



CIRCULAR TÉCNICA Nº 35

PBP/3.1.4

SEMINÁRIO: “Resina de Pinus Implantados no Brasil”

IPEF – INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS
Depto. De Silvicultura – Curso de Engenharia Florestal – ESALQ-USP

Piracicaba – SP 11 e 12 de maio de 1978.

**RESINAGEM E QUALIDADE DE RESINAS DE PINHEIROS TROPICAIS:
I. COMPARAÇÕES ENTRE ESPÉCIES E ÉPOCA DE RESINAGEM**

José Otávio Brito
Luiz E. G. Barrichelo
Luiz Eduardo Gutierrez
José Francisco Trevisan

Seção de Química, Celulose e Papel
Depto. De Silvicultura – ESALQ/USP

Resinagem e Qualidade de Resinas de Pinheiros Tropicais: I. Comparação entre espécies e época de resinagem

José Otávio Brito*
Luiz E. G. Barrichelo*
Luiz Eduardo Gutierrez**
José Francisco Trevisan***

1. Introdução

Os pinheiros são utilizados como essência florestal em nossos reflorestamentos há cerca de 16 anos tendo sido introduzidos em nosso País visando principalmente o abastecimento de indústrias de celulose e serraria.

Ao lado da madeira as árvores do gênero *Pinus* fornecem um produto de exudação denominado genericamente de resina ou óleo resina. Por destilação, a resina fornece uma fração volátil denominada terebentina e uma fração fixa, o breu. A terebentina é utilizada como solvente de certas tintas especiais e principalmente, como matéria-prima de indústrias químicas e farmacêuticas. O breu é aplicado na fabricação de tintas, vernizes, plásticos, lubrificantes, adesivos, inseticidas, germicidas e bactericidas. Seu principal emprego, todavia, está na fabricação de cola de breu de uso generalizado na indústria de papel.

No Brasil, de alguns anos para cá, a obtenção da resina tem despertado a atenção dos órgãos oficiais de pesquisas e empresas privada que cultivam o *Pinus*. Porém as atenções estão voltadas principalmente para o *Pinus elliottii*, uma espécie que se desenvolve no sul do País, sendo relativamente esparsas as observações sobre os pinheiros tropicais e suas potencialidades.

Mediante estes fatos a Seção de Química, Celulose e Papel (SQCF) do Depto. De Silvicultura – ESALQ-USP vem realizando como parte de um programa de pesquisas intitulado Programa de Melhoria da Qualidade de Pinheiros Tropicais sob patrocínio financeiro do Banco Nacional do Desenvolvimento Econômico (BNDE), estudos sobre a obtenção de resina que tem por objetivos:

- a) Avaliação do efeito da espécie, idade e local de ocorrência dos pinheiros tropicais.
- b) Avaliação dos caracteres genéticos e de melhoramento ligados à produção de resina de pinheiros tropicais.
- c) Avaliação das possíveis alterações na qualidade da madeira das árvores sob processo de extração de resina por resinagem.

O trabalho que ora apresentamos mostra os primeiros resultados referentes à avaliação da produção de resina e avaliação da qualidade do breu e terebentina dela obtidos em função de variações na espécie de pinheiros tropicais e da época de resinagem. São apresentados os resultados referentes à dois trimestres de estudos.

2. Material

* Seção de Química, Celulose e Papel – Depto. De Silvicultura ESALQ/USP.

** Depto. De Bioquímica – ESALQ/USP.

*** Quarto anista do Curso de Engenharia Florestal – ESALQ/USP.

Como material para obtenção de resina escolheu-se três povoamentos de pinheiros tropicais (*P. caribaea* var. *bahamensis*, *P. oocarpa* e *P. kesya*) e um povoamento de pinus sub-tropical (*P. elliottii* var. *elliottii*) todos com 10 anos de idade, implantados sob espaçamento 3 x 2 m em terrenos da ESALQ – Piracicaba, sob mesmas condições de solo. Incluiu-se o povoamento de *P. elliottii* var. *elliottii* como referência por ser esta espécie bastante difundida para a obtenção de resinas.

Em cada povoamento foram escolhidas 10 árvores que melhor representassem em diâmetro e em aspecto fenotípico a média da população. As árvores escolhidas foram devidamente identificadas e nelas tomados seus diâmetros à altura do peito (DAP).

Os valores relativos aos diâmetros médios ao nível do peito (DAP) das árvores resinadas são mostradas no quadro I.

Quadro I. Diâmetros médios ao nível do peito (DAP) das árvores resinadas

ESPÉCIE	DAP médio (cm)	Coef. de Var. (%)
<i>P. caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	18,4	12,39
<i>P. oocarpa</i>	21,3	9,01
<i>P. kesya</i>	25,7	15,72
<i>P. elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	15,4	8,12

3. Obtenção, Processamento e Armazenamento da Resina

Na obtenção de resina utilizou-se a técnica de resinagem proposta por CLEMENTS (1960) mediante a abertura de estrias, aplicação de H₂SO₄ a 50% e coleta de resina em recipientes plásticos à cada 15 dias.

Transportados para laboratório as resinas eram pesada para cálculo do rendimento de produção.

Após pesagem as resinas das 10 árvores de cada povoamento eram juntadas num só lote de produção por espécie. Esse lote era homogeneizado e posteriormente dele retirado uma sub-amostra de ± 100 g. Esta sub-amostra era peneirada e acondicionada em novo recipiente hermeticamente fechado e guardado em geladeira à 5°C.

Estas operações eram repetidas à cada coleta de resina sendo que ao final de cada trimestre se obteve uma sub-amostra completa com cerca de ± 600 g de resina limpa para a obtenção de breu e terebentina e realização de análises dos mesmos.

4. Período de Resinagem

A resinagem se processou durante o período de 01/09/77 a 24/02/78 correspondendo a dois trimestres subdivididos em coletas e aberturas de estrias quinzenais, compreendendo a seguinte composição mensal:

- Setembro
 - Outubro
 - Novembro
- 1º Trimestre (Primavera)

- Dezembro
- Janeiro
- Fevereiro

2º Trimestre (Verão)

Durante o citado período de resinagem o comportamento climático mensal com relação à temperatura se mostrou conforme apresentado no quadro II e ilustrado no gráfico I.

Quadro II. Temperaturas máximas, mínimas e médias correspondentes ao período de resinagem

Mês	Quinzena	Temperatura (°C)		
		Média	Máxima	Mínima
Setembro	1 ^a	20,8	28,7	13,0
	2 ^a	21,7	29,4	14,1
Outubro	3 ^a	22,3	29,6	15,0
	4 ^a	23,9	31,1	16,7
Novembro	5 ^a	23,9	30,9	17,0
	6 ^a	23,2	28,9	17,6
Dezembro	7 ^a	21,9	27,3	16,5
	8 ^a	22,1	28,5	15,7
Janeiro	9 ^a	24,1	29,0	19,2
	10 ^a	24,8	32,2	17,4
Fevereiro	11 ^a	24,8	32,1	17,5
	12 ^a	24,4	31,4	17,4

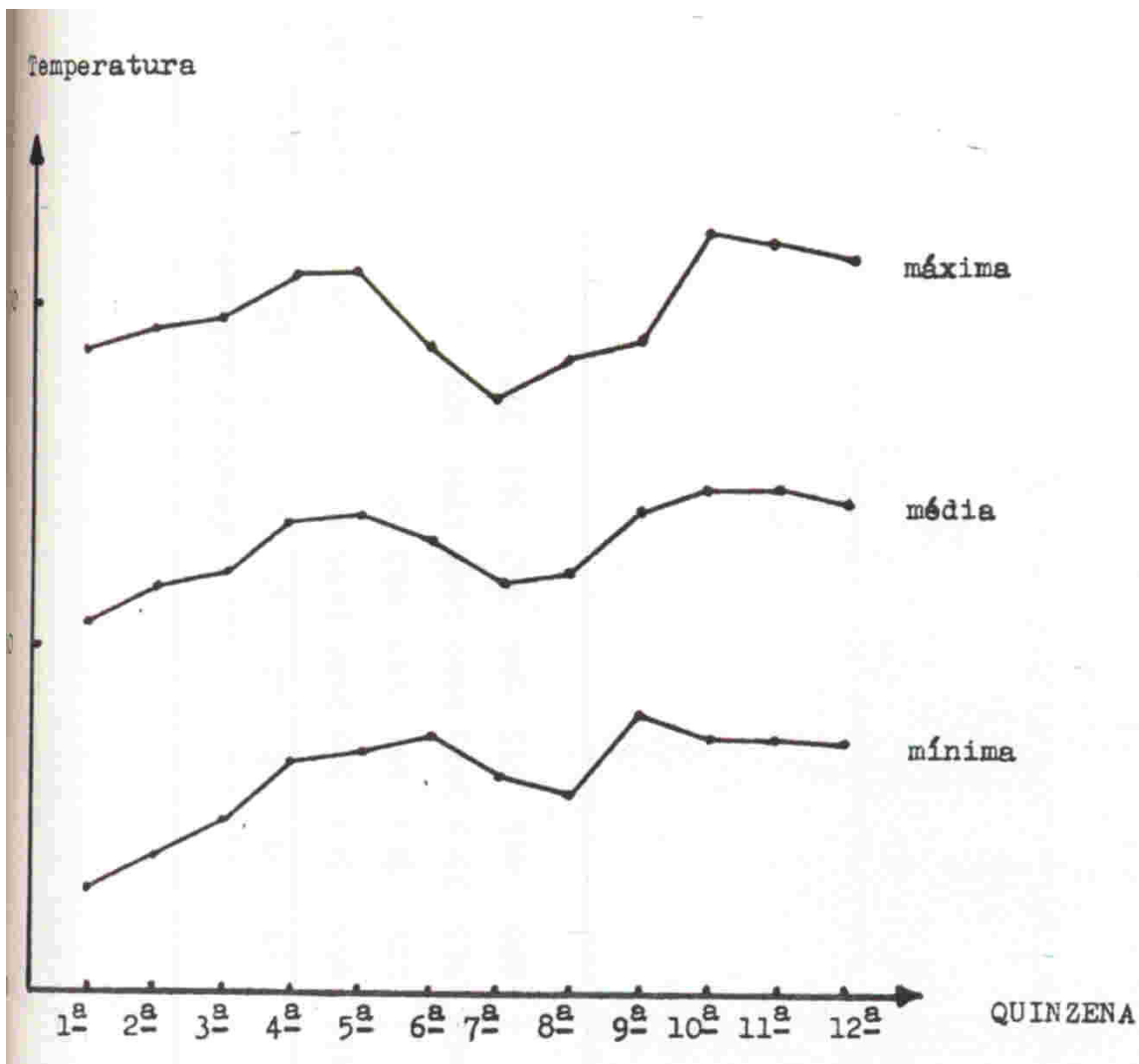


Gráfico I. Temperaturas máximas, mínimas e médias correspondentes ao período de resinagem

5. Rendimento das Resinagens

Os resultados das produções quinzenais de resina são mostrados no quadro III e ilustrados nos gráficos II, III, IV e V.

Quadro III. Produção quinzenal de resina

ESPÉCIE	PRODUÇÃO QUINZENAL (g)											
	1ª	2ª	3ª	4ª	5ª	6ª	7ª	8ª	9ª	10ª	11ª	12ª
<u>P. elliotii</u> var. <u>elliotii</u>	463	563	1393	1406	1496	1052	761	1194	1400	2149	1616	2205
<u>P. oocarpa</u>	717	559	535	783	803	1073	356	739	646	896	622	825
<u>P. caribaea</u> var. <u>bahamensis</u>	1913	1385	1415	1460	1523	1794	871	913	1063	1627	1065	1057
<u>P. kesya</u>	670	441	655	544	362	361	170	757	873	651	412	810

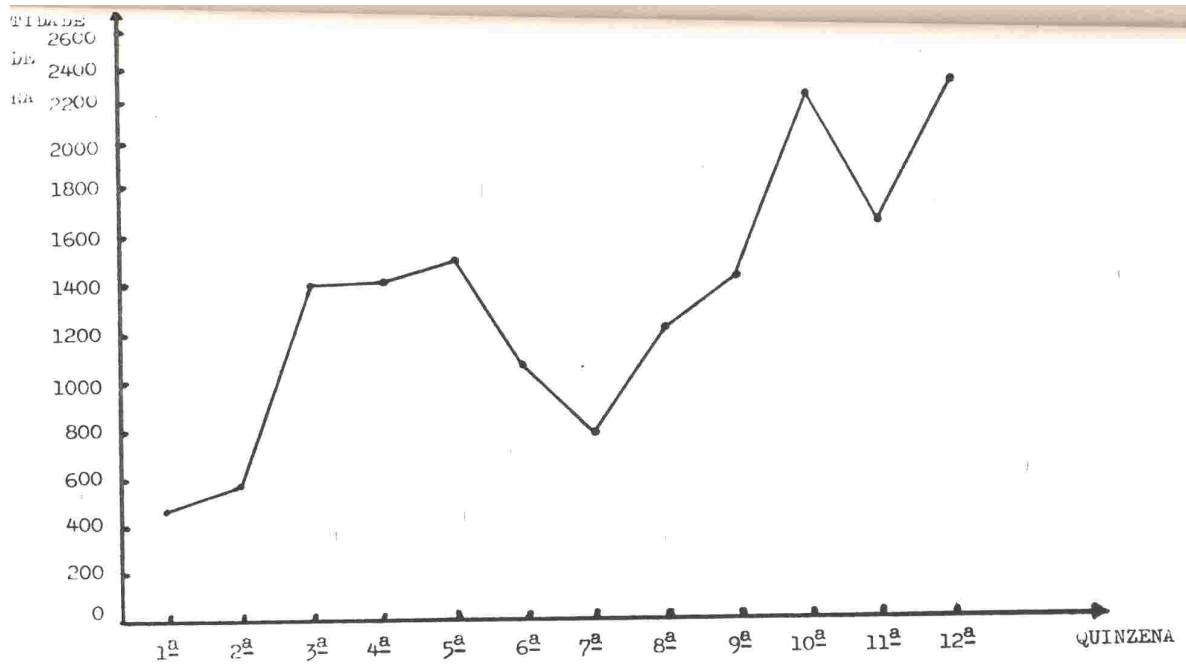


Gráfico II. Produção quinzenal de resina de P. elliottii var. elliottii

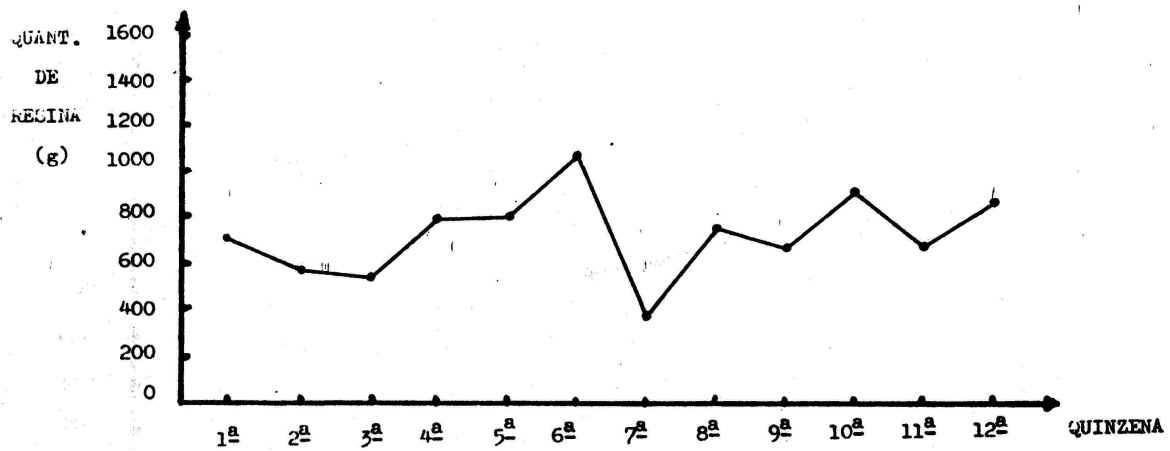


Gráfico III. Produção quinzenal de resina de P. oocarpa

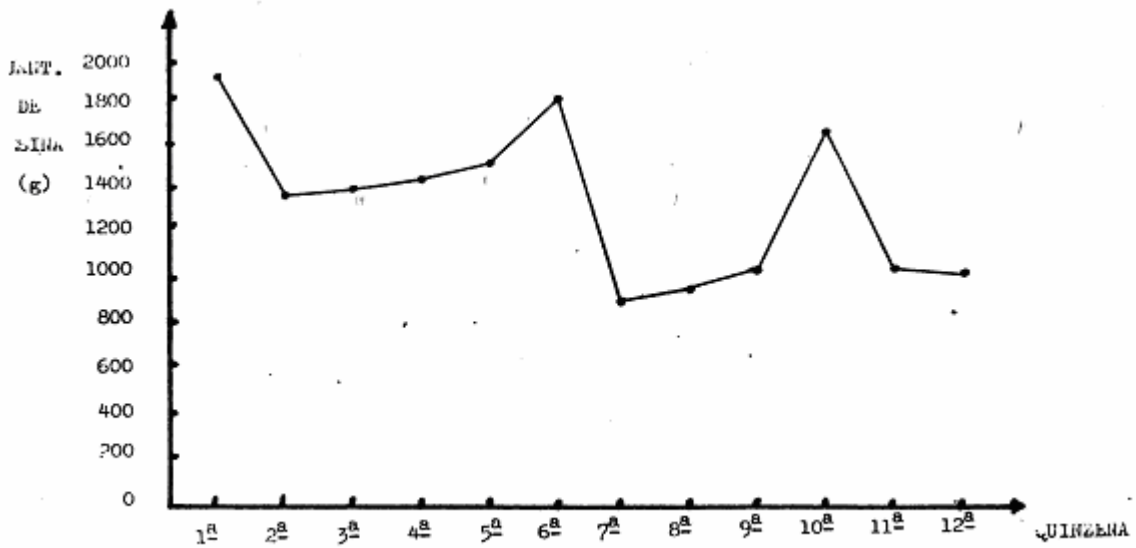


Gráfico IV. Produção quinzenal de resina de *P. caribaea* var. *bahamensis*

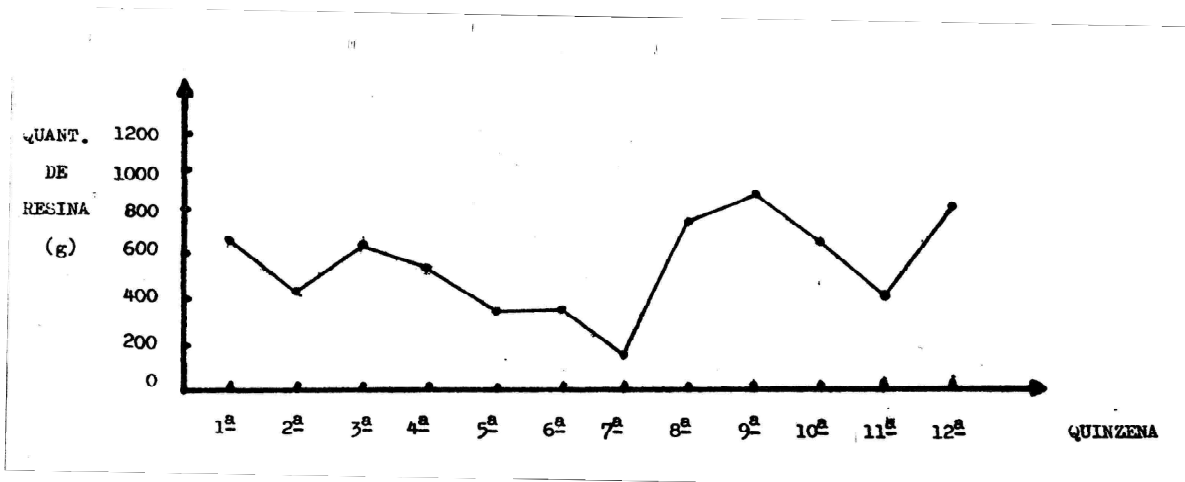


Gráfico V. Produção quinzenal de resina de *P. kesya*

Os resultados da produção total trimestral de resina coletada por espécie são mostrados no quadro IV e ilustrados no gráfico VI.

Quadro IV. Produção total de resina por trimestre

ESPÉCIE	PRODUÇÃO (g)	
	1º TRIM.	2º TRIM.
<u>P. elliotii</u> var. elliotii	6373	9325
<u>P. oocarpa</u>	4470	4084
<u>P. caribaea</u> var. bahamensis	9490	6596
<u>P. kesya</u>	3032	3675

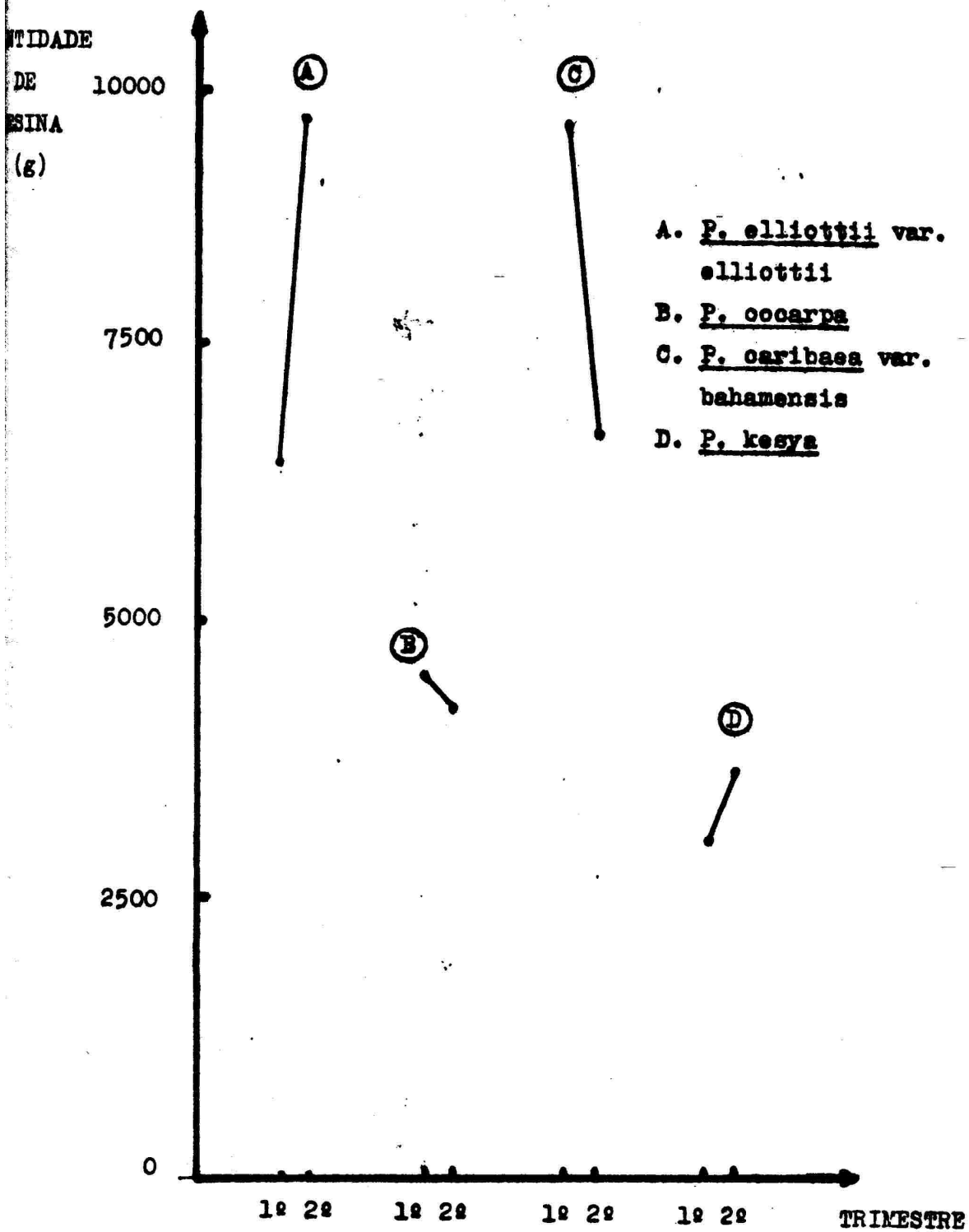


Gráfico VI. Produção trimestral de resina

6. Qualidade da Resina, Breu e Terebentina

As resinas sofreram um processo de destilação à vácuo conforme preconizado por MIROV (1961) separando-se o breu e a terebentina os quais eram devidamente quantificados. Os resultados dos teores de breu e terebentina encontrados em tais destilações são mostrados no quadro V. Os resultados representam a média de duas destilações.

Quadro V. Teores de breu e terebentina das resinas

ESPÉCIE	TEOR (%)			
	1º TRIM.		2º TRIM.	
	BREU	TEREBENTINA	BREU	TEREBENTINA
<u>P. elliotii</u> var. <u>elliotii</u>	79,6	13,3	78,0	16,1
<u>P. oocarpa</u>	82,2	10,3	80,3	13,3
<u>P. caribaea</u> var. <u>bahamensis</u>	77,0	16,2	79,2	15,1
<u>P. kesya</u>	84,8	7,1	85,4	7,3

O breu foi analisado quanto à sua qualidade em termos de número de acidez e número de saponificação. A terebentina foi analisada quanto ao seu índice de refração e composição química quantitativa. Para esta determinação utilizou-se cromatografia à gás mediante as seguintes condições:

- Cromatógrafo à gás marca CG – Modelo 17
- Detector – ionização de chama
- Coluna – aço inox contendo dietilenoglicol succinato
- Gás de arraste – Nitrogênio
- Temperatura da coluna – 80°C
- Injeção da amostra – ½ microlitro

Os resultados das análises do breu e da terebentina são mostrados no quadro VI, VII, VIII e IX.

Quadro VI. Resultados das análises do breu

ESPÉCIE	1º TRIMESTRE				2º TRIMESTRE			
	A	B	C	D	A	B	C	D
<u>P. elliotii</u> var. <u>elliotii</u>	158,3	184,0	7,5	0,2	160,0	181,0	7,0	0,3
<u>P. oocarpa</u>	160,0	179,0	7,0	0,3	162,0	180,0	7,3	0,3
<u>P. caribaea</u> var. <u>bahamensis</u>	171,0	180,0	7,5	0,3	173,0	178,0	7,3	0,1
<u>P. kesya</u>	160,0	171,0	6,0	0,3	158,0	170,0	6,2	0,2

- A. N° de Acidez
- B. N° de Saponificação
- C. % de Insaponificáveis
- D. % de Cinzas

Quadro VII. Resultados das determinações dos índices de refração da terebentina

ESPÉCIE	1º TRIMESTRE	2º TRIMESTRE
	IND. REFRAÇÃO	IND. REFRAÇÃO
<u>P. elliottii</u> var. elliottii	1,4698	1,4687
<u>P. oocarpa</u>	1,4712	1,4723
<u>P. caribaea</u> var. bahamensis	1,4700	1,4719
<u>P. kesya</u>	1,4683	1,4691

Quadro VIII. Composição química da terebentina do 1º trimestre

	COMPONENTE						
	A	B	C	D	E	F	G
<u>P. elliottii</u> var. elliottii	62,0	27,6	7,0	-	-	-	3,3
<u>P. oocarpa</u>	43,2	6,8	16,5	-	5,3	26,4	1,8
<u>P. caribaea</u> var. bahamensis	50,9	2,4	14,8	6,8	2,6	-	22,4
<u>P. kesya</u>	47,5	2,8	20,8	-	12,0	13,2	3,6

- A. alfa-pineno (%)
- B. beta-pineno (%)
- C. beta-felandreno (%)
- D. careno (%)
- E. longifoleno (%)
- F. limoneno (%)
- G. outros (%)

Quadro IX. Composição química da terebentina do 2º trimestre

	COMPONENTE						
	A	B	C	D	E	F	G
<u>P. elliottii</u> var. elliottii	63,0	26,3	7,3	-	-	-	3,4
<u>P. oocarpa</u>	40,1	8,1	15,0	-	6,0	23,0	3,0
<u>P. caribaea</u> var. bahamensis	49,9	3,4	16,1	5,0	3,0	-	23,0
<u>P. kesya</u>	48,0	2,1	15,0	-	13,0	14,9	3,1

- A. alfa-pineno (%)
- B. beta-pineno (%)
- C. beta-felandreno (%)
- D. careno (%)
- E. longifoleno (%)
- F. limoneno (%)
- G. outros (%)

7. Discussão e Conclusão

De posse dos resultados alcançados até o presente momento pode-se observar que de modo genérico houve influência da temperatura local sobre a produção de resina para as

quatro espécies ensaiadas. Uma diminuição na temperatura acarretou como conseqüência uma redução na produção de resina. Esse fato ficou bem evidenciado no período entre a 6ª e 8ª quinzenas de resinagem em que a temperatura sofreu uma queda brusca, com os níveis de produção de resina reduzindo-se consideravelmente. Para o caso dos pinheiros tropicais as reduções nas produções de resina atingiram níveis inferiores aqueles alcançados nas primeiras coletas, em que as temperaturas foram menores que a do período entre a 6ª e 8ª quinzenas.

É interessante notar-se que o P. elliottii var. elliottii e o P. keysa tiveram suas produções decrescendo paulatinamente com a queda da temperatura no decorrer das quinzenas até a 7ª. No caso do P. oocarpa e do P. caribaea var. bahamensis a queda na produção foi brusca vindo ocorrer somente na 7ª quinzena.

Restringindo-se somente ao período inicial de resinagem pode-se observar que os pinheiros tropicais mesmos à temperaturas mais baixas já possuem uma produtividade normal de resina, ao contrário do P. elliottii var. elliottii que passou a ter aumento na produção somente ao se observar acréscimos na temperatura local. A influência da temperatura sobre a produção de resina em pinheiros tropicais parece ser mais evidenciada quando a resinagem já tenha passado pelos estágios iniciais.

Após o período de queda de temperatura do local de resinagem com o conseqüente aumento da mesma as reações nas produções de resina das espécies foram diferentes. No caso do P. elliottii var. elliottii a reação foi a de um forte aumento na produção acima das iniciais. Para o P. oocarpa e P. keysa as reações foram a de uma volta a produção normal inicial. O P. caribaea var. bahamensis por sua vez teve uma reação no sentido de uma diminuição na produção de resina. Tanto isto é verdade que a produção total de resina do P. elliottii no 2º trimestre aumentou em cerca de 1/3 em relação à produção do 1º. Por sua vez o P. oocarpa e o P. keysa mantiveram as produções do 2º trimestre praticamente iguais ao do 1º. O P. caribaea var. bahamensis teve sua produção do 2º trimestre reduzida em cerca de 1/3 em relação à produção do 1º.

Com relação à composição e propriedades do breu e terebentina para os parâmetros analisados observou-se não haver diferenças entre aqueles obtidos da resina do 1º trimestre e aqueles obtidos a partir da resina do 2º trimestre para as quatro espécies estudadas.

Individualmente comparados os breus das quatro espécies estudadas, independentemente da origem da resina (1º ou 2º trimestre), mostraram resultados para nº de acidez, nº de saponificação, teor de materiais insaponificáveis e teor de cinzas que os colocou dentro da faixa normalmente citada na literatura e sem maiores distorções.

Com relação à terebentina, também independentemente da origem da resina (1º ou 2º trimestre), o P. elliottii var. elliottii mostrou maiores teores de alfa e beta-pineno que, de acordo com ASSUMPÇÃO (1976) são os componentes mais importantes da terebentina em termos de comercialização. Sob este aspecto a qualidade da terebentina se mostrou inferior em ordem decrescente para o P. caribaea var. bahamensis, P. oocarpa e P. keysa.

8. Bibliografia Citada

1. CLEMENTES, R.W., 1960 Modern Gum Naval Stores Methods. U.S. Department of Agriculture. Forest Service. 29p.
2. MIROV, N.T., 1961. Composition of Gum Turpentine of Pines. Technical Bulletin N° 1239. USDA Forest Service. 158p.

3. ASSUMPÇÃO, R.M.V., JORDÃO, M.C.S. e COMANDINI, M.R., 1976. Qualidade de Goma Resina de Pinus spp. Anais do IX Congresso Anual da ABCP. p.169-72.