenuiflora bark: features and prospecting as wood adhesives. **Applied Adhesion Science**, v. 9, n. 1, 1 dez. 2021.

LUO, X.; LI, Y. Synthesis and Characterization of Polyols and Polyurethane Foams from PET Waste and Crude Glycerol. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 22, n. 3, p. 318–328, 9 set. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10924-014-0649-8>>.

MALIK, M.; KAUR, R. Mechanical and Thermal Properties of Castor Oil–Based Polyurethane Adhesive: Effect of TiO₂ Filler. v. 00, n. 0, p. 1–7, 2016.

MALIK, M.; KAUR, R. Mechanical and Thermal Properties of Castor Oil–Based Polyurethane Adhesive: Effect of TiO₂ Filler. **Advances in Polymer Technology**, v.

37, n. 1, p. 24–30, 1 fev. 2018.

MANTANIS, G. I. *et al.* Adhesive systems used in the European particleboard, MDF and OSB industries. **Wood Material Science & Engineering**, v. 13, n. 2, p. 104–116, mar. 2018.

MARAIS, B. N.; BRISCHKE, C.; MILITZ, H. Wood durability in terrestrial and aquatic environments – A review of biotic and abiotic influence factors. **Wood Material Science & Engineering**, v. 17, n. 2, p. 82–105, 4 mar. 2022. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/17480272.2020.1779810>>.

MATOS, G. DA S.; MOLINA, J. C. Resistência da madeira ao cisalhamento paralelo às fibras segundo as normas ABNT NBR 7190:1997 e ISO 13910:2005. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 21, n. 4, p. 1069–1079, dez. 2016.

MCKEON, T. A. Castor (*Ricinus communis* L.). **Industrial Oil Crops**. [S.l.]: Elsevier, 2016. p. 75–112. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978189399798100004X>>.

MENSAH, M. B.; AWUDZA, J. A. M.; BRIEN, P. O. Castor oil : a suitable green source of capping agent for nanoparticle syntheses and facile surface functionalization. 2018.

MISHRA, D.; KUMAR SINHA, V. Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 30, n. 1, p. 47–54, jan. 2010.

MOGHADAM, P. N. *et al.* Preparation of polyurethane wood adhesives by polyols formulated with polyester polyols based on castor oil. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, v. 68, p. 273–282, 1 jul. 2016.

MOHAMMADABADI, M. *et al.* Low-velocity impact response of wood-strand sandwich panels and their components. **Holzforschung**, v. 72, n. 8, p. 681–689, 26 jul. 2018. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/hf-2017-0169/html>>.

MOUBARIK, A. *et al.* Cornstarch and tannin in phenol–formaldehyde resins for plywood production. **Industrial Crops and Products**, v. 30, n. 2, p. 188–193, set. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669009000442>>.

NAVAS, M. B. *et al.* Transesterification of soybean and castor oil with methanol and butanol using heterogeneous basic catalysts to obtain biodiesel. **Chemical Engineering Science**, v. 187, p. 444–454, set. 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250918302823>>.

OZARSKA, B. A review of the utilisation of hardwoods for LVL. **Wood Science and Technology**, v. 33, n. 4, p. 341–351, 20 set. 1999. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s002260050120>>.

PAPP, E. A.; CSIHA, C. Contact angle as function of surface roughness of different

wood species. **Surfaces and Interfaces**, v. 8, p. 54–59, set. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2468023017300512>>.

PARIS, J. L. *et al.* Phenol formaldehyde adhesives formulated for advanced X-ray imaging in wood-composite bondlines. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 580–591, 26 jan. 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-013-7738-2>>.

PENG, L. *et al.* Fire resistance performance of unprotected wood–wood–wood and wood–steel–wood connections: A literature review and new data correlations. **Fire Safety Journal**, v. 45, n. 6–8, p. 392–399, nov. 2010. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0379711210000706>>.

RÉH, R. *et al.* Utilization of Birch Bark as an Eco-Friendly Filler in Urea-Formaldehyde Adhesives for Plywood Manufacturing. **Polymers**, v. 13, n. 4, p. 511, 8 fev. 2021. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2073-4360/13/4/511>>.

RIEGER, B. *et al.* (Org.). **Synthetic Biodegradable Polymers**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. v. 245. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-27154-0>>. (Advances in Polymer Science).

RINDLER, A. *et al.* Dimensional stability of multi-layered wood-based panels: a review. **Wood Science and Technology**, v. 51, n. 5, p. 969–996, 7 set. 2017. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s00226-017-0940-7>>.

ROWELL, R. M. (Org.). **Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites**. [S.l.]: CRC Press, 2012. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9781439853818>>.

SCHOELER, G. P. *et al.* SARS-CoV-2 removal with a polyurethane foam composite. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 8, p. 22024–22032, 25 out. 2022. Disponível em: <<https://link.springer.com/10.1007/s11356-022-23758-3>>.

SILVA, B. B. R.; SANTANA, R. M. C.; FORTE, M. M. C. A solventless castor oil-based PU adhesive for wood and foam substrates. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 30, n. 7, p. 559–565, out. 2010.

SLABOEHM, M.; MAI, C.; MILITZ, H. Bonding Acetylated Veneer for Engineered Wood Products—A Review. **Materials**, v. 15, n. 10, p. 3665, 20 maio 2022. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1944/15/10/3665>>.

SOMANI, K. P. *et al.* Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 23, n. 4, p. 269–275, 2003.

SUDHA, G. S. *et al.* Castor oil modified by epoxidation, transesterification, and acrylation processes: Spectroscopic characteristics. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 22, n. 6, p. 519–525, 18 ago. 2017. Disponível em:

<<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/1023666X.2017.1334171>>.

SZYCHER PHD, M. (Org.). **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. [S.l.]: CRC Press, 2012. Disponível em: <<https://www.taylorfrancis.com/books/9781439863138>>.

TENORIO-ALFONSO, A.; SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M. Impact of the processing method on the properties of castor oil/cellulose acetate polyurethane adhesives for bonding wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 116, p. 103153, jul. 2022a. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0143749622000707>>.

TENORIO-ALFONSO, A.; SÁNCHEZ, M. C.; FRANCO, J. M. Impact of the processing method on the properties of castor oil/cellulose acetate polyurethane adhesives for bonding wood. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 116, 1 jul. 2022b.

TOUT, R. Review of adhesives for furniture. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 20, n. 4, p. 269–272, 2000.

TR, N. B. Structural characterization of castor oil nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. **Polymers**, v. 38, n. 10, p. 2467–2473, 1997.

UGARTE, L. *et al.* Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 545–551, dez. 2014. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669014005731>>.

UPRETY, B. K. *et al.* Utilization of microbial oil obtained from crude glycerol for the production of polyol and its subsequent conversion to polyurethane foams. **Bioresource Technology**, v. 235, p. 309–315, jul. 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852417304078>>.

VALE, M. *et al.* Replacement of petroleum-derived diols by sustainable biopolyols in one component polyurethane foams. **Journal of Cleaner Production**, v. 212, p. 1036–1043, 2019.

VALERO, M. F.; GONZALEZ, A. Polyurethane adhesive system from castor oil modified by a transesterification reaction. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 44, n. 5, p. 433–442, 1 set. 2012.

VLADIMIROVA, E.; GONG, M. Veneer-Based Engineered Wood Products in Construction. **Engineered Wood Products for Construction**. [S.l.]: IntechOpen, 2022. . Disponível em: <<https://www.intechopen.com/chapters/80677>>.

WANG, B. J.; DAI, C. Hot-pressing stress graded aspen veneer for laminated veneer lumber (LVL). **Holzforschung**, v. 59, n. 1, p. 10–17, 1 jan. 2005. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/HF.2005.002/html>>.

WANG, S. *et al.* Strong, detachable, and self-healing dynamic crosslinked hot melt polyurethane adhesive. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 3, n. 9, p. 1833–1839, 2019.

WATANDO, H. *et al.* Improving chemical recycling rate by reclaiming polyurethane elastomer from polyurethane foam. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 12, p. 3354–3359, dez. 2006. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391006001960>>.

WIN, S. S.; TRABOLD, T. A. Sustainable Waste-to-Energy Technologies: Transesterification. **Sustainable Food Waste-To-energy Systems**. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 89–109. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128111574000061>>.

XUE, B. L.; WEN, J. L.; SUN, R. C. Producing lignin-based polyols through microwave-assisted liquefaction for rigid polyurethane foam production. **Materials**, v. 8, n. 2, p. 586–599, 2015.

YAN, Y. *et al.* Preparation and characterization of water-blown polyurethane foams from liquefied cornstalk polyol. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 110, n. 2, p. 1099–1111, 15 out. 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.28692>>.

YEBOAH, A. *et al.* Castor oil (*Ricinus communis*): a review on the chemical composition and physicochemical properties. **Food Science and Technology**, v. 41, n. suppl 2, p. 399–413, 2021. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612021000600399&tlng=en>.

ZHANG, C. *et al.* Soy-castor oil based polyols prepared using a solvent-free and catalyst-free method and polyurethanes therefrom. **Green Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 1477, 2013. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=c3gc40531a>>.