

QUALIDADE DO BREU E TERE Bintina DE PINHEIROS TROPICAIS*

José Otávio Brito**
Luiz Ernesto George Barrichelo**
Luiz E. Gutierrez***

O.D.C. - 866.1:174.7 *Pinus*

SUMMARY

The objective of this paper was the study of the *Pinus elliottii* var. *elliottii*, *Pinus oocarpa*, *Pinus caribaea* var. *bahamensis* and *Pinus kesyia* oleoresin properties.

Based on results and discussion it was possible to conclude:

- a) The yield of rosin was higher for *P. kesyia* than those of other pines.
- b) The yield of turpentine was higher for *P. caribaea* and *P. elliottii* than those of other pines.
- c) The *P. kesyia* rosin showed the better properties and the *P. oocarpa* rosin showed the worst properties.
- d) The better turpentine chemical composition was showed by the *P. elliottii* and *P. kesyia*.

1. INTRODUÇÃO

A resinagem é um dos processos mais difundidos para obtenção de resina de *Pinus*. Através de destilação é possível a separação de uma fração volátil (terebintina) e uma fração fixa (breu) tendo ambas, considerável importância industrial. A terebintina tem aplicações diversas no campo químico e farmacêutico, sendo utilizada como solvente de tintas e vernizes, cânfora sintética, etc. Outros usos incluem sua composição em fungicidas, bactericidas e germicidas. O breu é normalmente utilizado na fabricação de colas para papel, vernizes e tintas, borracha e adesivos.

Na atualidade, o breu tem tido uma aplicação industrial maior, sendo considerado o produto mais importante da destilação da resma.

O aumento das áreas de plantio de pinheiros tropicais no Brasil tem viabilizado a exploração dos mesmos para a obtenção de resina. Com isso, torna-se cada vez mais necessária a caracterização dos produtos obtidos através da análise de suas propriedades físicas e químicas.

As características do breu obtido da resina de alguns pinheiros tropicais foram apresentadas por ASSUMPCÃO (1973). Segundo o autor, para amostras de resina de *Pinus oocarpa* o breu obtido apresentou qualidade não muito boa devido seu alto teor de materiais insaponificáveis. A resina de *Pinus patula* foi a que forneceu breu de pior qualidade pelo

* Trabalho de pesquisa desenvolvido para o Projeto de Pesquisa Tecnológica para Melhoria da Qualidade do Pinho, do Convênio USP-BNDE/FUNTEC N.º 305/76, junto ao Departamento de Silvicultura - ESALQ/USP

** Professor da USP-ESALQ - Dept.o de Silvicultura - Setor de Química, Celulose e Energia

*** Professor da USP-ESALQ - Dept.º de Bioquímica

teor de insaponificáveis enormemente altos. O breu obtido de *Pinus insularis*, por sua vez, foi o que apresentou melhores valores para número de saponificação, número de acidez, teor de insaponificáveis, cor e ponto de amolecimento. A resina obtida do *P. patula* forneceu terebintina de pior qualidade, devido ao baixo teor de alfa e beta-pineno nela existentes. No entanto o autor afirma que as resinas de *Pinus elliottii* e *Pinus caribaea*, produziram derivados com qualidade razoável para uma exploração comercial.

No presente trabalho procurou-se analisar a qualidade do breu e terebintina de espécies de pinheiros tropicais implantados na região de Piracicaba - SP. A título de comparação, foi incluído, também, o *Pinus elliottii* var. *elliottii* por ser uma espécie tradicional em termos de obtenção de resina.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Material

Foram analisadas resinas obtidas das seguintes espécies de *Pinus*, todas aos 9 anos de idade:

Pinus elliottii var. *elliottii*

Pinus oocarpa

Pinus caribaea var. *bahamensis*

Pinus kesiya

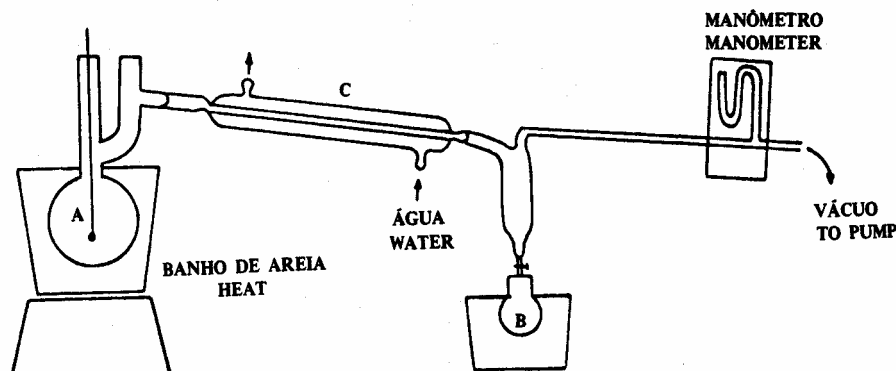
2.2. Métodos

2.2.1. Obtenção de Resina

A resina foi obtida por resinagem na árvore em pé e aplicação de H₂SO₄ 50%, conforme preconizado por CLEMENTS (1960).

2.2.2. Destilação da Resina

A resina de cada espécie foi destilada sob vácuo (4 repetições por espécie), utilizando-se aparelhagem de vidro, conforme mostrado na figura 1:



- A. Balão com resina (Oleoresin)
 B. Coletor de terebentina (Turpentine)
 C. Condensador (Condenser)

FIGURA 1. Aparelhagem para destilação da resina.
FIGURE 1. Apparatus for vacuum distillation of oleoresin

A resina foi colocada no balão A e submetida à destilação a vácuo (10 mm Hg). O aquecimento indireto, em banho de areia, atingiu cerca de 180°C a 200°C e a destilação foi interrompida quando não mais se observa a saída de líquido no final do condensador C, e recolhido no balão B.

Terminada a destilação, separou-se a água da terebintina por decantação, tendo sido medido o volume de terebintina, o qual, juntamente com sua densidade possibilitaram a obtenção de sua percentagem em peso na resina.

O breu resultante foi pesado para cálculo de seu percentual na resina.

2.2.3. Análise do Breu

- O breu foi analisado quanto a:
- Número de saponificação;
 - Teor de materiais insaponificáveis;
 - Número de acidez; e
 - Cor.

2.2.4. Análises da Terebintina

A terebintina foi analisada para a determinação da sua composição química. Para tanto, utilizou-se cromatografia de fase gasosa pelo emprego de um aparelho cromatógrafo CG-17 de ionização de chama, com coluna 0,6 x 200 cm, de aço inox, empacotada com DEGS a 18%. O gás de arraste foi nitrogênio com fluxo de 30 ml/min e volume injetado de 0,5 a 1,0 µl.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Rendimentos das destilações

Os rendimentos médios das destilações, em termos de breu e de terebintina, são mostrados nas Tabelas 1 e 2.

TABELA 1. Rendimento em breu
TABLE 1. Rosin yield

ESPÉCIES SPECIES	RENDIMENTO MÉDIO MEAN YIELD (%)	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO COEFFICIENT OF VARIATION (%)
<i>P.elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	78,9	1,80
<i>P. oocarpa</i>	82,1	2,68
<i>P. caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	80,3	2,00
<i>P. kesiya</i>	87,3	3,17

De acordo com os resultados obtidos, o maior teor de breu foi encontrado para a resina do *P. kesiya* (87,3%). Para as demais espécies, os rendimentos mostraram-se bastante semelhantes, estando situados na faixa de 78,9 a 82,1 %.

TABELA 2. Rendimento em terebintina
TABLE 2. Turpentine yield

ESPÉCIES SPECIES	RENDIMENTO MÉDIO MEAN YIELD (%)	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO COEFFICIENT OF VARIATION (%)
<i>P.elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	15,9	3,64
<i>P. oocarpa</i>	12,7	2,89
<i>P. caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	15,5	2,41
<i>P. kesiya</i>	7,1	6,08

Na Tabela 2 pode-se observar que existe uma grande variação entre os rendimentos em terebintina. As resinas do *P. elliottii* e do *P. caribaea* mostraram rendimentos semelhantes e correspondentes aos mais elevados dentre as espécies testadas. A seguir, situaram-se o *P. oocarpa* e *P. kesiya* numa ordem decrescente.

3.2. Análises do breu

3.2.1. Número de Saponificação

Os resultados das determinações do número de saponificação do breu são mostrados na Tabela 3.

TABELA 3. Número de saponificação
TABLE 3. Saponification number

ESPÉCIES SPECIES	N.º DE SAPONIFICAÇÃO SAPONIFICATION NUMBER	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO COEFFICIENT OF VARIATION (%)
<i>P.elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	163,9	5,20
<i>P. oocarpa</i>	148,4	2,23
<i>P. caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	160,5	2,96
<i>P. kesiya</i>	173,7	4,16

Os valores para número de saponificação mostraram-se diferentes entre as espécies. Dessa maneira, em função de que, quanto maior o número de saponificação de um breu, melhor é a sua qualidade, pode-se dizer que em ordem decrescente as melhores espécies foram o *P. kesiya*, o *P. elliottii*, o *P. caribaea* e, por fim, o *P. oocarpa*.

3.2.2. Teor de Materiais Insaponificáveis

Os resultados das determinações do teor de materiais insaponificáveis são mostrados na Tabela 4.

TABELA 4. Teor de materiais insaponificáveis
TABLE 4. Unsaponifiable matter

ESPÉCIES SPECIES	MATERIAIS INSAPONIFICÁVEIS UNSAPONIFIABLE MATTER	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO COEFFICIENT OF VARIATION (%)
<i>P.elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	9,3	17,38
<i>P. oocarpa</i>	15,8	19,12
<i>P. caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	9,8	8,03
<i>P. kesiya</i>	4,5	16,32

O breu obtido da resina de *P. oocarpa* mostrou qualidade inferior no que diz respeito ao seu teor de materiais insaponificáveis, que atingiu 15,8%, ou seja, um valor elevado. Sob o mesmo enfoque, o breu do *P. kesiya* mostrou-se bastante satisfatório, com um valor de 4,5%. O breu do *P. elliottii* e do *P. caribaea* apresentaram valores semelhantes.

3.2.3. Número de Acidez

Os resultados das determinações do número de acidez são mostrados na Tabela 5.

TABELA 5. Número de acidez
TABLE 5. Acid number

ESPÉCIES SPECIES	N.º DE ACIDEZ ACID NUMBER	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO COEFFICIENT OF VARIATION (%)
<i>P.elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	161,5	2,36
<i>P. oocarpa</i>	143,9	3,61
<i>P. caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	155,7	5,84
<i>P. kesiya</i>	172,7	4,75

Em termos práticos, o breu do *P. kesiya* apresentou o melhor resultado para número de acidez, pois seu valor foi o mais elevado. O breu do *P. elliottii*, *P. caribaea* e *P. oocarpa* apresentaram, na ordem, valores decrescentes para o número de acidez, e portanto, qualidade também decrescente.

3.2.4. Cor

Os resultados das determinações da cor do breu são mostrados na Tabela 6.

TABELA 6. Análises da cor do breu (*)

TABLE 6. Rosin color

ESPÉCIES SPECIES	COR COLOR
<i>P.elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	WW
<i>P. oocarpa</i>	WW
<i>P. caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	X
<i>P. kesiya</i>	WG

(*) Os resultados são representativos da mistura dos breus de cada destilação e para cada Espécie.

Pela observação da Tabela 6, pode-se depreender que, com exceção do breu do *P. caribaea* var. *bahamensis*, os demais breus mostraram-se bastante satisfatórios quanto à coloração, que foi bastante clara.

3.3. Análises da terebintina

Os resultados da composição química das terebintinas são mostrados na Tabela 7.

Dos resultados obtidos pode-se observar que a terebintina da resina de *Pinus caribaea* var. *bahamensis* apresentou o maior teor de betafelandreno em relação às demais, o que a deixa em plano inferior em termos de importância comercial. Nestes termos, as terebintinas do *P. elliottii* var. *elliottii* e *P. kesiya* mostraram comportamentos muito bons, por apresentarem teores elevados de alfa e betapineno.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho procurou analisar as características de qualidade do breu e terebintina obtidos por destilação a vácuo de resinas de espécies de *Pinus*. No caso, não foram levados em conta os aspectos relacionados aos rendimentos das espécies em termos de produção de resina, o que já foi analisado por BRITO; BARRICHELO & TREVISAN (1978), para as espécies aqui citadas.

TABELA 7. Composição química das terebintinas
TABLE 7. Turpentine chemical composition

ESPÉCIES SPECIES	Componentes Composition						
	A	B	C	D	E	F	G
<i>P. elliottii</i> var. <i>elliottii</i>	63,5	16,6	8,7	5,3	-	1,2	4,7
<i>P. oocarpa</i>	52,8	3,9	13,9	5,6	-	20,3	3,5
<i>P. caribaea</i> var. <i>bahamensis</i>	52,3	1,6	17,4	2,8	18,0	3,2	4,7
<i>P. kesiya</i>	65,9	-	12,2	12,7	3,2	-	6,0

A - Alfa-pineno	E - Limoneno
- α - pinene	-Limonene
B - Beta-pineno	F - Alfa-1elandreno + careno
- β - pinene	- α - phellandrene + carene
C - Beta-felandreno	G - Outros
- β - phellandrene	- Others
D - Longifoleno	
- Longipholene	

De acordo com os resultados alcançados e discutidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

a) A resina que apresentou o maior rendimento em breu foi a do *P. kesiya*. Com rendimentos em breu significativamente inferiores, as resinas das demais espécies tiveram comportamentos semelhantes entre si. Destaque-se que, as resinas das espécies de *Pinus* tropicais apresentaram sempre valores superiores, em rendimento de breu do que a resina do *P. elliottii*.

Em termos de rendimento em terebintina as resinas do *P. elliottii* e *P. caribaea* foram semelhantes e apresentaram os maiores valores. O *P. oocarpa* apresentou rendimento inferior a estas duas espécies e, o *P. kesiya* mostrou-se com um potencial bastante reduzido para a obtenção da terebintina.

b) Com relação à qualidade dos breus obtidos, destacam-se sobremaneira o do *P. kesiya*, o qual apresentou os melhores índices para número de saponificação, número de acidez e teor de materiais insaponificáveis. A seguir, situaram-se os breus da resina de *P. elliottii* e *P. caribaea* var. *bahamensis*. A pior qualidade foi aquela mostrada pelo breu obtido a partir da resina do *P. oocarpa*.

De um modo geral, quanto à qualidade dos breus em relação à cor, pode-se observar que, com exceção, do *P. caribaea* var. *bahamensis*, os demais se apresentaram bastante claros, com valores acima de X.

c) Por apresentarem os teores mais elevados em termos de alfa e beta-pineno, as terebintinas do *P. elliottii* e *P. kesiya* foram as que apresentaram as melhores qualidades quanto à composição química.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSUMPÇÃO, R.M.V. **Qualidade de algumas resinas de *Pinus* spp.** São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1973. (mimeografado).

BRITO, J.O.; BARRICHELO, L.E.G. & TREVISAN, J.F. Condições climáticas e suas influências sobre a produção de resinas de pinheiros tropicais. *IPEF*, Piracicaba (16):37-45, jun. 1979.

CLEMENTS, R. W. **Modern gum naval store methods.** Washington, USDA, 1960. 29p.

Quando pensar em papel pense "Suzano-Feffer."

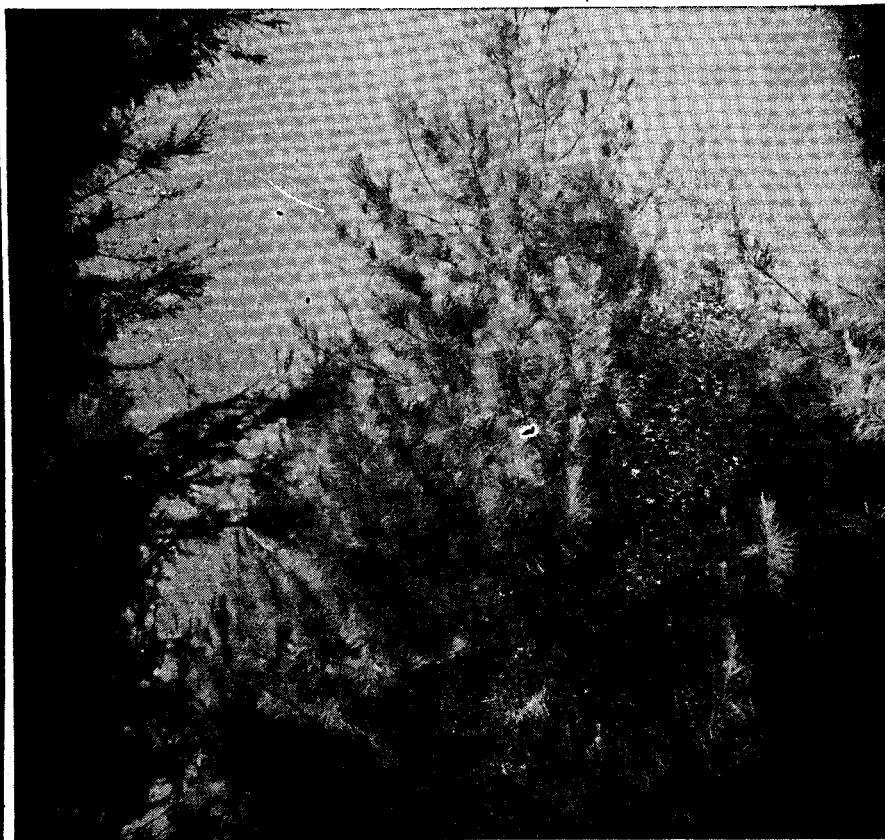
Naturalmente! É o que fazem 77% de todos os consumidores de papéis e cartões! E por que? Suzano-Feffer produz a mais completa linha de cartões e papéis do mercado.

Para escrever, para impressão de revistas e livros, cartazes, folhetos, displays, catálogos; calendários, formulários contínuos, impressos comerciais, pastas, fichas, embalagens de cartão e cartolina para produtos de consumo, para variados usos industriais... e outros mais que você "bolar".

Além da atenção pessoal às necessidades dos consumidores, 4 fábricas ajudam a tornar tudo isso possível. Inclui-se neste equipamento a maior e mais avançada máquina para cartões e cartolinas do país.

Por isso, pensar em papel é pensar "Suzano-Feffer." Naturalmente!

**Nós estamos plantando
35 árvores como esta,
por minuto. O ano inteiro.**



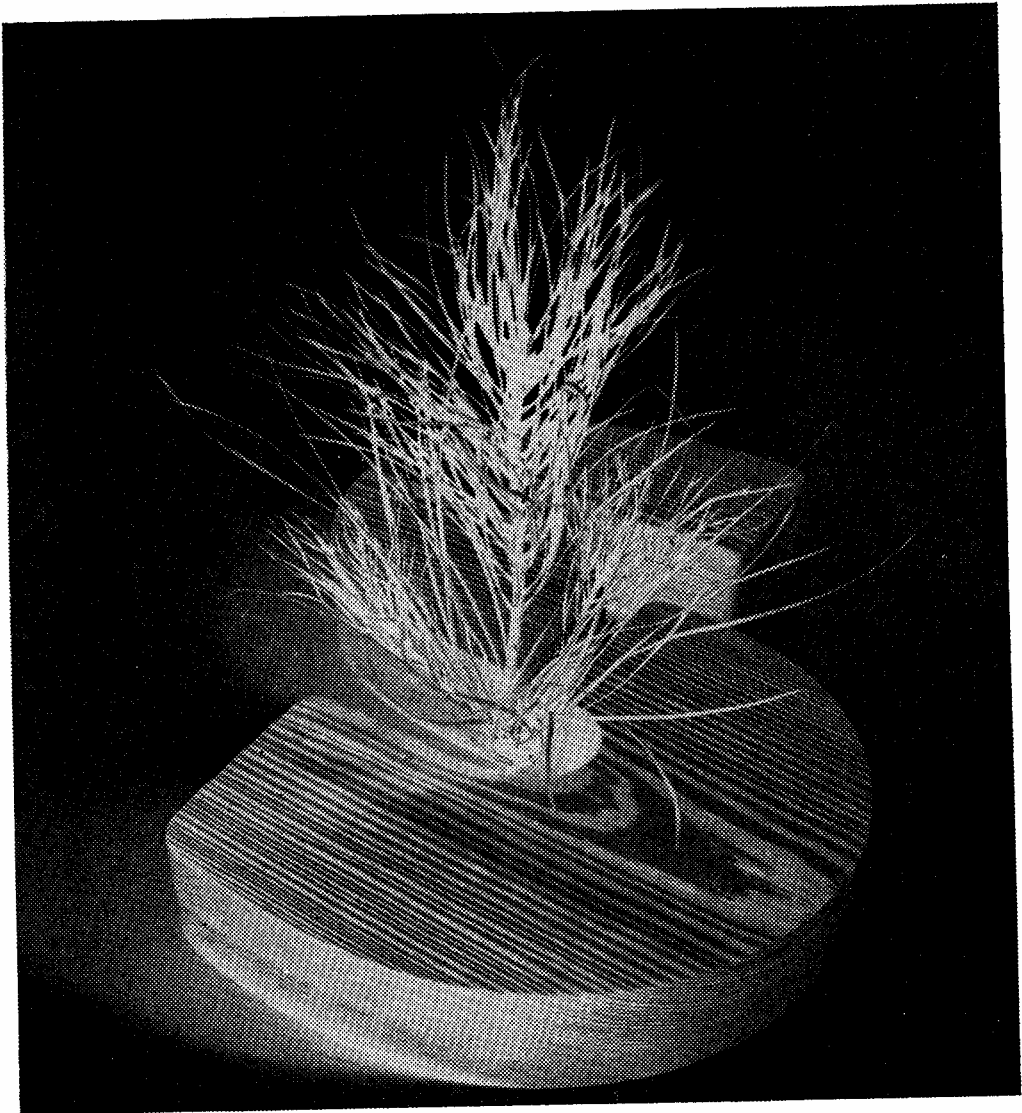
*Ou seja: já plantamos
112 milhões de árvores
nestes últimos seis anos.
Numa extensa área de 70
mil hectares - maior que
muitos municípios*

*brasileiros. Desde
dezembro estamos
plantando mais de 500
milhões de árvores na
região de Grão Mogol.
Estas árvores darão*

*emprego para 8 mil
pessoas e 185 milhões de
cruzeiros de investimento
por ano, só nesta região.*

FLORESTAS RIO DOCE S/A **5**
um lucro saudável

Subsidiária da Cia. Vale do Rio Doce-Av. Amazonas, 491 - 6º andar • Belo Horizonte



SEIVA S.A.

UMA FLORESTA COM RAÍZES DE AÇO.

AV. FARRAPOS, 1811 - FONES: 22.4777 e 22.4677 - PORTO ALEGRE - RS

mercur