UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE

ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS

ENGENHARIA AGROINDUSTRIAL – AGROQUÍMICA

OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO PARCIAL DE RESINA DE *Pinus elliottii*

Afonso Henrique da Silva Júnior

2018

OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE EXTRAÇÃO E PURIFICAÇÃO PARCIAL DE RESINA DE *Pinus elliottii*

Afonso Henrique da Silva Júnior

Projeto de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos necessários à Graduação em Engenharia Agroindustrial – Agroquímica.

Orientador: Prof. Dr. Toni Jefferson Lopes

Santo Antônio da Patrulha, RS

2018

AGRADECIMENTOS

À Deus por permitir sempre alcançar meus sonhos.

À minha família, em especial aos meus pais, por estarem sempre ao meu lado.

Ao professor Toni Jefferson Lopes, pela orientação e dedicação ao trabalho desenvolvido.

Ao professor Manoel Martins, Marcia Silveira, Arthur Doria, Mateus Shelton, Romulo Guimarães e Juliano Justim pelo auxílio prestado ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas de Empresa Júnior, *EngerSolution* Consultoria Jr., pela paciência e apoio neste momento.

À Escola de Química e Alimentos da Universidade Federal do Rio Grande, pelo apoio institucional.

À D. Maria, Sr. Paulo Bier, Sr. Francisco e Marcos, da propriedade do estudo de caso, pela amostra cedida de resina de *Pinus elliottii* e por todos os ensinamentos nas visitas à plantação.

E à todos os meus amigos, que contribuíram ao longo dessa caminhada com conselhos e sempre me incentivaram.

RESUMO

O setor de produtos resinosos no Brasil, nos últimos anos, está apresentando uma crescente perspectiva de demanda para os produtores de goma resina, necessitando avanços na parte técnica dos processos de extração e purificação. Este trabalho, tem como objetivo analisar os diferentes sistemas de extração, os fatores que influenciam a produção de resina, os procedimentos e as variáveis de purificação parcial, os componentes derivados e os padrões de qualidade da oleoresina. Para isso, utilizou-se como estudo de caso, uma plantação de *Pinus elliottii* localizada na região de planície costeira do Estado do Rio Grande do Sul. Também, utilizou-se técnicas de planejamento experimental para analisar os fatores e as condições ótimas para o tratamento de purificação parcial em escala laboratorial. A amostra de resina coletada na propriedade do estudo de caso teve as etapas de lavação e de destilação avaliadas neste estudo. Em que os resultados do procedimento de lavação mostraram que o modelo empírico que melhor se adequou foi o linear com interações de segunda ordem. E para a etapa de destilação, em relação à resposta Valor Monetário (R$) por 100 g de resina processada, o melhor modelo foi o linear sem interações. Portanto, possibilitou propor alternativas para otimização das etapas do processo de purificação parcial em estudo. Em que a partir das melhorias sugeridas, foram analisados dois cenários hipotéticos em comparação com a situação atual da propriedade, encontrando para um cenário o acréscimo de R$ 37.500,00 e para o outro o aumento de 10 vezes na receita bruta atual. Assim, foi possível demonstrar a viabilidade de agregar valor comercial à resina de pinus.

Palavras-chave: Resinagem. Breu. Terebentina. Aumento de valor agregado.

ABSTRACT

The resinous sector in Brazil in recent years is presenting a growing perspective of demand for the producers of gum resin, necessitating advances in the technical part of the extraction and purification processes. The objective of this work is to analyze the different extraction systems, the factors that influence the resin production, the procedures and partial purification variables, and the derived components and oleoresin quality standards. A plantation of *Pinus elliottii* located in the coastal plain region of the State of Rio Grande do Sul was used as a case study. Also, experimental design techniques was used to analyze the optimal factors and conditions for the partial purification treatment in a laboratory scale. Evaluating the washing and distillation steps of *Pinus elliottii* resin, collected on the property of the case study. In that the results of the washing procedure showed that the linear empirical model with second order interactions was better adapted. And for the distillation step, in relation to the Monetary Value (R$) per 100 g of resin processed, the best model was the linear without interactions. Therefore, it was possible to propose alternatives for the optimization of the steps of the partial purification process studied. Based on the suggested improvements, two hypothetical scenarios were analyzed in comparison to the current situation of the property, finding for one scenario an increase of R$ 37,500.00 and for the other a ten-fold increase in current gross revenue. Thus, it was possible to demonstrate the feasibility of adding commercial value to the pine resin.

Keywords: Resination. Pitch. Turpentine. Increased value added.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 8
2. OBJETIVOS 10
2.1. Objetivo geral 10
2.2. Objetivos específicos 10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 11
3.1. Breve histórico da resinagem 11
3.1.1. Breve histórico da resinagem no Brasil 12
3.2. Fisiologia e espécies de pinus utilizadas na extração de resina 12
3.2.1. Fisiologia da produção de resina em pinus 12
3.2.2. Fatores intrínsecos e extrínsecos 14
3.2.3. Principais espécies de pinus produtoras de resina 16
3.3. Métodos de extração de resina natural 17
3.3.1. Sistema *Crot* 18
3.3.2. Sistema *Box-System* ou das caixas 18
3.3.3. Sistema de *Hughes* ou francês 19
3.3.4. Sistema português 19
3.3.5. Sistema *Cup and Gutters* 20
3.3.6. Sistema *Kienitz* 21
3.3.7. Sistema alemão 21
3.3.8. Sistema à americana 21
3.4. Resina natural 22
3.5. Breu 22
3.6. Terebentina 24
3.7. Setor de produtos resinosos no Brasil 25
3.7.1. Importância do setor 26
4. METODOLOGIA 28
4.1. Características do estudo de caso 28
4.2. Análise dos processos de extração e purificação parcial aplicados no estudo de caso 29
4.3. Estudo laboratorial da purificação parcial da resina 29
4.3.1. Procedimento experimental de destilação da resina 29
4.3.2. Planejamento experimental da etapa de lavação 31
4.3.3. Planejamento experimental da etapa de destilação 32

4.4. Análise da receita bruta anual 33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 35
5.1. Avaliação da análise de informações adquiridas sobre a plantação 35
5.2. Caracterização do sistema de extração aplicado na plantação de pinus 36
5.3 Avaliação das operações de purificação parcial utilizadas na propriedade 39
5.4. Análise do armazenamento utilizado na propriedade e comercialização 40
5.5. Planejamento experimental do processo de lavação da resina 40
5.6. Planejamento experimental do processo de destilação da resina de *Pinus elliottii* 45
5.7. Avaliação dos cenários utilizando-se da receita bruta anual 49
5.8. Propostas de melhorias à propriedade em estudo 51
6. CONCLUSÕES 53
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 54
APÊNDICE A 58
APÊNDICE B 59

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui a segunda maior porção florestal do mundo, cobrindo quase 60% do território nacional. Os dados obtidos pela *Food and Agriculture Organization* (*FAO)*, mostram que a prática empregada da silvicultura no território brasileiro é crescente e totaliza 494 milhões de hectares de florestas. Pois as mesmas auxiliam na redução de impactos negativos envolvendo mudanças edafoclimáticas e apresentam importância na economia do país (FAO, 2015). Em 2011, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), divulgou que o setor de florestas é estratégico para o Brasil, por ter evidenciado benefícios ambientais e principalmente econômicos, devido às explorações alternativas da madeira (MAPA, 2011). Nesse contexto, a resinagem foi uma das atividades importantes para o êxito do setor florestal, em que intensificou-se na década de 70, através de leis de incentivos fiscais ao plantio de *Pinus elliottii*. Contudo, houve baixa melhoria nas etapas de exploração (LUIZ MISSIO et al., 2015).

Atualmente, o Brasil é o segundo produtor mundial de resina, atrás apenas da China. Segundo a Associação dos Resinadores do Brasil (ARESB), a produção brasileira de goma resina para a safra de 2017/18 está estimada em 185.692 toneladas, o dobro obtido na safra de 2014/15 (ARESB, 2018). A resina natural é uma substância inflamável de cor branco-amarelada, de boa fluidez, insolúvel na água e possui diversas aplicações industriais. No processo inicial de resinagem são utilizados diferentes métodos de extração, como: o sistema francês e o sistema à americana. Em que o último utiliza-se de uma pasta ácida no processo de estriagem contendo de 30 a 60% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) (SUKARNO et al., 2015).

O potencial econômico da resina deve-se aos seus principais componentes, breu e terebentina. O rendimento médio do processo de separação é de 79-88% para o breu e de 7-15% para a terebentina, em que o de maior valor de venda corresponde ao de menor rendimento, sendo comercializado a US$ 1,40 kg^{-1}. Já com relação ao breu, é comercializado de acordo com critérios que avaliam sua qualidade. Para qualificá-lo, analisa-se o número de saponificação, acidez, cor e ponto de amolecimento. É um material sólido, de aspecto vítreo, quebradiço, com coloração que varia do âmbar ao amarelo e é utilizado na fabricação de colas para papel, vernizes, tintas, borrachas, adesivos e cosméticos. Já a terebentina, é caracterizada pela volatilidade e odor intenso. E pode ser utilizada na fabricação de solventes, tintas, vernizes, desinfetantes, sabões, fragrâncias e cânfora sintética (BRITO; BARRICHELO; GUTIERREZ, 1980; KOLICHESKI, 2006).

Com isso, é possível compreender que existem inúmeras possibilidades de aproveitamento dos constituintes da resina em aplicações industriais, sendo fundamental a avaliação de meios que possa elevar a produção e pureza, agregando valor aos produtos do setor. Contudo, ainda é necessário promover estudos que visam a melhoria das etapas de resinagem, iniciando-se no processo de extração, que há um baixo investimento no treinamento da mão-de-obra e a maioria das vezes não verifica-se um padrão de coleta nas áreas de exploração, ao ponto de comercializar a resina natural com sujidades e impurezas. Consequentemente, diminui o valor de venda às indústrias e até mesmo ocasiona a devolução do produto. Diante disso, é de suma importância aperfeiçoar os processos de extração e purificação parcial da resina. E como resultado terá o progresso da atividade, aumento da produção e possibilidade de agregar valor comercial.

Na realização deste trabalho, foi utilizada uma plantação de *Pinus elliottii* como estudo de caso, localizada na região de planície costeira do Estado do Rio Grande do Sul. Já que o presente estudo foi desenvolvido a partir da demanda de apoio técnico por parte de produtores de resina dessa região à Universidade. Em que foram estudados os diferentes métodos de extração da resina, os fatores que influenciam diretamente na produção, sejam intrínsecos ou extrínsecos, e os parâmetros de qualidade dos derivados, do breu e da terebentina. Por fim, foram propostas alternativas de melhoria à plantação em estudo.

No **capítulo 2** serão apresentados os objetivos específicos e geral desenvolvidos no trabalho.

No **capítulo 3** será apresentado uma revisão bibliográfica de tópicos de relevância, que englobam o estudo da fisiologia da produção de resina em coníferas, avaliação de bibliografias para comparação ao estudo de caso, espécies de pinus que são destinadas para a resinagem e padrões usados para avaliar a qualidade dos derivados da goma resina. Por fim, será apresentado o setor de produtos resinosos no Brasil e sua importância para o setor químico.

No **capítulo 4** serão apresentadas as etapas da metodologia, o procedimento experimental, as avaliações que foram realizadas no trabalho, características da região do estudo de caso e as variáveis a serem tratadas no planejamento estatístico.

No **capítulo 5** serão apresentados os resultados.

E no **capítulo 6** serão descritos as observações avaliadas no trabalho e as conclusões finais.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

A presente proposta de trabalho tem como objetivo principal um estudo de caso em relação a uma plantação de pinus (*Pinus elliottii*), localizada na região de planície costeira do Estado do Rio Grande do Sul, com o propósito de otimizar um processo agroindustrial na modalidade agroquímica de extração e purificação parcial da resina.

2.2. Objetivos específicos

- Analisar as condições de extração da resina de pinus (*Pinus elliottii*) do estudo de caso e confrontar com os métodos tradicionais (à americana e francês) descritos na literatura;
- Analisar os processos de purificação parcial aplicados no estudo de caso;
- Avaliar em escala laboratorial as operações de purificação e destilação da resina;
- Analisar através de técnicas de planejamento experimental os processos de lavação e destilação da oleoresina;
- Determinar o aumento de valor agregado do produto obtido na extração de resina em relação a situação atual com as condições propostas neste trabalho.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Breve histórico da resinagem

A prática da resinagem é citada em literaturas desde a antiguidade. Sua atividade era muito útil aos egípcios, pois usavam a resina para o embalsamento de cadáveres. Similarmente, foi encontrada goma resina em múmias fenícias e na cultura inca na América do Sul. Na região francesa de Aquitânia, foram identificados fósseis de árvores coníferas com sinais de resinagem e recipientes com resina impregnada. Há também, referências na cultura romana de registros dos povos celtas a autodenominação de produtores de resina. Ao passar dos séculos, no período da alta Idade Média, em Portugal, a exploração de produtos resinosos teve suas primeiras referências, a partir da produção de breu bruto e cozido de pinheiros. Utilizavam para vedar as embarcações. O breu foi produto muito valioso para as civilizações antigas, como a grega e macedônica, pois o utilizava para desenvolver armas de guerras (RODRÍGUEZ-GARCÍA et al., 2016).

Já no período da baixa Idade Média, os produtos resinosos, aumentaram exponencialmente sua comercialização, sendo determinante na fundação de centros de vendas nas redondezas do mar Báltico. Em que esses produtos, eram utilizados para fabricação de tochas e velas, encontrados principalmente em embarcações portuguesas e em colônias inglesas na América do Norte. Mas, o estopim do comércio de resinas, foi no século XVIII. Período em que as indústrias de materiais resinosos tornaram-se importante para o continente europeu. Nessa época, os portugueses desenvolveram padrões de construção de fornos para a fábrica de breu. Essas fornalhas foram reconhecidas por todas as civilizações por serem produtos de boa qualidade, impulsando o comércio marinho e confrontos (DUARTE, 2016; RODRÍGUEZ-GARCÍA et al., 2016).

No período do século XIX, houve a inserção das embarcações metálicas, reduzindo expressivamente a utilização de matéria resinosa na construção de navios de madeira. Contudo, com o progresso científico, possibilitou aumentar as aplicações da resina. A relevância era tão grande que o rei de Portugal na época, nomeou responsáveis para estudar e possibilitar o desenvolvimento da atividade resineira, sendo ampliada para as suas colônias da época, em território brasileiro. Iniciando assim, o estudo da extração de oleoresina de “pinheiros em pé” (DUARTE, 2016).

3.1.1. Breve histórico da resinagem no Brasil

Em território brasileiro, os primeiros ensaios experimentais com a finalidade de desenvolver a atividade no Brasil, foram implantados na década de 30 no Estado de São Paulo, liderado pelo Instituto Florestal de São Paulo. Os estudos se restringiam exclusivamente a espécie de *Pinus elliottii*, vinda da Europa, seguida posteriormente de outras espécies tropicais. Sendo que a introdução do pinus no Brasil teve suas primeiras referências em 1880, especificamente no Estado do Rio Grande do Sul, com espécie de *Pinus canariensis*, vinda das Ilhas Canárias, com o objetivo de estudos relacionados a atividade (TRIANOSKI, 2009).

A maioria das florestas, em que se praticam a resinagem hoje, é proveniente dos incentivos da criação de leis fiscais da década de 60 e 70. As mesmas foram plantadas em aglomerações, com a finalidade de apenas produzir matéria prima para empresas de celulose e papel. Com o tempo, foi crescendo a produção e foram feitos desbastes, deixando as árvores com espaçamento maior, havendo um maior desenvolvimento do tronco e da copa. Assim, permitiu a extração de resina, que apesar de até alguns anos atrás ser uma atividade secundária na floresta, atualmente o Brasil saiu da condição de importador, para exportador (ARESB, 2018).

Em estatísticas recentes, o Brasil é o segundo produtor mundial, abaixo apenas da China. Segundo a ARESB, a produção brasileira de resina para a safra de 2017/18 está estimada em 185.692 toneladas (ARESB, 2018). Com o crescimento da atividade resineira, novas florestas estão sendo implantadas, em que são utilizados cada vez mais espaçamentos reduzidos, resultando no aumento da produção de goma resina (SUSAETA et al., 2014; SUKARNO et al., 2015).

O maior produtor de goma resina no Brasil é o Estado de São Paulo, seguido pelo Rio Grande do Sul e Paraná. Juntos são responsáveis por aproximadamente 80% da produção nacional de goma resina de pinus. A espécie mais utilizada para a exploração no Brasil é a *Pinus elliottii*, seguido pelas espécies de pinus tropicais (ARESB, 2018).

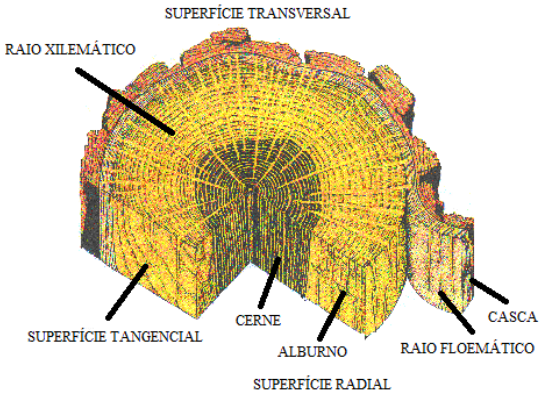
3.2. Fisiologia e espécies de pinus utilizadas na extração de resina

3.2.1. Fisiologia da produção de resina em pinus

A síntese da resina nas árvores está relacionado ao mecanismo de defesa da planta, contra fungos patogênicos, insetos e outros agentes que afetam as espécies de coníferas. A goma resina é produzida nas células vivas do parênquima de coníferas. Em que nos pinheiros, a oleoresina encontra-se em conjuntos de estruturas anatômicas especiais chamados de canais

resiníferos, como observado na Figura 1. Esses canais caracterizam-se como estruturas tubulares alongadas, delimitados por células que definem uma cavidade. Esses espaços são originados por esquizogonia, em que as células parenquimáticas que o delimitam, constituem o epitélio secretor. Exteriormente às células epiteliais estão as "células da bainha" (RAVEN, 1992; CREGG; ZHANG, 2001).

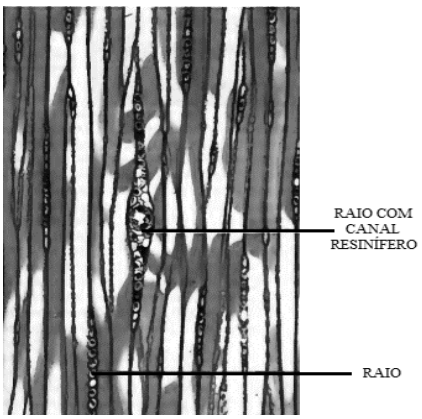
Figura 1 – Diagrama de uma porção de caule, mostrando as superfícies radial, transversal e tangencial.



Fonte: RAVEN, 1992.

As "células da bainha" são caracterizadas por dois tipos, as células intermediárias, uma camada de células curtas, e as células exteriores, alongadas. São encontrados também, dois grupos de células epiteliais, canais de células epiteliais de paredes finas e canais de células epiteliais de paredes espessas. A função secretora é característica das células de paredes finas. Os canais de resina nos pinheiros ocorrem em todos os tecidos primários e secundários, estendendo-se tanto de forma longitudinal como transversal, podendo ter ramificações e formar no lenho um sistema resinífero contínuo. Os canais radiais encontram-se no interior dos raios, os quais estabelecem um perfil fusiforme especial. A seguir, na Figura 2, observa-se a madeira de pinus em secção tangencial (RAVEN, 1992; DE MIGUEL et al., 2016).

Figura 2 – Madeira de pinus em secção tangencial.



Fonte RAVEN, 1992.

A terminação interna de cada canal radial de resina está ligada a um canal vertical do xilema secundário, sendo que os lúmens dos dois canais são contínuos. Os canais resiníferos radiais, ao continuarem na direção exterior, entram em contato com canais de resina verticais, situados no mesmo plano radial. Nessa região, os canais verticais podem desviar-se levemente para o lado, de modo a não estabelecer nenhuma ligação entre os lúmens dos dois tipos de canais, entretanto, ocasionalmente formam-se ligações entre seus lúmens (MENG et al., 2017).

Em algumas espécies de pinus não se encontram ligações entre canais verticais situados em diferentes planos radiais. A única função conhecida das células do canal de resina é a secreção resinosa, sendo que a principal atuação morfológica caracterizada nessas células está relacionada com a síntese de resina. Nesse canal há uma sequência de reações enzimáticas que levam à produção dos terpenos da resina. Pois, em análises histológicas com microscopia levaram à conclusão de que os ácidos resínicos são sintetizados ao nível de pequenas organelas globulares denominadas esferossomos (RAVEN, 1992; BACHTOBJI BOUACHIR et al., 2017). Sabendo-se da fisiologia da produção de oleoresina, a quantidade produzida nas árvores variam por uma série de fatores, que podem ser compreendidos com as variáveis intrínsecas e extrínsecas.

3.2.2. Fatores intrínsecos e extrínsecos

Os fatores intrínsecos que influenciam na produção de resina estão relacionados com a espécie da árvore, a origem, a genética, a idade, as dimensões da copa, a altura e o diâmetro da árvore. Quanto as variáveis espécie e origem, há grandes diferenças na produção de resina, pois existem várias espécies com maior potencial de produção de resina que outras, como por exemplo, o *Pinus caribaea*. Além de existir espécies com produção de melhor qualidade, como o *Pinus elliottii* e o *Pinus pinaster*. Quanto a origem da espécie, existem trabalhos que apontam para a existência de diferenças significativas na produção de resina entre diferentes origens para uma mesma espécie (RATOLA et al., 2011; DUARTE, 2016).

Alguns autores, se referem que a produção de resina está relacionada com o grau de melhoramento da espécie. Já a idade da planta é um componente importante na produção, pois o desenvolvimento vegetal está ligado ao conceito de idade, no entanto, esta deve ser considerada em função das condições edafoclimáticas do local. Geralmente, quanto maior o diâmetro da árvore, maior será o rendimento. A altura das árvores e o tamanho da copa também estão relacionadas com a produção de resina. As árvores cujas copas ocupam 50% ou mais da altura total das árvores, produzem maiores quantidades de resina e mantém essa produção por vários anos. Ao contrário das árvores que tem copas que ocupam menos de 35% da sua altura

total, pois apresentam produções menores, além de diminuírem a quantidade produzida de ano para ano (BACHTOBJI BOUACHIR et al., 2017).

Conforme valores disponíveis dos serviços florestais dos Estados Unidos da América, afirmam que um aumento de 10% no comprimento da copa, aumentará a produção de resina de 6 a 7 toneladas por 10.000 árvores em resinagem. Portanto, para um mesmo ambiente, o volume das copas depende da maior ou menor densidade das árvores por unidade de superfície. Também em relação ao diâmetro, existe uma relação direta entre a produção de resina e o diâmetro das árvores. A produção de resina é sempre maior nas árvores de maior diâmetro, por isso que a prática de resinagem é restringida a diâmetros iguais ou superiores a 20 cm (FUSATTO; CASTRO; CATO; BRITO, 2013; SUSAETA et al., 2014).

Já os fatores extrínsecos relacionados com a produção de resina é muito influenciada pelas condições climáticas durante o ano. Temperaturas medianas são favoráveis ao bom fluxo de resina, ao invés dos períodos prolongados de alta pluviosidade. Poucos anos atrás, a época da resinagem estava definida tendo início em março estendendo-se até novembro. Contudo, são as condições climáticas que determinam quando se deve iniciar ou interromper o trabalho, pois é delas que dependerá a produção por período mais curto ou mais longo. No período de estriagem na árvore, a produção de resina deve ser elevada quando se faz no momento certo, sendo o maior volume exsudado no primeiro dia após a realização da “ferida”, e igualmente abundante até ao sétimo dia, diminuindo de produtividade, mas mantendo os canais resiníferos abertos durante mais uma ou duas semanas (BACHTOBJI BOUACHIR et al., 2017).

A exsudação é influenciada pelas mudanças diárias da luz solar, que faz variar toda a atividade das plantas, que provocam um aumento da tensão nos tecidos durante a noite, alcançando um mínimo ao final da tarde, assim como a transpiração diurna, que provoca uma diminuição na tensão dos tecidos, elevando-se durante a noite com a diminuição progressiva da transpiração. Em resultado destas flutuações, a exsudação é maior em determinados períodos do dia, aumentando no período matutino, para depois diminuir no período vespertino, atingindo o mínimo no entardecer do dia (DUARTE, 2016).

Outro fator é a largura do corte, no entanto o uso de pastas ácidas na produção, faz com que este fator deixe de ter relevância significativa ao nível das variações de produção. O uso de soluções ácidas e pastas químicas, embora possam não ter a ação de estimulantes, prolongam o período de exsudação. Este método baseia-se no uso de solução de ácido sulfúrico que é aplicado sobre a região superior do corte, após a remoção da casca. A aplicação destas

substâncias tem como objetivo, não só tirar o máximo de produção, mas também preservar pela sobrevivência da árvore e a integridade da madeira (RODRÍGUEZ-GARCÍA et al., 2016).

O aumento da exsudação resulta da destruição, pelo ácido, das paredes do parênquima que formam os canais resiníferos. Esta ação provoca o alargamento dos canais verticais e das seções dos canais horizontais na região do corte, em que são interrompidos, na passagem entre o alburno e a casca (Figura 1). Isso possibilita uma maior e mais fácil exsudação, prolongando-a em virtude de evitar a obstrução dos canais, ocasionada pelo endurecimento da resina exsudada. A entrada do ácido na região do corte, destrói as células dessa região de crescimento (CREGG; ZHANG, 2001).

A exposição do painel é também um fator que influência a produção de resina. As faces voltadas para o sol, favorecem a exsudação, dado estarem mais expostas às radiações solares. Do mesmo modo com a temperatura. É recomendado que a extração de resina deve ser praticada em regiões que existam longos períodos de estiagem, quentes e secos, pois é o calor que torna a resina mais fluida, facilitando o seu escoamento. Assim, quando a temperatura média atinge valores abaixo de 14 °C é recomendada a paralisação da extração (DUARTE, 2016).

Também outro fator importante é o solo, pois as árvores mais produtivas são encontradas em solos mais férteis, com maior espessura e com maior índice de humidade. Neste tipo de solos, as árvores apresentam um melhor crescimento e mais uniforme, e quanto maior o crescimento, maior será a produção de resina. As árvores que tiveram um crescimento mais rápido, produzem mais resina que árvores que necessitaram de um maior número de anos para alcançar o mesmo diâmetro. Isto é devido à espessura do alburno, que nas árvores com crescimento mais lento é menor, alcançando apenas alguns centímetros de espessura, enquanto que nas árvores mais vigorosas o tamanho do alburno vai ser consideravelmente maior. Como a resina é produzida na camada mais externa, quanto mais ativo e espesso for o alburno, maior será a capacidade de produção de resina (BACHTOBJI BOUACHIR et al., 2017).

3.2.3. Principais espécies de pinus produtoras de resina

Todas as espécies de pinus fornecem resina, em maior ou menor quantidade, sendo que algumas delas se destacam por sua maior produtividade e melhor qualidade. Nos primeiros anos de exploração da resina no Brasil, a produção de resina variou pouco entre espécies. Entretanto, com o passar do anos, *Pinus elliottii* se destacou das demais espécies, podendo, atingir em média cerca de 6 kg por árvore ao ano (RATOLA et al., 2011).

As espécies de pinus cultivadas no Brasil que apresentam um bom rendimento são *P. elliottii* e *P. caribaea*. A maior parte da resina produzida no Brasil é obtida pela espécie de *P. elliottii*, plantada na região Sul e parte do Sudeste. Já o *Pinus caribaea* é o mais utilizado em plantações nas regiões tropicais. A China é a maior produtora de resina por ano e as espécies mais comuns utilizadas para resinagem no país são *P. massoniana*, *P. elliottii*, *P. merkusii*, *P. caribaea*, *P. kesiya*, e *P. yunnanensis*. No Brasil, o rendimento médio de resina de uma árvore não melhorada de *P. elliottii* varia de 1 a 3 kg arv^{-1} ano^{-1}. Essa espécie é plantada nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e sudoeste de São Paulo, em que predomina o clima subtropical. Com programas de melhoramento genético para produção de resina a produtividade pode ter um aumento significativo (BRITO; BARRICHELO; GUTIERREZ, 1980; NEIS et al., 2018). As espécies mais utilizadas na exploração de resina no mundo de acordo com sua qualidade e quantidade produzida são observadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Características de qualidade e quantidade de resina para algumas espécies produtoras de resina no mundo.

Espécie	País Produtor	Qualidade	Quantidade
Pinus elliottii	Brasil; Argentina; África do Sul; USA; Quênia	++	++
Pinus pinaster	Portugal; Espanha	++	+
Pinus massoniana	China	+	+
Pinus merkusii	Indonésia	+	+
Pinus caribaea	Venezuela; África do Sul; Quênia	+	+++
Pinus radiata	Quênia	+++	+
Pinus roxburghii	Índia; Paquistão	+	+
Pinus kesiya	China	+	-
Pinus oocarpa	México; Honduras	-	-
Pinus sylvestris	Rússia	-	-
Pinus patula	África	-	-

Nota: As características da escala é de muito bom (+++) a fraca (-).

Fonte: DUARTE, 2016.

3.3. Métodos de extração de resina natural

Ao longo do tempo houveram inúmeros sistemas de extração da resina, como por exemplo, o sistema francês, alemão, português e o mais utilizado atualmente, à americana. A seguir serão discutidos alguns métodos importantes para a evolução do sistema de resinagem.

3.3.1. Sistema *Crot*

O primeiro sistema de extração predominante, foi o *Crot*, ou chamado de covas. Esse sistema consistia em retirar levemente parte da casca no tronco da árvore, utilizando-se de um instrumento cortante. Fazendo em seguida o corte da estria na vertical. Assim, por toda esta superfície entalhada saia resina, que escorria para uma pequena cova preparada previamente no chão para ser colhida (DUARTE, 2016). A seguir, na Figura 3, observa-se o sistema.

Figura 3 – Sistema *Crot*.

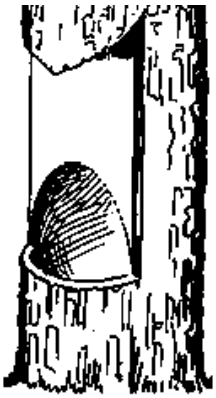
Fonte: DUARTE, 2016.

Com o sistema *Crot*, eram vários os inconvenientes, como elevada sujidade e impureza, por estar em contato direto com a terra, insetos e entre outras. Consequentemente, o valor de comercialização dessa resina era muito baixo, além de perdas de componentes importantes da oleoresina. Pois ocorriam infiltração no solo, oxidação e evaporação da mesma (DUARTE, 2016).

3.3.2. Sistema *Box-System* ou das caixas

O sistema *Box-System* foi elaborado a fim de diminuir a quantidade de impurezas e a infiltração, mas mesmo assim ainda acontecia a oxidação e a evaporação de componentes importantes encontrados na resina. Este método foi inserido na América do Norte e ainda persistiu até o século passado. A diferença deste método para o sistema *Crot* é que as cavidades eram feitas na própria árvore e não mais no chão, porém, promovia a diminuição da parte lenhosa e tornava frágil a árvore (NUNES et al., 2017). A seguir, na Figura 4, observa-se o sistema.

Figura 4 – Sistema das caixas.



Fonte: DUARTE, 2016.

3.3.3. Sistema de *Hughes* ou francês

Já na metade no século XIX, existiu um sistema proposto por Pierre Hughes. A grande diferença dos anteriores era o uso de um recipiente feito de barro, possibilitando flexibilizar em que posição colocar o vaso para a coleta. Esse método aumentou a produção em média de 30% nas explorações que se aproveitavam da ideia. Esse processo de coleta é ainda utilizado na Indonésia (DUARTE, 2016). A seguir, na Figura 5, observa-se o sistema.

Figura 5 – Sistema francês.

Fonte: DUARTE, 2016.

3.3.4. Sistema português

A sua aplicação deve-se a Bernardino Gomes, este método era caracterizado pela descontinuidade dos cortes. Sendo a etapa inicial, o descasque, realizado por um instrumento cortante, em que esse descasque começava com uma estria com os vértices voltados para a base. Após a primeira estria, seguiam os demais entalhes, que seriam as renovas. A cada renova deixava-se 10 cm de distância. A resina era colhida por um pequeno vaso preso nas estrias mais alta e postas no chão. E em seguida a coleta de todos os recipientes eram levadas para barris. O

inconveniente desse método é que as bordas do corte eram mais profundas. Muitos autores afirmam que esse sistema não apresentava vantagem ao método francês (RODRÍGUEZ-GARCÍA et al., 2016). A seguir, na Figura 6, observa-se o sistema.

Figura 6 – Sistema português.

Fonte: DUARTE, 2016.

3.3.5. Sistema *Cup and Gutters*

Um processo semelhante ao francês, porém, melhorado com relação as incisões do sitema das caixas, que mais tarde foi chamado de *Cup and Gutters*. O vaso de barro foi substituído pelo de metal, e a bica por dois canais metálicos. A exploração passou a ser realizado por um padrão, sendo que o diâmetro mínimo das árvores teriam que ser de 23 cm. Este sistema foi introduzido no início do século XX nos Estados Unidos da América (LUIZ MISSIO et al., 2015; DUARTE 2016). A seguir, na Figura 7, observa-se o sistema.

Figura 7 – Sistema *cup and gutters*.

Fonte: DUARTE, 2016.

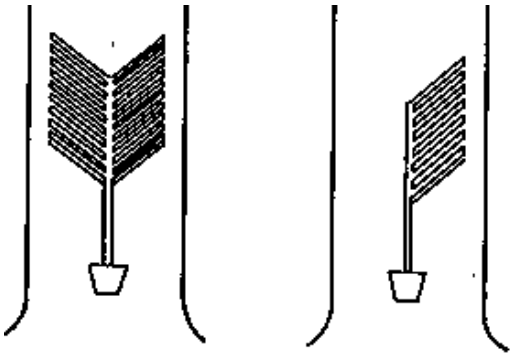
3.3.6. Sistema *Kienitz*

O método de *Kienitz* era muito parecido com o de *Cup and Gutters*, a exploração era feita durante quatro anos contados após o primeiro corte, com a especificidade de iniciar de cima para baixo as estrias, também, apresentava dimensões semelhantes. Esse sistema passou a ser relevante em 1938 (DUARTE, 2016).

3.3.7. Sistema alemão

Em 1933, os alemães e russos, passaram a estudar os sistemas utilizando substâncias químicas para estimular na exsudação da oleoresina. Por fim, inseriram a utilização de ácidos no processo de resinagem, como o ácido clorídrico e sulfúrico. A diferença do anterior era a pulverização com soluções ácidas, esse método aumentou a produção, sem afetar a árvore, dobrando a produção com relação às outras (DUARTE, 2016; RODRÍGUEZ-GARCÍA et al., 2016). A seguir, na Figura 8, observa-se o sistema.

Figura 8 – Sistema alemão.

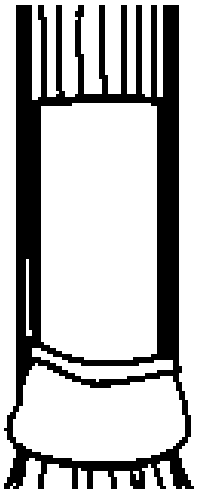


Fonte: DUARTE, 2016.

3.3.8. Sistema à americana

Este método surgiu através do aperfeiçoamento da resinagem de *Hughes*. A introdução da solução ácida no sistema alemão, foi aperfeiçoado por cientistas americanos em que aplicavam substâncias químicas às “feridas”. Esse método foi marcante devido promover os cortes menos profundos sobre a madeira. O ácido era aplicado sobre a “ferida”, que destruía a celulose, permitindo a abertura dos canais resiníferos, sem realizar cortes profundos. Isso promovia a não desvalorização da madeira, aumentando a rentabilidade do produtor. Este sistema aumentou a produção, diminuiu a mão-de-obra, possuía a melhor conservação da árvore e no fim era obtido a madeira para comércio (RODRÍGUEZ-GARCÍA et al., 2016). A seguir, na Figura 9, observa-se o sistema.

Figura 9 – Sistema à americana.



Fonte: DUARTE, 2016.

3.4. Resina natural

A resina natural é um produto obtido de diferentes espécies vegetais. O papel biológico na planta é a defesa contra alguns insetos e pragas. Não tem ordenação espacial a longa distância, sendo amorfo, com complexidade química. É constituída em cavidades esquizógenas, sendo o produto final do metabolismo. Na indústria possui algumas vantagens ao uso, como ser de fonte renovável e os componentes químicos podem ser modificados (ICONOMOU; VALKANAS; BUCHI, 1964).

O processo da oleoresina é por meio da destilação, em que consiste inicialmente no aquecimento, adição de ácido oxálico, com o objetivo de precipitar o ferro na forma de oxalatos e terra diatomácea, que auxilia na filtração (KOLICHESKI, 2006).

Depois disso o material é filtrado, pois estará fluido. Sendo em seguida lavado e deixado em decantação a 80ºC entre quatro a oito horas. Assim, uma outra filtragem é realizada e as frações da goma resina são separadas por hidrodestilação, podendo ser realizada a vácuo ou atmosférica. Com isso, obtém-se os componentes importantes comercialmente derivados da resina, o breu e a terebentina (KOLICHESKI, 2006).

3.5. Breu

O breu é não volátil, composto de ácidos monocarboxílicos derivados do ácido abiético, de aspecto vítreo, quebradiço, com coloração que varia do âmbar ao amarelo e é utilizado na fabricação de colas para papel, vernizes e tintas, borrachas e adesivos. Sua qualidade é definida por uma série de variáveis: número de saponificações, teor de materiais insaponificáveis, número de acidez e cor (ROMERO-NOGUERA et al., 2008).

O rendimento em breu para os processos de destilação variam de acordo com a espécie de árvore que é extraído o produto. Na Tabela 1, apresenta os rendimentos médios para algumas variedades de pinus cultivados para resinagem no Brasil.

Tabela 1 – Rendimento em breu para diferentes espécies de pinus.

Espécie	Rendimento médio (%)
Pinus elliottii	78,9
Pinus caribaea	80,3
Pinus kesiya	87,3
Pinus oocarpa	82,1

Fonte: BRITO; BARRICHELO; GUTIERREZ, 1980.

Assim, observa-se que o maior teor de breu encontrado foi da espécie de *Pinus kesiya*. Porém, não se sabe antes de avaliar os outros fatores de qualidade já citados se é um breu de boa comercialização. Com esses valores, podem se definir o fim que vai se utilizar o material e o quão caro vai custar. A seguir na Tabela 2, são apresentados os valores encontrados para algumas espécies de pinus de variáveis que afetam sua qualidade.

Tabela 2 – Número de saponificação, teor de materiais insaponificáveis, número de acidez e cor para algumas espécies de pinus utilizadas para resinagem no Brasil.

Espécie	Número de saponificação	Teor de materiais insaponificáveis	Número de acidez	Cor
Pinus elliottii	163,9	9,3	161,5	WW
Pinus caribaea	160,5	9,8	155,7	X
Pinus kesiya	173,7	4,5	172,7	WG
Pinus oocarpa	148,4	15,8	143,9	WW

Fonte: BRITO; BARRICHELO; GUTIERREZ, 1980.

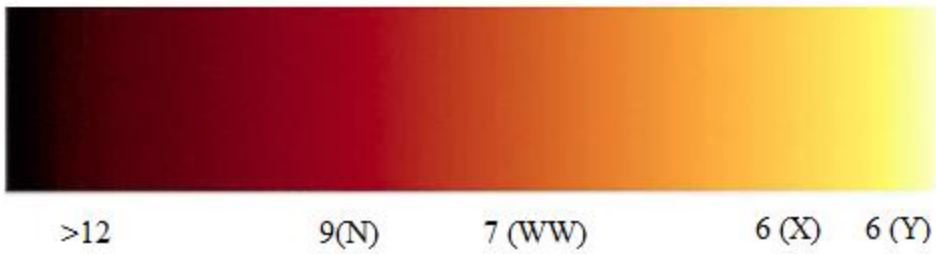
O padrão de cor do breu é um dos indicadores mais importantes, sendo um fator essencial a ter em conta na qualidade da resina. A análise da cor pode ser realizada ou por olho humano ou por um colorímetro equipado com escala de cores adequada, determinado através da escala Gardner (REBOLA, 2015). A seguir, são apresentados no Quadro 2 e Figura 10, a escala de cor Gardner e o correspondente grau da resina.

Quadro 2 – Correspondência entre a cor Gardner e o grau da resina.

Índice de cor Gardner	Grau
3	3A
4	2A
5	Y
6	XX
7	WW
8	WG
9	N
10	M
11	K
12	I
13	H
14	G
15	F

Fonte: CTBORRACHA, 2018.

Figura 10 – Escala de Gardner.



Fonte: CTBORRACHA, 2018.

3.6. Terebentina

A terebentina é o componente com maior valor de comercialização da oleoresina. E é caracterizada pela volatilidade e odor intenso. Pode ser utilizada na fabricação de solventes, tintas, vernizes, desinfetantes, sabões, fragrâncias e cânfora sintética. É uma mistura de isômeros na forma de hidrocarbonetos, em que o constituinte predominante, é o α-pineno, seguido pelo seu isômero β-pineno (YANG et al., 2011). O rendimento médio da terebentina do processo de destilação da goma resina está apresentado na Tabela 3 para algumas espécies de pinus.

Tabela 3 – Rendimento em terebentina para diferentes espécies de pinus.

Espécie	Rendimento médio (%)
Pinus elliottii	15,9
Pinus caribaea	15,5
Pinus kesiya	7,1
Pinus oocarpa	12,7

Fonte: BRITO; BARRICHELO; GUTIERREZ, 1980.

A terebentina tem várias aplicações no campo químico e farmacêutico, sendo utilizada como solvente de tintas e vernizes. Há fungicidas e germicidas que também incluem terebentina em sua composição (ULUKANLI et al., 2014). Os monoterpenos de ocorrência natural, como a terebentina, são olefinas que podem ser transformados, em poucas etapas, em produtos da química fina. O mesmo tem consistência oleosa, com odor fortemente característico e sabor desagradável. Entra em ebulição a aproximadamente 115ºC. Em 1 atm e 25ºC a sua densidade está entre 0,860 e 0,880 g cm^{-3}. É insolúvel em água e miscível em álcool e éter (REBOLA, 2015; MITIĆ et al., 2018).

3.7. Setor de produtos resinosos no Brasil

O setor de produtos resinosos são divididos pelo conjunto de atividades que englobam a extração, industrialização e a comercialização da oleoresina e derivados. Isso trata-se de um Sistema Agroindustrial (SAG), também pertinente a outros produtos florestais. Ao analisar a cadeia, permite se iniciar com os insumos utilizados nas plantações que irão atuar ajudando na produção de resina. Até conter as mercadorias oferecidas ao consumidor ou empresas de outros setores a jusante (DE ALMEIDA; ZYLBERSZTAJN; KLEIN, 2010).

Os produtos em diferentes estágios da cadeia são influenciados em parte pela disponibilidade dos produtos que estão uma etapa anterior a si e pelos preços. Assim, torna-se necessário específicos segmentos (a montante e a jusante) serem controlados pelas empresas envolvidas. Contudo, constata-se que o setor brasileiro ainda está progredindo e talvez seja o maior objetivo das empresas tentar conquistar novos mercados e obter produtos com valor agregado (YE et al., 2018).

O Brasil nos últimos anos tem verificado uma produção de produtos resinosos considerado expressível. Pois, além de ter intensificado a exploração recentemente, cresceu com rapidez as produções, passando de categoria de importador para exportador. O mercado

produtor vem basicamente todo da extração de pinus (MATTOS; FEVEREIRO, 2014). A seguir na Tabela 4, pode observar os valores de exportações dos anos entre 2011 e 2015.

Tabela 4 – Exportação brasileira de breu e terebentina entre os anos de 2011 e 2015.

Produto	2011	2012	2013	2014	2015
Breu (kg)	18.909.007	45.809.331	44.002.631	45.341.786	61.277.232
Terebentina (kg)	6.772.681	9.014.863	11.443.705	12.561.159	15.205.799

Fonte: ARESB, 2018.

As mercadorias resinosas são consideradas *commodities* agroindustriais e desse modo o que vai reger os mercados é o preço. Nesse contexto, os produtos resinosos do Brasil apresentaram comportamento diferentes ao longo dos anos com relação aos valores de venda. Por exemplo, hoje em dia a resina bruta é comercializada da forma que está a um preço de R$ 2,85 kg^{-1}, com sujidades e impurezas, sem nenhum processo. Já pré-tratada, com etapas de filtração e lavação, passa a valer R$ 3,12 kg^{-1}, variando conforme seja o comprador (ARESB, 2018; DRECHSEL; TENREYRO, 2018). A seguir, na Tabela 5, observa-se a evolução dos valores do preço médio dos últimos cinco anos da resina bruta comercializada de *Pinus elliottii*.

Tabela 5 - Evolução dos valores do preço médio dos últimos cinco anos da resina de *Pinus elliottii* no Brasil.

Anos	Preço médio (R$/t)
2013	1.706,37
2014	2.533,33
2015	2.404,71
2016	2.355,82
2017	1.892,67
2018*	3.001,00

*Avaliação do preço médio até o mês de abril do ano de 2018.

Fonte: ARESB, 2018.

3.7.1. Importância do setor

O setor químico brasileiro, obteve um faturamento total de US$ 102,4 bilhões no ano de 2016, com estimativa de ultrapassar US$ 120 bilhões em 2017/18. Mostrando que nos últimos anos houveram boas perspectivas econômicas para o ramo, consequentemente, expectativas favoráveis ao crescimento. Desse total, quase 55% foram de produtos químicos de uso industrial, 13,6% para produtos farmacêuticos e 6,3% para indústrias de sabões e detergentes. E é inserido nestes setores que os produtos resinosos se encontram, além de outros

(ABIQUIM, 2017). A seguir, na Tabela 6, são observados os valores de faturamento de cada setor do ano de 2016.

Tabela 6 – Distribuição do faturamento da indústria química brasileira do ano de 2016.

Setor	Faturamento líquido (US$ bilhão)
Produtos químicos de uso industrial	54,9
Produtos farmacêuticos	13,62
Fertilizantes	12,6
Higiene pessoal, perfumaria e cosméticos	11,4
Produtos de limpeza e afins	6,27
Tintas, esmaltes e vernizes	2,84
Fibras artificiais e sintéticas	0,77

Fonte: ABIQUIM, 2017.

Com a Tabela 6, verifica-se que os produtos resinosos abastece os diversos setores. Contribuindo positivamente para a balança comercial brasileira com potencialidades de ainda crescer a curto prazo com valores superiores a esses (DRECHSEL; TENREYRO, 2018). Além de que o setor de resinosos é um importante empregador, empregando diretamente e indiretamente, sendo que a maior parte desses colaboradores encontram-se ligados à coleta de resina nas florestas.

4. METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado através da análise de condições de um estudo de caso, em relação a uma plantação de pinus (*Pinus elliottii*), localizada na planície costeira do Estado do Rio Grande do Sul. O estudo foi realizado entre os meses de março e dezembro de 2018 de acordo com as seguintes etapas: 1) Obtenção de valores experimentais da área em estudo; 2) Estudar os processos de extração e purificação parcial aplicados na resinagem; 3) Comparar à literatura existente os processos aplicados no estudo de caso; 4) Estudar as operações de purificação parcial em laboratório; 5) Propor alternativas de melhorias aos processos de extração e purificação parcial da resina; e 6) Determinar a receita bruta anual do produto obtido com relação à proposta deste trabalho.

4.1. Características do estudo de caso

Este estudo foi realizado com valores obtidos da região de planície costeira do Estado do Rio Grande do Sul. O clima da região é mesotérmico brando, superúmido e sem estação seca. A temperatura média anual oscila entre 16 ºC e 20 ºC e os meses quentes oscilam entre 22 ºC e 26 ºC. A precipitação pluviométrica anual varia entre 1000 e 1500 mm e o número de geadas variam conforme se estende ao sul do Estado. O vento dominante provém do nordeste (NE) e se intensificam nos meses de primavera e verão, sendo que a biodiversidade da flora presente nessa região são inúmeras, principalmente de coníferas. A paisagem do estudo de caso são de espécies homogêneas de *Pinus elliottii* com idade entre 15 e 18 anos, sem espaçamentos uniformes (PORTO ALEGRE, 2018). A região de estudo está especificada na Figura 11.

Figura 11 – Região de planícies costeiras do Estado do Rio Grande do Sul.

Fonte: PORTO ALEGRE, 2018.

4.2. Análise dos processos de extração e purificação parcial aplicados no estudo de caso

No processo de resinagem há diversos tratamentos aplicados nas etapas de extração e purificação parcial, sendo diferenciado para cada caso. Nesta etapa, foi realizado no estudo de caso uma pesquisa bibliográfica dos métodos trabalhados no processo inicial da exploração de resina, desde os procedimentos usados na extração até a purificação parcial. Para assim, confrontar à literatura existente e propor alternativas de melhorias, com o intuito de padronizar os procedimentos utilizados e melhorar a qualidade da resina comercializada, consequentemente, aumentar o seu valor de venda.

4.3. Estudo laboratorial da purificação parcial da resina

Neste trabalho foi utilizado resina coletada na região de planície costeira do Estado do Rio Grande do Sul, obtida de incisões de árvores de pinus (*Pinus elliottii*), com aplicação de pasta ácida de H_2SO_4. Todas as etapas experimentais foram realizadas no Laboratório de Simulação e Desenvolvimento de Processos (LSDP) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), no Campus de Santo Antônio da Patrulha, RS.

4.3.1. Procedimento experimental de destilação da resina

O processo de separação da resina em breu e terebentina foi realizado por destilação a vácuo com aparelhagem de vidro disponibilizada pela Universidade.

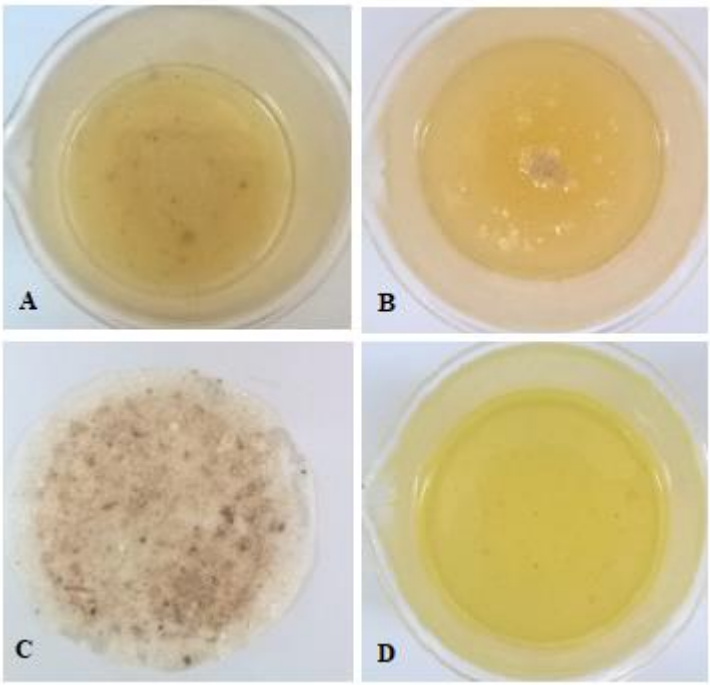
O equipamento de destilação consistiu em uma manta de aquecimento com um balão de três saídas de volume total de 500 mL, em que foi acoplado a uma das saídas a coluna de destilação. Em outra saída do balão, colocou-se um termômetro para a medida de temperatura de ebulição e na terceira saída, uma tampa para adicionar e retirar o material sem a necessidade de desmontagem da coluna.

O procedimento experimental foi realizado da seguinte maneira, a resina bruta proveniente do local de estudo, foi despejada em um recipiente reservatório que estava pré-aquecido. Nesta etapa foi adicionado o ácido oxálico para precipitação do ferro contido na resina e terra diatomácea que agiu como auxiliar de filtração (ASSUMPÇÃO, 1978; BRITO; BARRICHELO; GUTIERREZ, 1980).

Ao atingir a temperatura desejada de 80 ºC, acrescentou-se terebentina para diluição da resina, aproximadamente 30 % da carga de alimentação. Em que permaneceu durante 15

minutos à temperatura de 80 ºC. Por fim, a solução foi filtrada a quente (ASSUMPÇÃO, 1978). A seguir, observa-se algumas imagens do procedimento experimental na Figura 12.

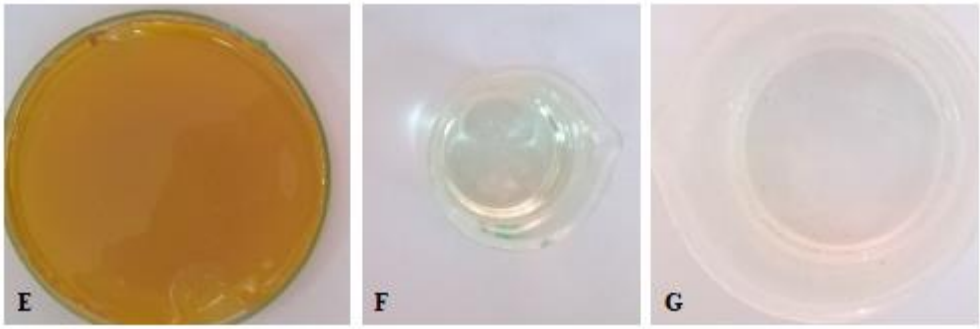
Figura 12 – Imagens do experimento realizado: resina bruta de *Pinus elliottii* (A), resina natural pré-aquecida (B), filtro com sujidades (C) e o filtrado (D).



Fonte: Próprio autor, 2018.

Após a etapa de filtração, o filtrado foi recolhido num recipiente, o qual deixou-se decantar por cinco horas em uma temperatura de aproximadamente 80 ºC (ASSUMPÇÃO, 1978). Após o período de decantação, a resina foi colocada em um balão de 500 mL e submetida a destilação a vácuo. O aquecimento da manta foi atingido com temperaturas entre 150 °C e 170 °C. Sendo que a destilação foi interrompida de acordo com o tempo de cada ensaio. Finalizada a destilação, foi separado a água da terebentina por decantação (BRITO; BARRICHELO; GUTIERREZ, 1980). A seguir, observa-se na Figura 13 os componentes derivados da destilação.

Figura 13 – Imagens dos componentes derivados da resina bruta: breu (E), terebentina (F) e efluente (G).



Fonte: Próprio autor, 2018.

Em seguida ao procedimento laboratorial, foi utilizado para avaliar a purificação parcial o planejamento experimental nas duas etapas em estudo, que são a lavação, com condições variando a temperatura, o tempo e o percentual de terebentina e a destilação, com condições variando a temperatura na base da coluna e o tempo. O planejamento experimental é uma ferramenta utilizada em processos envolvendo análise e otimização de operações. O que permite avaliar os efeitos entre um conjunto de variáveis envolvidas no processo, aproveitando-se de um número reduzido de ensaios experimentais (FERNANDES et al., 2016).

4.3.2. Planejamento experimental da etapa de lavação

Na etapa de lavação foram avaliados a influência das seguintes variáveis de processo: A) temperatura, B) tempo e C) percentual de terebentina com relação à resposta quantidade de resina após a filtração. Os fatores analisados e os índices estatísticos codificados correspondentes são apresentados na Tabela 7. E na Tabela 8 mostra a matriz do planejamento fatorial completo 2^3, que foi usada nos ensaios experimentais.

Tabela 7 - Fatores e níveis codificados que serão usados para a etapa de lavação.

Fatores	Níveis Codificados (-1)	Níveis Codificados (0)	Níveis Codificados (+1)
Temperatura (ºC)	50	70	90
Tempo (min)	10	15	20
Terebentina (%)	20	25	30

Fonte: Próprio autor, 2018.

Tabela 8 - Matriz do planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central.

Ensaios	Temperatura (ºC)	Tempo (min)	Terebentina (%)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: Próprio autor, 2018.

4.3.3. Planejamento experimental da etapa de destilação

Na etapa de destilação foram avaliados a influência das seguintes variáveis de processo: A) temperatura na base da coluna e B) tempo com relação à resposta R$ por 100g de resina natural destilada. Os fatores analisados e os índices estatísticos codificados correspondentes são apresentados na Tabela 9. E na Tabela 10 mostra a matriz do planejamento fatorial completo 2^2, que foi usada nos ensaios experimentais.

Tabela 9 - Fatores e níveis codificados que serão usados para a etapa de destilação.

Fatores	**Níveis Codificados (-1)**	**Níveis Codificados (0)**	**Níveis Codificados (+1)**
Temperatura na base da coluna (ºC)	130	150	170
Tempo (min)	40	70	100

Fonte: Próprio autor, 2018.

Tabela 10 - Matriz do planejamento experimental fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central.

Ensaios	**Temperatura na base da coluna (ºC)**	**Tempo (min)**
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

Fonte: Próprio autor, 2018.

Foram adotados um planejamento experimental fatorial completo com 2^n (triplicata no ponto central), juntamente com a utilização da Metodologia das Superfícies de Resposta (MSR), com o objetivo de obter as condições ótimas de operação. Os resultados foram analisados pelo uso do *software* Statistica 8.0® (BOX et al., 2005)

Com os resultados oriundos das matrizes experimentais, foram obtidos os modelos estatísticos empíricos das duas etapas em estudo. Na previsão dos valores das variáveis de

respostas, foi considerada uma variável aleatória y, que se distribui em torno de uma média populacional $\eta(x_1, x_2, x_3)$, com uma variância populacional $\sigma^2(x_1, x_2, x_3)$ (Equação 4.1), ou seja:

$$y(x_1, x_2, x_3) = \eta(x_1, x_2, x_3) + \varepsilon(x_1, x_2, x_3) \qquad (4.1)$$

Em que ε é o desvio aleatório (resíduos) com que as observações flutuam em torno da média.

4.4. Análise da receita bruta anual

Assim, com os valores de produção média anual, número de árvores, preços comerciais da terebentina, do breu e da resina bruta, foi possível calcular a receita bruta anual dos cenários. Em que pode-se realizar a comparação percentual entre ambas as receitas. Para o cálculo da receita bruta anual, com o cenário em que comercializaria a resina sem algum processo, calcula-se de acordo com a Equação 4.2.

$$RB_1 \left(\frac{R\$}{ano}\right) = N\ M \left(\frac{kg}{ano}\right) V \left(\frac{R\$}{kg}\right) \qquad (4.2)$$

Em que:

RB_1 = receita bruta anual da resina sem processamento;

N = número de árvores;

M = média da massa de resina extraída de cada árvore ao ano; e

V = valor comercializado da resina bruta.

Já para o cálculo da estimativa da receita bruta anual da resina processada, foi necessário calcular primeiramente a receita para cada componente, para o breu (Equação 4.3) e para a terebentina (Equação 4.4), pois os mesmos tem valores comerciais distintos.

$$RB_2 \left(\frac{R\$}{ano}\right) = MB \left(\frac{kg}{ano}\right) VB \left(\frac{R\$}{kg}\right) \qquad (4.3)$$

$$RB_3 \left(\frac{R\$}{ano}\right) = MT \left(\frac{kg}{ano}\right) VT \left(\frac{R\$}{kg}\right) \qquad (4.4)$$

Em que:

RB_2 = receita bruta anual de breu;

MB = massa produzida de breu no processo de destilação ao ano;

VB = valor comercializado do breu;

RB_3 = receita bruta anual de terebentina;

MT = massa produzida de terebentina no processo de destilação; e

VT = valor comercializado de terebentina.

E por fim, foi calculado a estimativa da receita bruta anual do cenário com o processo de destilação, conforme a Equação 4.5.

$$RB_4 \left(\frac{R\$}{ano}\right) = RB_2 \left(\frac{R\$}{ano}\right) + RB_3 \left(\frac{R\$}{ano}\right) \qquad (4.5)$$

Em que:

RB_2 = receita bruta anual de breu;

RB_3 = receita bruta anual de terebentina; e

RB_4 = receita bruta anual da resina com processo de destilação.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira visita à região do estudo de caso foi realizada em março de 2018. Em que realizou-se: 1) Pesquisa sobre a rotina dos trabalhadores, regime de coleta, período de "estriagem" e material utilizado na resinagem; 2) Visita à plantação para adquirir informações necessárias e fotos; 3) Visita ao local de armazenamento da resina na propriedade; e 4) Pesquisa com os colaboradores e proprietário quanto às dificuldades na resinagem e cotação de valores para comercialização. A seguir, são apresentados os resultados da avaliação realizada na propriedade, planejamento experimental para as operações de lavação e destilação, comparação de receitas brutas entre diferentes cenários e sugestões de melhorias, a fim de agregar valor comercial à goma resina.

5.1. Avaliação da análise de informações adquiridas sobre a plantação

Esta etapa, foi realizada em conjunto com os funcionários da plantação e o proprietário. Sendo possível avaliar as condições operantes da atividade, como: o regime de coleta, sistema de resinagem aplicado, pasta química utilizada, meses de atividades, espécie de pinus, espaçamentos, características das árvores e média da produção de resina por árvore. Os valores e informações adquiridas são observados no Quadro 3.

Quadro 3 – Informações adquiridas em relação a plantação em estudo e as atividades desenvolvidas na propriedade.

Atividade/Item	Informação
Espécie	*Pinus elliottii*
Quantidade de árvores	Aprox. 100 mil
Área da plantação	90 hectares
Idade das árvores	Entre 18 e 20 anos
Espaçamento entre árvores	Não existe
Mês que inicia a exploração	Setembro
Mês que finaliza a exploração	Junho (Ano posterior)
Coleta da resina	A cada dois meses
Período entre estrias	A cada 12 dias
Diâmetro da árvore (DAP)	Entre 15 e 30 cm
Produção média de resina por ano	Entre 2 e 3 kg
Sistema de resinagem	À americana
Pasta ácida utilizada	De casca de arroz, a 50% H_2SO_4
Espaço entre estrias	2 cm
Número de funcionários	6

Fonte: Próprio autor, 2018.

Como apresentado no Quadro 3, não há espaçamentos entre as árvores de pinus. O que pode ser um dos fatores responsáveis por haver grande variação com relação ao DAP (medida do diâmetro da árvore na altura de 1,30 m em relação ao nível do solo), pois há competição por espaço e recursos naturais, como água, nutrientes e luz solar, coerente com os fatores extrínsecos apresentados no Capítulo 3 desse trabalho. Isso, devido que a idade são relativamente a mesma, não sendo um fator determinante na variação do DAP.

Quanto a resinagem, a exploração é realizada durante o ano todo, iniciando neste caso, no mês de setembro e segue até o mês de junho seguinte. As operações cessam somente no período de inverno, no **APÊNDICE A** é calculado o valor hipotético de colaboradores sugeridos para uma determinada situação.

Já com relação a produção de resina, é variável à medida de quanto tempo se explora a atividade em determinada árvore, pois de acordo com informações do colaborador da propriedade, quanto mais recente a resinagem, será menor a produção de resina durante o ano. Sendo coerente com a literatura. Outra variável é a espessura da árvore, quanto maior o DAP, maior será a produção de resina. Também, observa-se que a produção de resina está relacionado aos fatores intrínsecos da árvore, por exemplo, a espécie e a respectiva fisiologia do pinus. Como apresentado no Capítulo 3, a espécie *Pinus elliottii* é a mais adequada ao clima e à geomorfologia da região Sul do Brasil. Apresentando no seu potencial máximo se usado os métodos adequados.

5.2. Caracterização do sistema de extração aplicado na plantação de pinus

Como apresentado na revisão bibliográfica, ao longo do tempo foi perceptível a evolução dos sistemas de extração aplicados na resinagem, chegando até o atual e o mais disseminado por todos os países que atuam no setor de produção de resinas naturais, o sistema à americana. Contudo, hoje em dia estão sendo desenvolvidos em países como a China e Indonésia, outros sistemas de extração.

Na propriedade em estudo desenvolvem do seguinte modo o sistema de extração:

- Inicia-se com a limpeza do tronco, denominado de “desencarrasque”;
- Em seguida, faz-se o risco ou também comumente chamado de estria ou bigode;
- Após a raspa, instala-se o recipiente plástico, local em que se acumula a resina até a coleta;

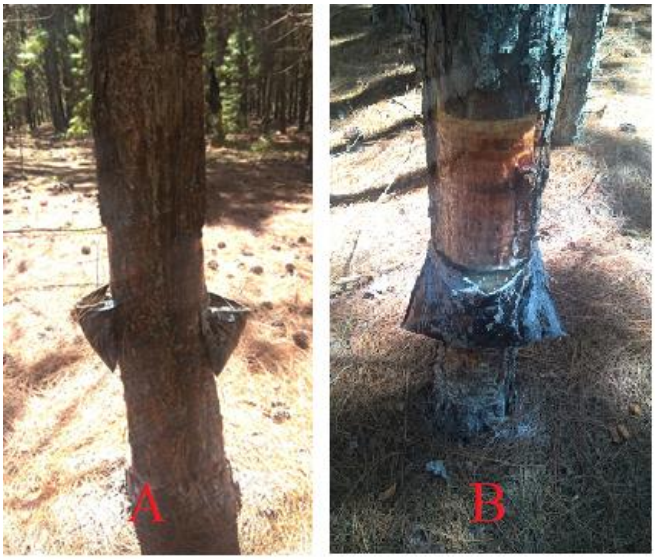
- Logo em seguida, utilizando-se de ferramenta adequada (estriador), abre-se um corte que seja suficiente para atingir o lenho. As dimensões da estria são de 15 a 20 cm e largura de 1 a 2 cm;
- Após ser feito a estria, é aplicado a pasta química ácida, como citado no Quadro 3. Essa pasta, é distribuída de maneira uniforme na parte superior do corte, entre a casca e o lenho para que os canais resiníferos não se fechem, permitindo que a resina escorra por um período mais longo, até que se faça a nova estria. Na Figura 14, observa-se a renova da estria e a aplicação da pasta ácida na parte superior do painel.
- As estrias são renovadas a cada 12 dias, como apresentado no Quadro 3;
- E à medida que sobem as estrias, pode ou não, subir o recipiente plástico para próximo da mesma.

Figura 14 – Renova da estria e aplicação de pasta ácida no painel.

Fonte: Próprio autor, 2018.

Após a instalação do recipiente e feito a estria, em algumas árvores são selecionadas para serem dupla-face ou somente uma face, para assim ser feito a extração. As árvores são escolhidas para serem dupla-face de acordo com o comprimento do DAP e sua idade. A seguir, na Figura 15, observa-se árvores com duas e uma bolsa plástica juntas ao tronco.

Figura 15 – Árvores na propriedade com dupla-face (A) e uma face (B).



Fonte: Próprio autor, 2018.

Após o período de espera entre coletas, a retirada da goma resina dos recipientes é realizada manualmente, removendo a resina do recipiente e depositada em um balde coletor, retirando a água e sujidades.

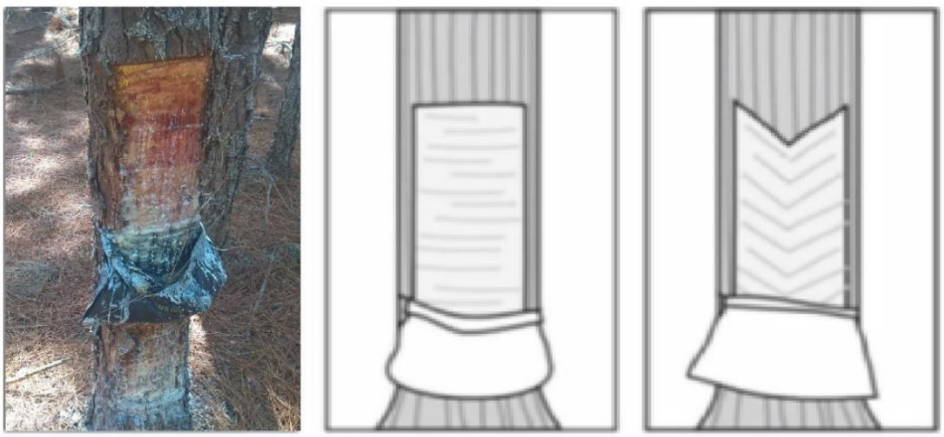
A goma resina após serem coletadas, são transferidas do balde coletor para tambores com capacidade de 200 kg (Figura 16), revestido internamente com saco plástico. Durante as operações de resinagem, parte da goma fica grudada no tronco da árvore, sendo necessário o uso de um raspador para retirar a resina. Essa atividade é realizada à medida que se veja necessária.

Figura 16 – Tambores de 200 kg utilizado para armazenar a resina.

Fonte: Próprio autor, 2018.

A seguir, na Figura 17, é possível visualizar que a propriedade utiliza o sistema à americana simples. Sem ser o corte em “V”, usando-se somente de pasta ácida na parte superior do painel.

Figura 17 – Comparação do sistema aplicado na propriedade em estudo com o encontrado em literatura.



Fonte: DUARTE, 2016.

Outro fator verificado na propriedade em estudo, algumas árvores recém exploradas, não são feitas o bigode para instalar o saco plástico. Sendo inseridos direto o recipiente com o arame, abaixo da estria, perdendo produto pelo espaço entre recipiente e árvore.

5.3 Avaliação das operações de purificação parcial utilizadas na propriedade

Como a avaliação da resina bruta é realizada pela sua aparência e qualidade, o trabalho inicia-se na propriedade, para assim comercializar um material com boas características. Na propriedade em estudo, não se faz nenhuma operação destinada a purificação parcial ou retirada de sujidades. Apenas, quando coleta o saco plástico da árvore, que retira-se as folhas, pedras, água ou qualquer outro material que não seja a goma resina.

Outra dificuldade observada na propriedade, são os tambores coletores de 200 L. Os mesmos permanecem expostos ao ambiente até completar sua totalidade, como verificado na Figura 18. O qual permite acumular várias impurezas durante os dois meses para a coleta.

Figura 18 – Recipiente coletor com sujidades e tambor de 200 L exposto.

Fonte: Próprio autor, 2018.

5.4. Análise do armazenamento utilizado na propriedade e comercialização

Após os processos de extração e retirada parcial de sujidades, a resina bruta é armazenada em tambores de 200 kg em outro local, fora da plantação de pinus. Sendo necessário o uso de tratores para o deslocamento dos tambores.

A comercialização da resina bruta é destinada principalmente para empresas de primeira transformação. Sendo que na propriedade em estudo, as principais indústrias de beneficiamento atribuem um valor de compra entre 2,85 e 3,10 reais o kg da resina *in natura*.

5.5. Planejamento experimental do processo de lavação da resina

Nesta etapa, o processo de lavação da resina de *Pinus elliottii*, foi realizado com o auxílio de técnicas de planejamento experimental, sendo utilizada para a realização dos ensaios uma matriz de Planejamento Experimental Fatorial Completo 2^3, com triplicata no ponto central (Tabela 11), no intuito de obter uma região ótima do processo. A variável de resposta foi a quantidade de resina após o procedimento de filtração.

Tabela 11 - Matriz do planejamento experimental fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central e a resposta.

Ensaios	Temperatura (ºC)	Tempo (min)	Terebentina (%)	Quantidade de resina após a filtração (g)
1	-1 (50)	-1 (10)	-1 (20)	96,922
2	+1 (90)	-1 (10)	-1 (20)	92,856
3	-1 (50)	+1 (20)	-1 (20)	97,726
4	+1 (90)	+1 (20)	-1 (20)	90,281
5	-1 (50)	-1 (10)	+1 30)	93,781
6	+1 (90)	-1 (10)	+1 (30)	94,563
7	-1 (50)	+1 (20)	+1 (30)	94,502
8	+1 (90)	+1 (20)	+1 (30)	91,587
9	0 (70)	0 (15)	0 (25)	93,661
10	0 (70)	0 (15)	0 (25)	94,402
11	0 (70)	0 (15)	0 (25)	93,405

Fonte: Próprio autor, 2018.

Através dos resultados obtidos na Tabela 11, foi realizada a análise estatística dos efeitos das três variáveis independentes estudadas, obtendo a variável resposta. E o modelo escolhido para ser utilizado, foram a partir dos índices estatísticos obtidos por meio da análise de variância (ANOVA) e do coeficiente de determinação (R^2). Sendo que o modelo escolhido foi o linear com interações de segunda ordem. A seguir, no Quadro 4, observa-se os valores de $F_{Calculado}$ e $F_{Tabelado}$ correspondente aos modelos, além do coeficiente de determinação dos mesmos.

Quadro 4 – Comparação entre os modelos empíricos com relação à resposta de quantidade de resina.

Modelo	R^2	Regressão/Resíduos		Falta de ajuste/Erro puro	
Linear sem interações	0,598	F_{Calc}	3,476	F_{Calc}	12,969
		F_{Tab}	4,347	F_{Tab}	19,296
Linear com interações de segunda ordem	**0,908**	$\mathbf{F_{Calc}}$	**23,061**	$\mathbf{F_{Calc}}$	**2,659**
		$\mathbf{F_{Tab}}$	**4,347**	$\mathbf{F_{Tab}}$	**19,296**
Linear com interações de terceira ordem	0,985	F_{Calc}	30,045	F_{Calc}	0,340
		F_{Tab}	8,887	F_{Tab}	18,513

Valor da distribuição $F_{Tabelado}$ obtido da Tabela A.4 (BARROS et al. 1996).

Fonte: Próprio autor, 2018.

Pelo Quadro 4, pode-se comparar os coeficientes de determinação e os valores de $F_{Calculado}$ e $F_{Tabelado}$ entre os modelos empíricos. E a escolha do modelo de segunda ordem é que devido ter sido determinado um R^2 relativamente alto, também possui a relação dos valores de distribuição de $F_{calculado}$ para os Regressão/Resíduos 5,0 vezes superior ao valor da distribuição $F_{Tabelado}$ em um nível de confiança de 95% do processo. Outra justificativa é por apresentar melhor a relação entre o $F_{calculado}$ para a Falta de Ajuste/Erro Puro, sendo este menor que o valor de distribuição de $F_{Tabelado}$. Assim, entende-se que o modelo representa bem a relação entre os efeitos e a resposta. Já a não utilização do modelo linear sem interações e o de terceira ordem, é pelo baixo R^2 (59,8%) e aos problemas atrelados no experimento, respectivamente. Com isso, para o modelo selecionado, calculou-se os efeitos e os índices estatísticos, observados na Tabela 13.

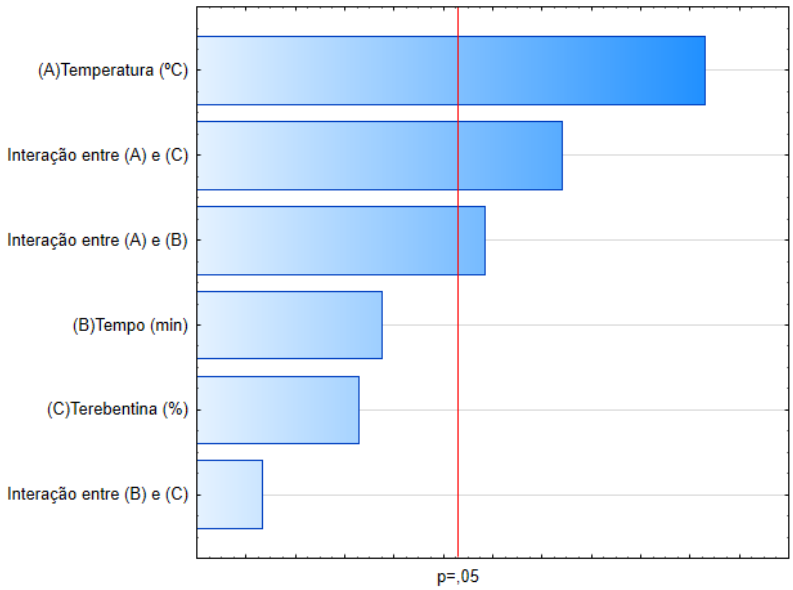
Tabela 13 – Cálculos dos efeitos e os índices estatísticos.

Fatores	**Efeito**	**Desvio padrão**	**Valor de p**	**Limites de confiança**	
				-95%	**+95%**
Média/interações	**93,971**	**0,156**	**0,000003**	**93,299**	**94,643**
(A) Temperatura	**-3,411**	**0,366**	**0,011326**	**-4,986**	**-1,835**
(B) Tempo	-1,006	0,366	0,110769	-2,581	0,568
(C) % Terebentina	-0,838	0,366	0,149293	-2,413	0,737
Interação entre (A) e (B)	**-1,769**	**0,366**	**0,040267**	**-3,344**	**-0,193**
Interação entre (A) e (C)	**2,344**	**0,366**	**0,023530**	**0,769**	**3,919**
Interação entre (B) e (C)	-0,121	0,366	0,772444	-1,696	1,454

Fonte: Próprio autor, 2018.

Também, para verificar a significância dos fatores, foi realizado o gráfico de Pareto (Figura 19).

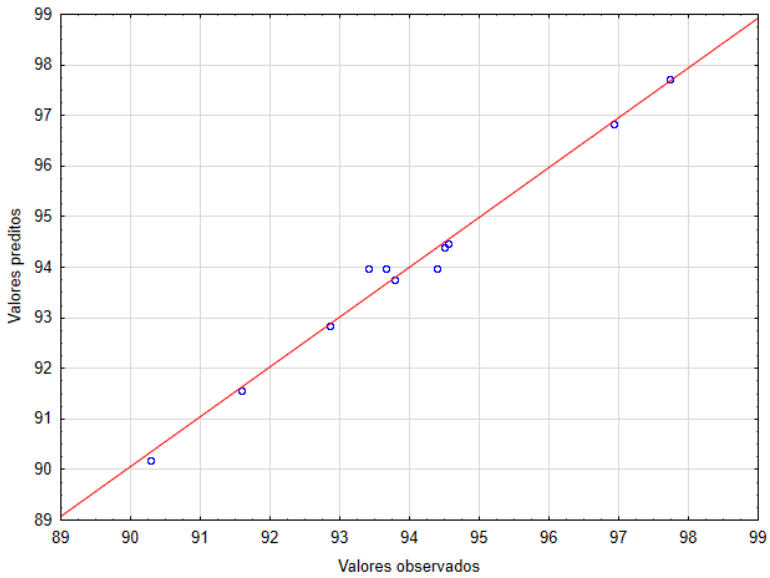
Figura 19 – Gráfico de Pareto com relação à resposta de quantidade de resina após a filtração.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Analisando a Tabela 13 e a Figura 19, verifica-se que os termos (A), interação entre (A) e (C) e a interação entre (A) e (B) são significativos, como visto pelos índices estatísticos apresentados. Também, observando na Figura 20, o gráfico de valores observados por preditos, verifica-se o baixo resíduo.

Figura 20 – Gráfico de Valores Preditos por Valores Observados com relação à resposta de quantidade de resina após a filtração.



Fonte: Próprio autor, 2018.

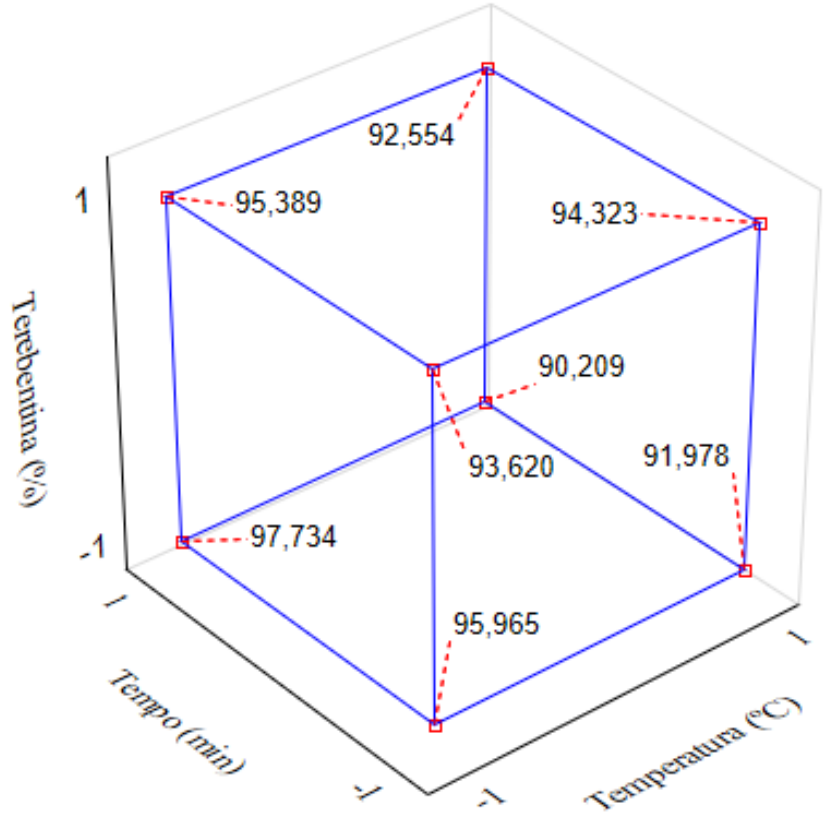
Com isso, obtém-se o modelo empírico codificado para a variável resposta em estudo. Utilizando-se somente dos fatores significativos, como demonstrado na Tabela 13 e Figura 19. Em que pode-se observar pela Equação 5.1.

$$Y = 93{,}97 - 1{,}70\mathbf{A} - 0{,}88\mathbf{AB} + 1{,}17\mathbf{AC} \qquad (5.1)$$

Em que: **Y** é igual a quantidade de resina (g), **A** igual à temperatura (ºC), **B** igual ao tempo (min) e **C** igual ao % de terebentina adicionado no processo.

Assim, com as variáveis **A**, **B** e **C** foram usadas para gerar o Cubo de Resposta (Figura 21) em relação à quantidade de resina.

Figura 21 – Cubo de Resposta para os fatores codificados Temperatura, Tempo e % de Terebentina em relação à resposta.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Analisando o Cubo de Resposta, verifica-se que a amostra que tem a maior quantidade de resina é no ponto -1 (% de Terebentina), +1 (Tempo em minutos) e -1 (Temperatura em ºC). O que corresponde ao Ensaio 3, no qual foram usados menor temperatura, maior tempo e menor percentual de terebentina para diluição.

Assim, pode-se observar pela Tabela 14, a análise de variância (ANOVA) utilizada para descrever o modelo empírico em relação à resposta quantidade de resina após a filtração.

Tabela 14 –Análise de variância para a quantidade de resina (ANOVA).

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Médias Quadráticas	$F_{Calculado}$	$F_{Tabelado}$
Regressão	40,521	3	13,507	23,061	4,347
Resíduos	4,100	7	0,585		
Falta de Ajuste	3,563	5	0,712	2,658	19,296
Erro Puro	0,536	2	0,268		
Total	48,720				

Variação explicada: 91,58%; Variação máxima explicada: 98,89%

Fonte: Próprio autor, 2018.

Com a Tabela 14, verifica-se que o Erro Puro encontrado tem um valor baixo. E a variação explicada pelo modelo é alta frente à variação máxima explicável, que é próxima de 100%. Também, constata-se que os resíduos, como visualizado na Figura 18, são baixos.

5.6. Planejamento experimental do processo de destilação da resina de *Pinus elliottii*

Nesta etapa, o processo de destilação de resina de *Pinus elliottii* foi realizado com o auxílio de técnicas de planejamento experimental, sendo utilizada para a realização dos ensaios uma matriz de Planejamento Experimental Fatorial Completo 2^2, com triplicata no ponto central (Tabela 15), no intuito de obter uma região ótima do processo. A variável de resposta foi Unidades Monetárias (R$) por 100 g de resina processada (breu e terebentina).

Tabela 15 - Matriz do planejamento experimental fatorial completo 2^2 com triplicata no ponto central.

Ensaios	Temperatura na base da coluna (ºC)	Tempo (min)	Quantidade de Breu (g)	Quantidade de Terebentina (g)	$\frac{R\$}{100\ g\ de\ resina}$
1	-1 (130)	-1 (40)	68,304	10,220	2,179
2	+1 (170)	-1 (40)	65,503	15,144	2,587
3	-1 (130)	+1 (100)	68,636	13,092	2,453
4	+1 (170)	+1 (100)	65,330	18,341	2,881
5	0 (150)	0 (70)	66,501	15,553	2,643
6	0 (150)	0 (70)	68,211	13,765	2,507
7	0 (150)	0 (70)	66,364	14,908	2,580

Valor comercial do breu: R$ 0,018 g^{-1}; Valor comercial da terebentina: R$ 0,093 g^{-1}.

Fonte: Próprio autor, 2018.

Através dos resultados obtidos na Tabela 15, foi realizada a análise estatística dos efeitos das duas variáveis independentes estudadas, obtendo a variável resposta. E o modelo escolhido para ser utilizado, foram a partir dos índices estatísticos obtidos por meio da análise de variância (ANOVA) e do coeficiente de determinação (R^2). Sendo que o modelo escolhido foi o linear sem interações. A seguir, no Quadro 5, verificam-se os valores de $F_{Calculado}$ e $F_{Tabelado}$ correspondente aos modelos, além do coeficiente de determinação dos mesmos.

Quadro 5 – Comparação entre os modelos empíricos com relação à resposta de R$ por 100 g de resina processada.

Modelo	R^2	Regressão/Resíduos		Falta de ajuste/Erro puro	
Linear sem interações	**0,94861**	**F_{Calc}**	**36,637**	**F_{Calc}**	**0,504**
		F_{Tab}	**6,944**	**F_{Tab}**	**19,000**
Linear com interações de segunda ordem	0,94862	F_{Calc}	18,458	F_{Calc}	0,987
		F_{Tab}	9,277	F_{Tab}	18,513

Valor da distribuição $F_{Tabelado}$ obtido da Tabela A.4 (BARROS et al. 1996).

Fonte: Próprio autor, 2018.

Pelo Quadro 5, pode-se comparar os coeficientes de determinação e os valores de $F_{Calculado}$ e $F_{Tabelado}$ entre os modelos empíricos. E a escolha do modelo linear sem interações é que devido ter sido determinado um R^2 relativamente alto e igual aos demais modelos, também possui a relação dos valores de distribuição de $F_{calculado}$ para os Regressão/Resíduos 5,0 vezes superior ao valor da distribuição $F_{Tabelado}$ em um nível de confiança de 95% do processo. Outra justificativa é por apresentar melhor a relação entre o $F_{calculado}$ para a Falta de Ajuste/Erro Puro, sendo este menor 37,0 vezes que o valor de distribuição de $F_{Tabelado}$. Assim, entende-se que o modelo representa bem a relação entre os efeitos e a resposta. Com isso, para o modelo selecionado, calculou-se os efeitos e os índices estatísticos, observados na Tabela 16.

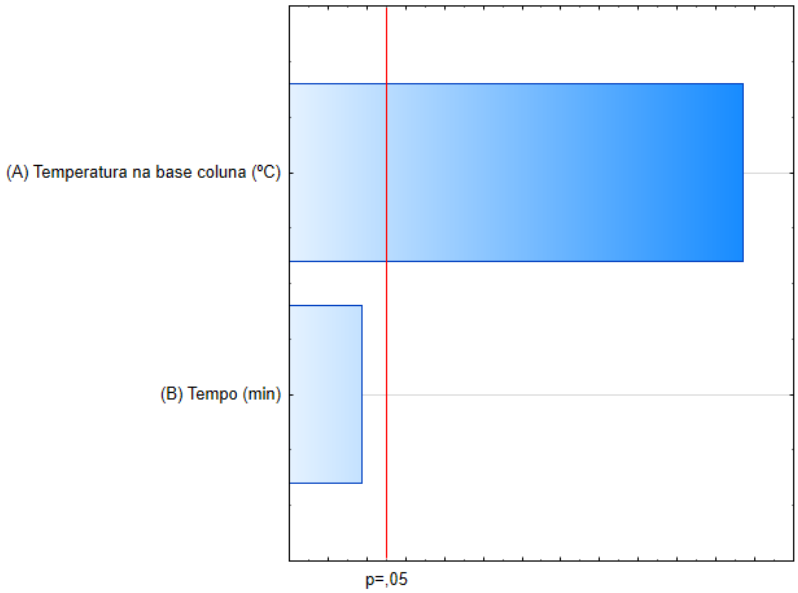
Tabela 16 – Cálculos dos efeitos e os índices estatísticos.

Fatores	Efeito	Desvio padrão	Valor de p	Limites de confiança	
				-95%	+95%
Média/interações	**2,547**	**0,025**	**0,000102**	**2,436**	**2,657**
(A) Temperatura na base da coluna	**0,418**	**0,068**	**0,025502**	**0,125**	**0,710**
(B) Tempo	0,284	0,068	0,052916	-0,008	0,576

Fonte: Próprio autor, 2018.

Também, para verificar a significância dos fatores, foi realizado o gráfico de Pareto (Figura 22).

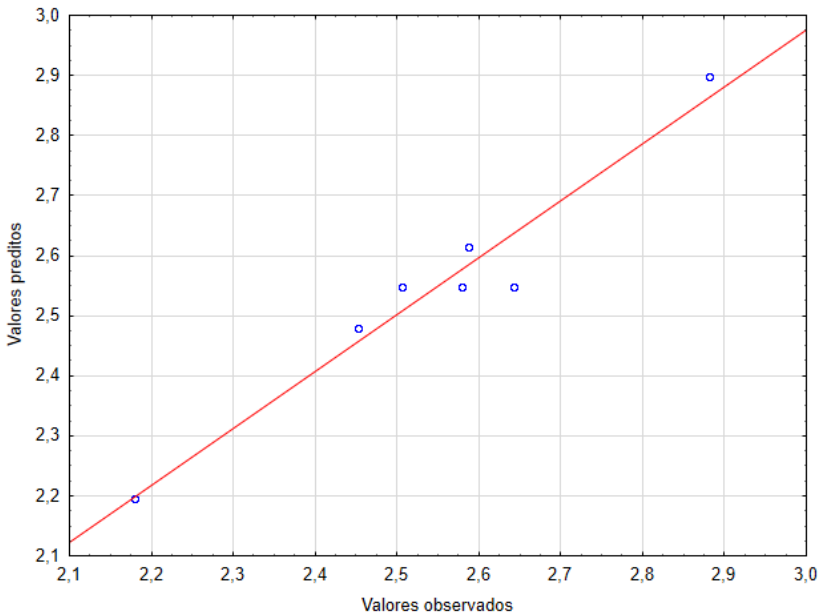
Figura 22 – Gráfico de Pareto com relação à resposta de R$ por 100 g de resina processada.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Analisando a Tabela 16 e a Figura 22, verifica-se que os termos (A) e (B) são significativos, mesmo que a variável (B) tenha sido um pouco superior a 0,05 como visto pelos índices estatísticos apresentados. Também, observando na Figura 23, o gráfico de valores observados por preditos, verifica-se o baixo resíduo.

Figura 23 – Gráfico de Valores Preditos por Valores Observados com relação à resposta de R$ 100 g de resina processada.



Fonte: Próprio autor, 2018.

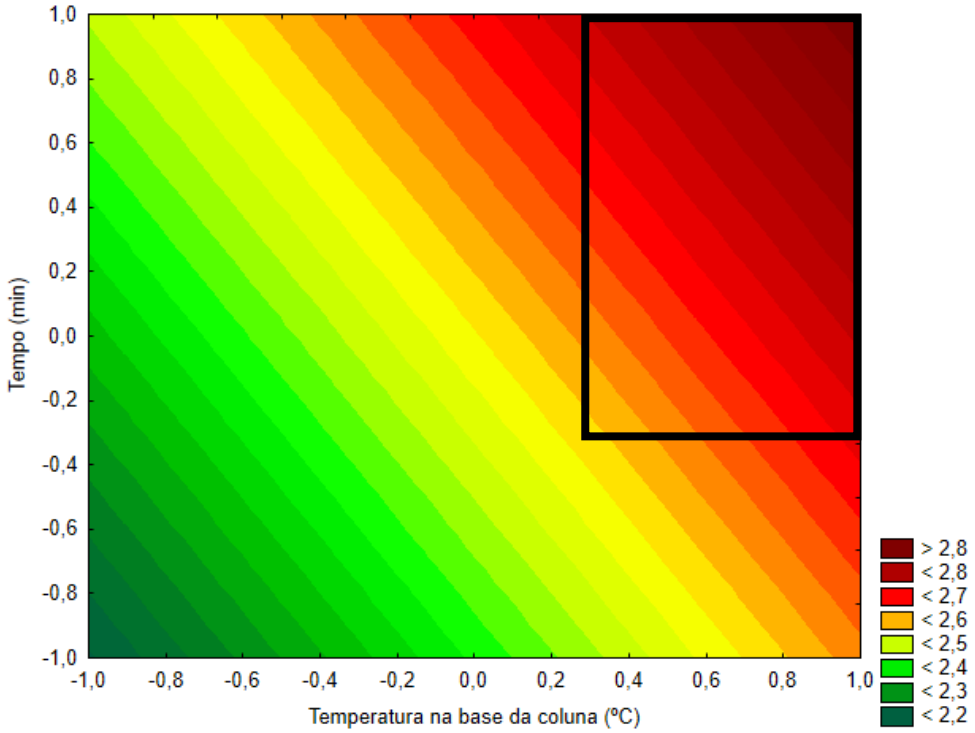
Com isso, obtém-se o modelo empírico codificado para a variável resposta em estudo. Utilizando-se dos fatores significativos, como demonstrado na Tabela 16 e Figura 22. Em que pode-se observar pela Equação 5.2.

$$Y = 2{,}547 + 0{,}209\mathbf{A} + 0{,}142\mathbf{B} \qquad (5.2)$$

Em que **Y** é igual R$ por 100 g de resina processada, **A** igual à temperatura na base da coluna (ºC) e **B** igual ao tempo (min).

Assim, com as variáveis **A** e **B** foram usadas para gerar a Curva de Nível (Figura 24) em relação à unidade monetária (R$) por 100 g de resina processada.

Figura 24 – Curvas de Nível para os fatores codificados Temperatura na Base da Coluna e Tempo em relação à resposta.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Analisando as Curvas de Nível para o modelo empírico escolhido, Figura 21, observa-se que o experimento que possui o maior Valor Monetário (R$) por 100 g de resina processada é o que possui os níveis codificados +1,0 para a Temperatura na base da Coluna e +1,0 para o Tempo, o Ensaio 4. Isso, devido ser o melhor rendimento para o componente terebentina, sendo o que tem maior valor de comercialização. Porém, há uma região ótima para altos valores da resposta, que está entre -0,3 e 1,0 (61 min e 100 min) para o Tempo e entre 0,3 e 1,0 (156ºC e 170ºC) para a Temperatura na base da Coluna.

Assim, pode-se observar pela Tabela 17, a análise de variância (ANOVA) utilizada para descrever o modelo empírico em relação à resposta (R$) por 100 g de resina processada.

Tabela 17 –Análise de variância para o valor em R$ por 100 g de resina processada.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Grau de Liberdade	Médias Quadráticas	$F_{Calculado}$	$F_{Tabelado}$
Regressão	0,255	2	0,127		
Resíduos	0,013	4	0,003	36,637	6,944
Falta de Ajuste	0,004	2	0,002		
Erro Puro	0,009	2	0,004	0,504	19,000
Total	0,283				

Variação explicada: 95,07%; Variação máxima explicada: 96,73%

Fonte: Próprio autor, 2018.

Com a Tabela 17, pode-se observar que a soma quadrática dos erros são pequenas, o que indica que o modelo é bom. Também, verifica-se que o Erro Puro encontrado tem um valor baixo. Além, de que entende-se que a regressão é significativa, podendo ser utilizada para fins de predição. O valor da variação explicada pelo modelo é alta frente à variação máxima explicável, que é aproximadamente 97%. Também, constata-se que os resíduos, como visualizado na Figura 22, são baixos.

5.7. Avaliação dos cenários utilizando-se da receita bruta anual

Nesta etapa, foram avaliados a receita bruta anual em três cenários, sendo a situação atual da propriedade, em que não há operações de purificação parcial, comercializando a resina bruta (Cenário 1). O segundo cenário foi considerando um valor de comercialização mais alto à resina bruta, supondo que haja operações de purificação parcial (Cenário 2) e a terceira situação foi um cenário hipotético em que a propriedade tenha as operações de lavação e destilação, comercializando os componentes derivados da resina de pinus, o breu e a terebentina (Cenário 3). Com isso, foram utilizados para os cálculos, os rendimentos alcançados em laboratório para o breu e para a terebentina (Tabela 18), valores de produção média anual, número de árvores, preços comerciais dos derivados, para assim, realizar a comparação percentual entre as receitas dos respectivos cenários. No Quadro 6 e no **APÊNDICE B**, é possível observar os valores utilizados para os cálculos.

Tabela 18 – Rendimento alcançado nos ensaios de destilação.

Ensaio	Rendimento em breu (%)	Rendimento em terebentina (%)
1	66,81	9,99
2	64,57	14,92
3	67,32	12,84
4	64,15	18,01
5	66,30	15,50
6	66,80	13,48
7	66,23	14,87

Fonte: Próprio autor, 2018.

Quadro 6 – Informações de valores utilizados para os cálculos da receita bruta.

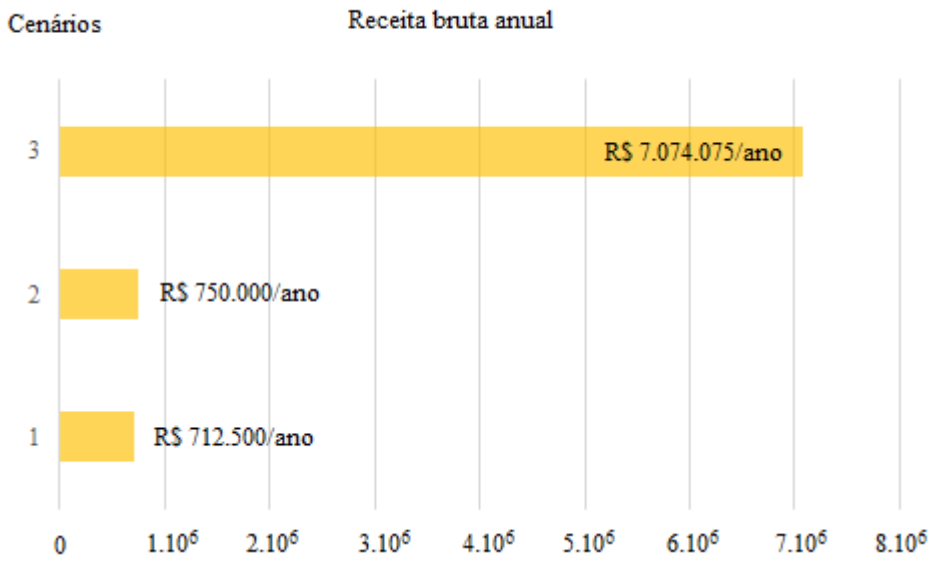
Informações	Valores
Número de árvores	100 mil
Média de resina coletada anual	2,5 kg árvore^{-1}
Resina sem operações de limpeza	R$ 2,85 kg^{-1}
Resina com operações de purificação parcial	R$ 3,00 kg^{-1}
Valor de comercialização do breu*	R$ 93,00 kg^{-1}/ U$ 24 kg^{-1}
Valor de comercialização da terebentina*	R$ 18,00 kg^{-1}/ U$ 4,67 kg^{-1}

*Cotação do dia 03 de outubro de 2018.

Fonte: Próprio autor, 2018.

Utilizando-se os valores da Tabela 18 e do Quadro 7, foram calculadas as receitas brutas anuais por meio da Equação 4.2 para os Cenários 1 e 2 e usando-se as Equações 4.3, 4.4 e 4.5 para calcular o Cenário 3. Para o cálculo da terceira situação, foi usado o rendimento alcançado pelo Ensaio 4, em que obteve-se maior rendimento para a terebentina, responsável pelo maior valor de comercialização. A seguir, na Figura 25, observa-se as receitas dos respectivos cenários.

Figura 25 – Gráfico comparativo das receitas brutas anuais para os Cenários 1, 2 e 3.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Com isso, comparando-se os valores dos Cenários 1 e 2, em que haja apenas operações simples de filtração ou mesmo de retirada de sujidades, oferecendo uma resina *in natura* limpa, percebe-se o aumento da receita bruta anual de R$ 37.500,00 (5,26%). Agora, em comparação ao Cenário 3, em que supõem-se que haja a comercialização dos componentes derivados da resina de *Pinus elliottii*, observa-se um aumento enorme, de quase 10 vezes em comparação aos Cenários 1 e 3. Totalizando um crescimento de R$ 6.361.575,00 na receita bruta ao ano para a situação atual da propriedade.

Para o cálculo da receitas brutas anuais, não foram considerados os custos de investimento, capital de giro, mão de obra operacional, utilidades e impostos.

5.8. Propostas de melhorias à propriedade em estudo

Como avaliado nos tópicos anteriores, existem possibilidades de agregar valor de comercialização à goma resina. Com isso, abaixo são sugestões de melhorias para a propriedade com o objetivo de aumentar o preço de venda ou mesmo exigir à empresa que compra, o acréscimo monetário ao produto.

Propostas de melhorias recomendadas ao estudo de caso:

- Treinamentos específicos para a resinagem, aperfeiçoando as técnicas de extração;
- Treinamentos para a inserção de ferramentas que auxiliem no acompanhamento de períodos de coletas ou outra atividade.

- Padronização do sistema usado na resinagem das árvores;
- Uso de tabelas, ou mesmo *check-list*, para uniformizar e acompanhar o valor coletado por árvore ou período;
- Utilização de outras pastas ácidas, com o propósito de avaliar o desempenho e eleger a que melhor se adequa à plantação; e
- Inserir operações simples de purificação parcial, como: filtração e lavação;

6. CONCLUSÕES

Através dos resultados foi possível verificar que existem diversas demandas e possibilidades de melhorar a produção de resina na propriedade em estudo. Pois, por meio das verificações identificadas na visita à plantação de pinus, permitiu comparar as atividades com o proposto pela literatura e o praticado, observando algumas dificuldades. Com isso, como proposta é inserir operações simples de purificação parcial, promovendo a retirada de sujidades da resina *in natura*. Para isso, realizou-se no projeto o estudo das etapas de lavação e destilação da resina, além de comparar possíveis situações, a fim de demonstrar o valor agregado com essas etapas.

Para o estudo do Planejamento Experimental da etapa de lavação, em que é o procedimento inicial de pré-destilação, verificou-se como resposta a quantidade de resina após a filtração. E entre os experimentos realizados, o Ensaio 3 (Temperatura de 50ºC, Tempo de 20 min e 20% de Terebentina usada para diluição) é o que obteve maior quantidade de goma resina após o procedimento de filtragem.

Para a etapa de destilação da resina de *Pinus elliottii*, verificou-se a partir dos rendimentos alcançados em laboratório, o Valor Monetário (R$) por 100 g de goma resina processada. Em que utilizou-se as respectivas receitas de cada ensaio para o Planejamento Experimental, encontrando uma região ótima, com Temperaturas entre 156ºC e 170ºC e Tempo entre 61 min e 100 min. Região em que obteve maior receita a partir do rendimento de breu e terebentina. Isso, devido alcançar os maiores percentuais de terebentina nos ensaios, pois possui o maior valor de comercialização.

Após o estudo das etapas de purificação parcial, fez-se a comparação entre o Cenário 1 (Propriedade atualmente), Cenário 2 (Inserindo etapas simples de purificação parcial) e o Cenário 3 (Com o processo de destilação), em que obteve-se em comparação aos Cenários 1 e 2 um acréscimo na renda de R$ 37.500,00 e entre os Cenários 1 e 3 um aumento de 10 vezes na receita.

Assim, compreende-se que inserindo etapas de purificação parcial na propriedade em estudo, será possível a curto/médio prazo constatar o aumento de qualidade do produto comercializado, promovendo o aumento do valor comercial da resina bruta. Consequentemente, o acréscimo na receita bruta da propriedade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. Associação Brasileira da Indústria Química. **O desempenho da indústria química em 2017**. Disponível em: https://abiquim.org.br/uploads/guias_estudos/desempenho_industria_quimica_2017.pdf. Acesso em: 27 de maio de 2018.

ARESB. Associação dos Resinadores do Brasil. **Produção nacional de goma resina de pinus**. Disponível em: http://www.aresb.com.br/portal/estatisticas/. Acesso em: 14 de maio de 2018.

ASSUMPÇÃO, R. M. V. Destilaria piloto de resinagem. **IPEF**, Piracicaba, v. 39, p. 1-12, 1978.

BACHTOBJI BOUACHIR, Beya et al. Dendroecological study of *Pinus halepensis* and *Pinus pinea* in northeast coastal dunes in Tunisia according to distance from the shoreline and dieback intensity. **Dendrochronologia**, [s. l.], v. 45, n. July, p. 62–72, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dendro.2017.06.008>

BARROS et al. Valor da distribuição F tabelado obtido de Tabela A.4, p. 298, 1996.

BOX, G. E. P; HUNTER, J. S.; HUNTER, W. G. Statistics for experimenters: design, innovation and discovery. **2. ed. New Jersey: Wiley-Interscience**, 2005. 633 p.

BRITO, José; BARRICHELO, Luiz; GUTIERREZ, Luiz. Qualidade do breu e terebintina de pinheiros tropicais. **IPEF**, [s. l.], p. 55–63, 1980.

CREGG, B. M.; ZHANG, J. W. Physiology and morphology of *Pinus sylvestris* seedlings from diverse sources under cyclic drought stress. **Forest Ecology and Management**, [s. l.], v. 154, n. 1–2, p. 131–139, 2001.

CTBORRACHA. **Resina de colofónia**. Disponível em: https://ctborracha.com/?page_id=7174 . Acesso em: 19 de jun. de 2018.

DE ALMEIDA, Luciana Florêncio; ZYLBERSZTAJN, Decio; KLEIN, Peter G. Determinants of contractual arrangements in agricultural credit transactions. **Revista de Administração**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 209–220, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S0080-2107(16)30476-9>

DE MIGUEL, Marina et al. Organ-specific metabolic responses to drought in *Pinus pinaster* Ait. **Plant Physiology and Biochemistry**, [s. l.], v. 102, p. 17–26, 2016.

DRECHSEL, Thomas; TENREYRO, Silvana. Commodity booms and busts in emerging economies. **Journal of International Economics**, [s. l.], v. 112, p. 200–218, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jinteco.2017.12.009>

DUARTE, C. A. M. **Evolução do Setor da Resinagem em Portugal**. 2016. 146 f. Dissertação (Recursos Florestais) – Instituto Politécnico de Coimbra, Coimbra, 2016.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Global Forest Resources Assessment 2015**. Rome: 2015. Disponível em: http://www.fao.org/3/a-i4808e.pdf. Acesso em: 14 maio de 2018. 253 p.

FERNANDES, G. A.; SANTOS, M. A.; SANTOS, N. L.; LOPES, T. J. Utilização de técnicas de planejamento experimental na obtenção de carvão de pinhão (*Araucaria angustifolia*) para a adsorção de corante de azul de metileno. **Revista Ciência e Engenharia**, Uberlância, v. 25, n. 1, p. 105–111, jun. 2016.

FUSATTO, A. L. M.; CASTRO, P. R. C; CATO, S. C.; BRITO, J. O. Pastas estimulantes em sistemas de resinagem de *Pinus elliottii* var. *elliottii*. **Ciência Florestal**, [s. l.], v. 23, n. 3, p. 483–488, 2013.

ICONOMOU, N., VALKANAS, G. AND BUCHI, J. Composition of gum turpentines of *pinus halepensis* and *pinus brutia* grown in greece. **Journal of chromatography**, [s. l.], v. 16, p. 29–33, 1964.

KOLICHESKI, M. B. **Síntese do mirceno a partir da isomerização térmica do β-pineno**. 2006. 121f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

LUIZ MISSIO, André et al. Propriedades mecânicas da madeira resinada de *Pinus elliottii*. **Mechanical properties of Pinus elliottii tapped wood.**, [s. l.], v. 45, n. 8, p. 1432–1438, 2015. Disponível em: <10.1590/0103-8478cr20130475%5Cnhttp://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=108646701&lang=es&site=ehost-live>

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Ministério da Agricultura incentiva plantio de florestas comerciais**. MAPA: 2011. Disponível em: http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2011/02/ministerio-da-agricultura-incentiva-plantio-de-florestas-comerciais. Acesso em: 14 de maio de 2018.

MATTOS, Fernando; FEVEREIRO, Bruno. ¿se desindustrializa Brasil? **Problemas del Desarrollo**, [s. l.], v. 45, n. 178, p. 35–62, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S0301-7036(14)70875-2>

MENG, Fan Li et al. Expression analysis of thaumatin-like proteins from *Bursaphelenchus xylophilus* and *Pinus massoniana*. **Physiological and Molecular Plant Pathology**, [s. l.], v. 100, p. 178–184, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmpp.2017.10.002>

MITIĆ, Zorica S. et al. Comparative study of the essential oils of four Pinus species: Chemical composition, antimicrobial and insect larvicidal activity. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 111, n. September 2017, p. 55–62, 2018.

NEIS, Franciele Antônia et al. Biomass yield of resin in adult *Pinus elliottii Engelm*. trees is differentially regulated by environmental factors and biochemical effectors. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 118, n. March, p. 20–25, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.027>

NUNES, Sandra et al. Plant regeneration from ploidy-stable cryopreserved embryogenic lines of the hybrid *Pinus elliottii* x *P. caribaea.* **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 105, n. May, p. 215–224, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.05.015>

PORTO ALEGRE (Estado). Secretaria de Planejamento, Governança e Gestão. **Atlas Socioeconômico do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2018.

RATOLA, Nuno et al. Differences between Pinus pinea and Pinus pinaster as bioindicators of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental and Experimental Botany**, [s. l.], v. 72, n. 2, p. 339–347, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envexpbot.2011.04.012>

RAVEN, P. H. et al. **Biologia vegetal**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 738 p., 1992.

REBOLA, A. C. A. **Determinação do teor do ácido desidroabiético em colofónias e seus derivados – relação entre o teor do ácido desidroabiético e as propriedades reológicas dos produtos**. 2015. 106 f. Dissertação (Processos Químicos e Biologicos) – Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, Coimbra, 2015.

RODRÍGUEZ-GARCÍA, Aida et al. Effect of four tapping methods on anatomical traits and resin yield in Maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.). **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 86, p. 143–154, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.033>

ROMERO-NOGUERA, J. et al. Study of biodeterioration of diterpenic varnishes used in art painting: Colophony and Venetian turpentine. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [s. l.], v. 62, n. 4, p. 427–433, 2008.

SUKARNO, A. et al. Oleoresin production, turpentine yield and components of *Pinus merkusii* from various indonesian provenances. **Journal of Tropical Forest Science**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 136–141, 2015.

SUSAETA, Andres et al. Oleoresin tapping of planted slash pine (*Pinus elliottii Engelm*. var. *elliottii*) adds value and management flexibility to landowners in the southern United States. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 68, p. 55–61, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.06.003>

TRIANOSKI, R. **Caracterização tecnológica de espécies de pinus tropicais provenientes de plantios experimentais no Brasil**. 2009. 128 f. Monografia (Engenharia Industrial Madeireira) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

ULUKANLI, Zeynep et al. Chemical composition, antimicrobial, insecticidal, phytotoxic and antioxidant activities of Mediterranean *Pinus brutia* and *Pinus pinea* resin essential oils. **Chinese Journal of Natural Medicines**, [s. l.], v. 12, n. 12, p. 0901–0910, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S1875-5364(14)60133-3>

YANG, Gaodong et al. Kinetic study of the direct hydration of turpentine. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 168, n. 1, p. 351–358, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.037>

YE, Wuyi et al. Professional macroeconomic forecasts and Chinese commodity futures prices. **Finance Research Letters**, [s. l.], n. April, p. 0–1, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.frl.2018.04.011>

APÊNDICE A – Cálculo do número de colaboradores para a seguinte situação.

Considerando-se o valor de 600 árvores ao dia por homem, renova a cada 12 dias e 20 dias trabalhados.

Sendo 12 vezes 20 dias trabalhados, dividido por 30 (1 mês), obtém-se o valor de 8.

Cada colaborador irá resinar ao mês o valor de 4800 árvores (8 vezes 600 árvores por dia trabalhado).

Com isso, será dividido o número total de árvores na propriedade (100.000) por 4800, encontrando o número de **21 colaboradores** para as condições hipotéticas.

APÊNDICE B – Balanço de massa do processo de destilação da resina de *Pinus elliottii*.

Ensaios	Temperatura na base da coluna (ºC)	Tempo (min)	Resina p/ Destilar (g)	Terebentina p/ diluir (g)	Quant. de Breu (g)	Quant. de Terebentina (g)	Água Adicionada (g)	Resíduo (g)	Rend. em Breu (%)	Rend. em Tereb. (%)
1	-1 (130)	-1 (40)	135,230/110	33	68,304	10,220	60	17,343	66,81	9,99
2	+1 (170)	-1 (40)	134,440/110	33	65,503	15,144	90	16,984	64,57	14,92
3	-1 (130)	+1 (110)	134,953/110	33	68,636	13,092	80	14,093	67,32	12,84
4	+1 (170)	+1 (110)	134,839/110	33	65,330	18,341	90	12,233	64,15	18,01
5	0 (150)	0 (70)	133,300/110	33	66,501	15,553	60	13,494	66,30	15,50
6	0 (150)	0 (70)	135,110/110	33	68,211	13,765	60	15,022	66,80	13,48
7	0 (150)	0 (70)	133,203/110	33	66,364	14,908	60	14,611	66,23	14,87

Fonte: Próprio autor, 2018.