

6º CONGRESSO FLORESTAL NACIONAL

a floresta
num mundo globalizado

www.spcf.pt



SPCF - Sociedade Portuguesa
de Ciências Florestais

PONTA DELGADA

Royal Garden Hotel, 6-9 Outubro de 2009



Organização:
Sociedade Portuguesa de Ciências Florestais
Governo Regional dos Açores

Coordenação Técnica:
Associação Floresta Açores

SPCF

6º CONGRESSO FLORESTAL NACIONAL, Ponta Delgada, Outubro 2009

A Produção e Aplicação de Óleo de Pinho

Miguel Pestana¹, Helena Machado² e Ofélia Anjos³

¹INRB. L-INIA. Unidade de Silvicultura e Produtos Florestais. Quinta do Marquês, Av. da República, 2780-159 OEIRAS

²INRB.L-INIA. Unidade de Protecção de Plantas. Quinta do Marquês, Av. da República, 2780-159 OEIRAS

³IPCB-Escola Superior Agrária de Castelo Branco. Quinta da Senhora de Mércules. Apartado 119, 6001-909 CASTELO BRANCO

Resumo. Com este texto pretende-se efectuar uma revisão sobre a produção e utilização do óleo de pinho. São referidos os dois tipos de óleo de pinho – sintético e natural – realçando-se as reacções químicas e a sua produção, assim como, a composição e as propriedades do produto. Faz-se ainda uma referência às principais utilizações deste produto – limpeza e desinfectante, aplicação na indústria têxtil e na flotação de minérios. Por último faz-se referência ao óleo de pinho obtido das folhas das coníferas.
Palavras-chave: Óleos essenciais; Extracção terpénica da madeira; Derivados da Aguarrás; Processamento; Utilizações.

Preâmbulo

A produção de óleo de pinho sintético é uma das únicas grandes utilizações da aguarrás, proporcionando uma aplicação em quase metade das utilizações domésticas. O α -pineno da aguarrás sulfatada é a matéria-prima preferida, muito embora sejam usadas a aguarrás da gema de pinheiro e aguarrás de madeira. Uma matéria-prima rica em α -pineno e baixas quantidades de compostos orgânicos sulfurados é essencial para a viabilização económica da produção do α -terpineol, o principal álcool terpénico do óleo de pinho (1).

O óleo de pinho natural, um produto da extracção dos troncos envelhecidos do pinheiro, é também comercialmente produzido, sendo até há pouco tempo o produto que existia maioritariamente no mercado. Este produto contém álcoois terpénicos secundários borneol e fenchol, e os fenóis éteres anetol e estragol, os quais dão um aroma do tipo da cânfora distinto do aroma suave do óleo de pinho sintético (1).

A destilação destrutiva da madeira de pinheiro para a produção de óleo de pinho representa outra forma para a obtenção deste produto (1).

Quanto ao óleo de pinho sulfatado, ele é separado fraccionadamente da aguarrás sulfatada, com rendimento próximo dos 5%. O produto tem uma composição similar com o óleo de pinho natural, mas retém o odor sulfuroso do processo Kraft. O odor limita o seu uso comercial às aplicações em solventes e na flotação de minérios (1).

Por seu turno, o óleo de pinho obtido das folhas é distinto dos outros óleos de pinho. A destilação com vapor de certo tipo de folhagem de pinheiro, com um rendimento inferior a 1%, permite que o conteúdo de componentes oxigenados seja consideravelmente inferior aos óleos de pinho derivados de madeira ou sintéticos, o fraco aroma desenvolvido pelos álcoois monoterpénicos, ésteres e outros compostos oxigenados, habilitam-no para a produção de fragrâncias. A produção total deste óleo de pinho é consideravelmente pouco expressiva (1). Praticamente todo o óleo de pinho é consumido em desinfectantes e em produtos de limpeza industriais e de casa, já que possuem um elevado poder de solubilidade, propriedades germicidas e odor agradável. É também usado como um tensoactivo na flotação de minérios de metais de sulfurosos e outros minérios não metálicos (1).

Óleo de Pinho Sintético

A produção de óleo de pinho sintético continua a ser a grande aplicação da aguarrás, alcançando uma produção mundial estimada em mais de 200 mil toneladas. As vendas de óleo de pinho para produtos de limpeza e desinfectante de casa são a maior utilização deste produto. No entanto, verifica-se uma queda na sua utilização, já que os produtos de limpeza e desinfectante de óleo de pinho contêm menos quantidade deste produto (dos 70-90% de óleo de pinho usados há 20 anos para os actuais 10-30% e em alguns produtos contendo tão pouco como 10%). Esta queda acentuada na concentração de óleo de pinho e correspondente queda na produção de óleo de pinho sintético foi causada por um número de factores:

1. Um declínio constante na produção da aguarrás de gema e de madeira nos últimos 30 anos;
2. Produção limitada de aguarrás sulfatada;
3. Grande consumo de aguarrás requerida para a produção de insecticidas (toxafeno) anterior a 1980;
4. Declínio do óleo de pinho natural.

Ao longo dos últimos anos, a combinação destes factores causaram frequentemente uma redução na oferta do óleo de pinho, com correspondente aumento do preço, o qual resultava numa menor utilização do óleo de pinho na formulação de produtos de limpeza e desinfectantes.

Deverá ser excluída deste conjunto, a produção do óleo de pinho natural, a qual não é baseada na procura de óleo de pinho, mas na procura de pez (colofónia) de madeira, produto primário obtido da destilação com vapor dos troncos de pinheiro. O óleo de pinho natural é um subproduto deste processo. Como a procura de resina caiu, ocorre um correspondente declínio na produção deste.

a) Processo Químico

A produção de óleo de pinho sintético é similar a outras conversões da aguarrás, i.e., a partir da alta concentração do α -pineno, geralmente obtida da aguarrás sulfatada. Preferencialmente, a aguarrás de gema será a primeira escolha, pois é uma fonte de α -pineno sem enxofre. A aguarrás de madeira está também isenta de enxofre, contudo contém mais de 16% em canfeno, o qual diminui o rendimento da produção do óleo de pinho sintético. O α -pineno

derivado da aguarrás sulfatada é geralmente tratado com hipoclorito de sódio ou cálcio para remover o enxofre, podendo ser também removido por absorventes (2-4).

O óleo de pinho sintético é produzido pela hidratação do α -pineno numa solução aquosa de um ácido mineral, seguido por uma destilação para separar o óleo (de pinho) do excesso dos hidrocarbonetos monocíclicos. Pelo controlo de um conjunto de variáveis reaccionais, tais como a velocidade de alimentação, composição da alimentação, tempo, temperatura e força do ácido, o processo pode ser conduzido para a produção máxima de álcoois terpénicos (como o α -terpineol – Figura 1) e um mínimo de hidrocarbonetos terpénicos monocíclicos. Variados mecanismos reaccionais têm sido propostos, muitos dos quais postulam a formação inicial de um carbocatião (2-10). O subsequente rearranjo deste, seguida de hidratação, pode conduzir aos terpenióis, fenchóis e bornióis. A desidratação do terpeniol ou a desprotonação do carbocatião intermediário conduz para uma estrutura de limoneno e terpinoleno e subsequentemente, para outros hidrocarbonetos monocíclicos (11,12). Um subproduto indesejável das reacções que decorrem com alta conversão é o isómero *cis* da 1,8-terpina. Na presença de água, forma-se o hidrato cristalino, conhecido vulgarmente como hidrato de terpina. Este perde água na fusão, formando assim a *cis*-terpina (mp 104-5°C). O isómero *trans* não forma hidrato. Para ser recuperado do óleo de pinho, o hidrato de terpina é normalmente desidratado separadamente, sob condições ácidas fracas, as quais aumentam o α -terpineol e o isómero β -terpineol (10).

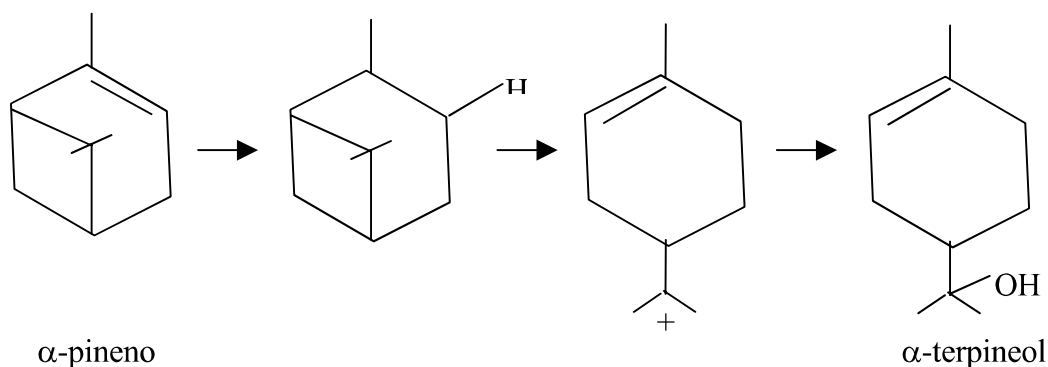


Figura 1 - Preparação do Óleo de Pinho Sintético (α -terpineol) pela hidratação do α -pineno

Sob o ponto de vista teórico, a reacção de hidratação é de segunda ordem, envolvendo a concentração efectiva de ambos α -pineno e ácido, ou o ião hidrogénio. A velocidade deverá ser máxima quando o produto destas concentrações está no máximo. Por causa da pequena solubilidade do óleo na fase aquosa e do ácido na fase do óleo, o único lugar onde as altas concentrações de ambos, pineno e ácido, poderá ser alcançada é na interface.

Na produção de óleo de pinho pela hidratação do α -pineno com a solução aquosa de um ácido mineral, podem ser frequentemente bem estabelecidos os seguintes aspectos (2-4):

1. A reacção de hidratação toma lugar na interface entre o α -pineno e o ácido;
2. O rendimento depende em larga extensão do grau de emulsificação alcançado, o qual depende dos tipo e quantidade do emulsificador adicionado ao sistema e/ou agitação;

3. O aumento da temperatura conduz ao aumento da formação de hidrocarbonetos monocíclicos;
4. O aumento da força do ácido conduz ao aumento da formação de hidrocarbonetos monocíclicos;
5. A desidratação do óleo de pinho ocorre na interface e na fase aquosa;
6. A não hidratação ocorre na fase do α -pineno.

O ácido fosfórico é frequentemente usado para a operação de conversão do α -pineno, já que é um ácido de força moderada, com força suficiente para permitir reacção rápida do α -pineno, não permitindo desidratação dos álcoois terpénicos e a formação de hidrocarbonetos monocíclicos. Esta é indiscutivelmente a razão para ser recomendado na literatura para este reacção. Para além desta vantagem, tem também boas características corrosivas, permitindo a sua utilização em aços inoxidáveis menos resistentes, sendo uma vantagem considerável do processo (2-4). Desde que a água seja consumida na hidratação do α -pineno, os ácidos fracos, tais como o ácido fosfórico, podem alterar a concentração mais lentamente com o prosseguir da reacção e será então mais fácil assegurar uma boa conversão (2-4).

A velocidade para a produção de álcoois terpénicos é grandemente afectada pela eficiência do contacto entre o óleo e a fase aquosa. Isto pode ser aumentado com o uso de agitação e de um emulsificador (2-4).

Segundo os mesmos autores, é importante providenciar um bom contacto entre as fases, tal que o álcool terpénico seja formado e removido tão rapidamente quanto possível, assim como as condições da reacção necessárias para a hidratação do α -pineno para um álcool terpénico sejam tão suficientemente drásticas, para evitar a desidratação do álcool formado num hidrocarboneto monocíclico.

As condições óptimas de operação podem ser definidas como a combinação de temperatura e concentração do ácido que incrementa bastante a produção de óleo de pinho, para o maior rácio álcool terpénico / hidrocarbonetos monocíclicos. Normalmente as condições operacionais geralmente consideradas são um rácio 1:1 de ácido: pineno, usando a concentração ácida de 40% à temperatura de 60°C (2-4).

b) Fabrico

Num processo contínuo, α -pineno e o ácido fosfórico são alimentados em séries através de três reactores com agitação, onde a reacção vai evoluindo conforme o indicado anteriormente. O ácido é recirculado através dos reactores e o óleo de pinho bruto é alimentado para um sistema de lavagem caustica para remover traços de ácido fosfórico dissolvido. O óleo de pinho bruto neutralizado é destilado numa coluna de destilação onde o α -pineno que não reagiu é removido pelo topo (pela cabeça) e o óleo de pinho bruto e os hidrocarbonetos monocíclicos são removidos pelo fundo (2-4).

c) Composição e propriedades

Comercialmente o óleo de pinho é especificado pelas propriedades físicas e é vendido primordialmente na base do teor em álcool. Alguns graus de óleo de pinho são uma combinação de óleos de pinho naturais e sintéticos. A maior diferença entre os dois é o odor,

o qual é causado pela presença de álcoois secundários (borniol e fenchol) e a presença de éteres de fenol (anetole e estragole) no óleo de pinho natural (8).

Óleo de Pinho Natural

Resultante da madeira

O óleo de pinho natural é obtido da extração com vapor e solvente dos troncos velhos (madeira). Os troncos são limpos da sujidade e atravessados por uma pressão elevada de vapor de água, antes de entrar no destrocador. Os cavacos são carregados numa série de digestores ligados em paralelo (8).

O solvente e o vapor são alimentados através do digestor com o intuito de extrair a porção resinosa e os líquidos terpénicos, os quais são aproximadamente 25% do peso do tronco. Depois da remoção do solvente, o extracto é separado por destilação em duas fracções – pez em bruto e líquido terpénico. A fracção de terpenos é fraccionada em aguarrás (aguarrás de madeira de destilação de vapor) e em óleo de pinho. O pez é posteriormente refinado para graus claros ou escuros (8).

Ao contrário dos álcoois terpénicos no óleo de pinho sintético, predominantemente álcoois terciários α - e β - terpinóis, o óleo de pinho natural contém mais de 20% do álcool secundário. O fenchol e o borneol são os principais álcoois secundários presentes. A cânfora pode estar presente em níveis de 2-3%. Os éteres fenólicos, 1-metoxi-4-(1-propenil)-benzeno (anetole) e 1-metoxi-4-(3-propenil)-benzeno (estragole), somam menos de 1% do produto, mas em combinação com a cânfora e os álcoois secundários, conferem um odor mais pronunciado a pinheiro do que o suave aroma do óleo de pinho sintético. Embora hajam preferências, os dois óleos de pinho são consumidos indiferentemente ou misturados para obter o odor desejado (8).

Resultante das Folhas

O óleo de pinho das folhas é um produto natural, obtido pela destilação com vapor, da folhagem e rebentos novos dos ramos de diversas espécies de coníferas. Como os seus óleos essenciais são suficientemente diferentes da aguarrás de madeira possibilitam a sua utilização para fragrâncias. Contudo, todos os óleos das folhas de coníferas (com excepção da folhagem do cedro) e o óleo das folhas do abeto Siberiano em particular (a única grande fonte deste óleo de folhagem) são classificados como óleos de folhas de pinheiro (12).

Embora o óleo de pinho das folhas comercialmente produzido nos USA, seja de *Pinus ponderosa* (13) (isto até ao início do século passado), as espécies Europeias historicamente usadas para a sua produção (12) continuam ainda hoje a ser utilizadas (14,15) e são a sua única fonte. A produção de óleo das folhas de pinheiro Escocês (*Pinus sylvestris*) que começara na Escandinávia (12) é na sua maioria produzido na Albânia, com alguma contribuição dos países Bálticos, Rússia, Bulgária e Áustria (16). O óleo de pinho das folhas é também produzido do *Pinus mugo* (pinheiro das montanhas Suíças, Áustria, Países Bálticos e Itália) e do *Pinus nigra* (Áustria, Países Bálticos, Hungria, Bulgária e Albânia) (16).

O rendimento médio do óleo é menor que 0,5% do peso verde da folhagem, mas os rendimentos e a composição química do óleo de pinho variam consideravelmente com a origem geográfica e a época do ano, entre outros factores. A informação das propriedades

físicas e composição são encontradas no tratado Guenther (14). O teor em oxigénio dos álcoois e ésteres monoterpénicos e outros compostos oxigenados fornecem um agradável aroma.

Utilizações do Óleo de Pinho

O óleo de pinho tem espectro de propriedades que o tornam útil numa vasta gama de aplicações. Estas propriedades incluem (17-23):

1. Agradável odor a pinheiro;
2. Facilmente emulsionado;
3. Molha bem e boa acção de penetração;
4. Boa solvabilidade em óleos, gorduras e graxas;
5. Actividade germicida altamente efectiva;
6. Baixa toxicidade para animais de sangue quente.

A maior utilização comercial do óleo de pinho é em produtos de limpeza e desinfectantes; como um penetrante na indústria têxtil, agente dispersante e bactericida no processamento de várias fibras têxteis; e como um agente tensoactivo (formação de espuma) de minérios metálicos de enxofre, feldspato, mica, quartzo, talco e rocha fosfatada (12).

Agentes de limpeza e desinfectantes

O óleo de pinho é ligeiramente solúvel em água e, como resultado, não tem qualquer actividade germicida na forma concentrada; contudo, quando é emulsionado com um emulsificador apropriado, fornece uma dispersão homogénea com pequenas partículas de óleo de pinho, obtendo-se um excelente desinfectante contra bactérias em ambientes domésticos (10).

Todos os desinfectantes baseados, totalmente ou em parte, em óleo de pinho são formulados com um emulsificador para dispersar o óleo de pinho quando ele é diluído em água antes de usar (12).

Não há um limite na quantidade de óleo de pinho a utilizar em desinfectantes, podendo ser usado com segurança na preparação destes, mas a formulação deverá conter emulsificador suficiente para dispersar o óleo de pinho e mantê-lo emulsionado quando está diluído em água. O óleo de pinho é facilmente emulsificado e, em geral, muitos dos emulsificadores aniónicos e não iónicos são satisfatórios. Contudo, do ponto de vista económico, os materiais aniónicos são preferidos, especialmente os sabões de metais-alquil de *tall oil* e ácidos gordos de óleos vegetais (12).

A quantidade de emulsificador requerida depende da qualidade e da quantidade de óleo de pinho usado na formulação e no modo em que o desinfectante irá ser usado. Geralmente, o óleo de pinho com elevado teor em álcoois terpénicos é facilmente emulsificado (12).

Na tabela 1 apresentam-se alguns exemplos de formulações típicas de desinfectante de óleo de pinho.

Aplicações têxteis

A propriedade mais importante do óleo de pinho num processo de molha têxtil é a capacidade de penetração e de repelir a água. Através da redução da tensão superficial e interfacial entre a fibra e a solução, o óleo de pinho permite uma humidificação satisfatória dos ingredientes dos banhos de processamento das fibras, assim como possibilita que o trabalho decorra sem demora. Complementarmente, por causa da sua actividade germicida, é usado praticamente em todos os processos de humidificação em algodão, seda, produtos sintéticos e lã (12).

Tabela 1 - Formulações de desinfectantes de óleo de pinho*.
Valores em percentagem ponderal [Fonte: (7)]

Óleo de Pinho (80% álcool)	80	70	50	30
Ácido gordo de <i>Tall Oil</i>	8,9	11,5	13,3	9,7
Potassa Caustica 45%	3,7	4,8	5,6	4,1
2-Propanol	-	7,0	10,0	9,9
Água	7,4	6,7	21,1	46,3

(*) Modo de preparação: combinar o óleo de pinho com o ácido gordo, adicionar potassa caustica com agitação e adicionar água após o 2-propanol.

Reagente de flotação

O óleo de pinho é amplamente usado para a flotação de minérios metálicos de enxofre, incluindo cobre, zinco, níquel, ferro e chumbo. Na recuperação de não-metálicos, o óleo de pinho encontra aplicações tensioactivas (espuma) na beneficiação de minérios de feldspato, mica, quartzo, talco e rocha fosfatada (8,12).

Ele produz forte espuma de bom volume e textura e excelente estabilidade, com uma dosagem de 10-200 gr/ton de minério (8,12).

Aromas e fragrâncias

O óleo de pinho das folhas é usado em sabões perfumados e na preparação de géis e sabões para banhos, sprays caseiros, desodorizantes e produtos similares.

Bibliografia

1. PESTANA DA SILVA, M.M.N., 1991, *Aguarrás – Aplicações Industriais*, LNETI – Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, em 1991.
2. HERLINGER, R., 1959. *Production of Alpha-Terpeneol*, U.S. Patent 2,898,380.
3. PARKE, V.G., 1942. *Methods for the Manufacture of Synthetic Pine Oil*, Hercules Inc., Wilmington, Del.
4. SHEFFIELD, D.H., 1939. *Method for the Production of Terpeneol from Pinene*, U.S. Patent 2,178,349.
5. GLADDEN, G.W., WATSON, G., 1964. *Perfumery Essent. Oil Record* **55**: 793.
6. STAROSTIAN, E.B., NESTEROVA, E.T., SEDELNIKOV, A.I., 1987. *Gidroliznaya lesokhimicheskaya promyshlennost* **1**: 26.
7. ZINKEL, D.F., RUSSELL, J., 1989. *Naval Stores*, Pulp Chemical Association, New York, pp. 477-572.

8. TAYLOR, W.I., CHANT B., VAN LOVEREN, G., 1963. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., vol.22, John Wiley & Sons, New York, pp. 709-756.
9. DUPONT, G., 1926. *Les Essences de Térébenthine*, 3^a partie, Nasson & Gauthier Villars & C.^a Paris, pp. 267-322.
10. ALMEIDA, V.R., LOBO, L.S., 1987. *Boletim do Instituto dos Produtos Florestais – Resinosos* **57**: 10.
11. ANON., 1988. *Chemical Marketing Reporter* **233**(5): 23.
12. GROTLISH, V.E., 1921. "Pine Needle Oil", *in Naval Stores: History, Production, Distribution and Consumption*, T. Gamble, Ed., Review Publishing Co, Savannah, Ga.
13. KELKAR, V.M., GEILS, B.W., BECKER, D.R., OBERBY, S.T., NEARY, D.G., 2006. How to recover more value from small pine trees: Essential oils and resins. *Biomass and Bioenergy* **30**: 316-320.
14. GUENTHER, E., 1952. *The Essential Oils*, Volume 6 D, Van Nostrand Co., Princeton, N.J.
15. ARCTANDER, S., 1960. *Perfume and Flavour Materials of Natural Origin*, Pub. By the author, Elizabeth, N.J.
16. LAWRENCE, B.M., 1985. *Perfume Flavour* **10**(5): 93.
17. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2003. *Subpart C- Wood rosin, Turpentine and Pine Oil Subcategory*, 454.30-454.32, U. S. Government, p. 465.
18. ANON, 1989. *Summary toxicology data – Pine Oil*, California Department of Food and Agriculture Medical Toxicology Branch, T98012.
19. WELKER, J.A., ZALOGA, G.P., 1999. Pine Oil Ingestion. A common cause poisoning. *CHEST* **116**: 1822-1826.
20. PRICE, C.T.D., SINGH, V.K., JAYASWAL, R.K., WILKINSON, B.J., GUSTAFSON, J.E., 2002. Pine Oil Cleaner – Resistant *Staphylococcus aureus*: Reduced Susceptibility to Vancomycin and Oxacillin and Involvement of SigB. *Applied and Environmental Microbiology* **68**(11): 5417-5421.
21. ANSARI, M.A., MITTAL, P.K., RAZDAN, R.K., SREEHARI, U., 2005. Larvicidal and mosquito repellent activities of Pine (*Pinus longifolia*, Family: Pinaceae) Oil, *J. Vect. Borne Dis.* **42**: 95-99.
22. BEEL, C.M., HARESTAD, A.S., 1987. Efficacy of Pine Oil as Repellent to Wildlife. *Journal of Chemical Ecology* **13**: 1409.
23. ANON, 1993. Pine Oil Cleaners. *Reducing Bacteria in Clothing and Textiles*. Kansas State University, Manhattan, Kansas, pp. 1-2.