



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO OESTE DO PARÁ
PRO-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO TECNOLÓGICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS NATURAIS DA AMAZÔNIA - PPGRNA**

**COPAL DO BRASIL:
OCORRÊNCIA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA
DA RESINA JUTAÍCA DE SANTARÉM**

JOÃO JOSÉ LOPES CORRÊA

**Santarém, Pará
Outubro, 2015**

JOÃO JOSÉ LOPES CORRÊA

**COPAL DO BRASIL:
OCORRÊNCIA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA
DA RESINA JUTAÍCA DE SANTARÉM**

**ORIENTADOR
PROF. DR. MANOEL ROBERVAL PIMENTEL SANTOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais da Amazônia, junto ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Recursos Naturais da Amazônia.

Área de concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia.

**Santarém, Pará
Outubro, 2015**

COPAL DO BRASIL: OCORRÊNCIA E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA RESINA JUTAÍCICA DE SANTARÉM

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Recursos Naturais da Amazônia, Área de concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia. Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Recursos Naturais da Amazônia, nível de mestrado, da Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, em 19 de junho de 2015.

Prof. Dr. Troy Patrick Beldini (UFOPA)
Coordenador do PGRNA

Apresentada à Comissão Examinadora, integrada pelos Professores:

Prof. Dr. Thaís Elias Almeida (UFOPA)
Examinador 01

Prof. Dr. Leandro Lacerda Giacomini (UFOPA)
Examinador 02

Prof. Dr. César Cornélio Andrei (UEL)
Examinador 03

Prof. Dr. Manoel Roberval dos Santos (UFOPA)
Orientador

**Santarém, Pará
Outubro, 2015**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFOPA**

C824c Corrêa, João José Lopes
Copal do Brasil: ocorrência e caracterização físico-química da resina
jutaica de Santarém / João José Lopes Corrêa. – Santarém, 2015.
95 f. : il.
Inclui referências bibliográficas.

Orientador: Manoel Roberval Pimentel Santos.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Pará. Programa
de Pós-graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Santarém, 2015.

1. Gomas e resinas – Pará. 2. Copal. 3. Amazônia. I. Santos, Manoel
Roberval Pimentel, *orient.* II. Título.

CDD: 23.ed. 634.986098115

Bibliotecário-documentalista: Rogério Aoyama CRB 2/1506

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa Mara.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro ao Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária (INCRA) através da Coordenação Geral de Gestão de Pessoas, o incentivo para conclusão do Curso de Mestrado.

E agradeço a Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA) e ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia (PPGRNA) pela oportunidade para desenvolver esta dissertação.

Agradeço também ao professor e orientador, Prof. Dr. Manoel Roberval Pimentel Santos, pela orientação, críticas, sugestões e apoio.

Agradeço ainda a Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

Agradeço a Wayka Preston Leite Batista da Costa representante da turma do PPGRNA de 2013 pelo forte exemplo de amizade e compromisso com seus representados.

Agradeço o incentivo e cooperação do Dr. Massao Ionashiro, Professor Emérito e colaborador do Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

Agradeço a cooperação dos Professores de Botânica da UFOPA Dr^a. Thaís Elias Almeida, Dr. Leandro Lacerda Giacomin, Dr. Jailson Santos de Novais e do Doutorando Rafael Barbosa Pinto da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

Agradeço a cooperação do Grupo de Coleta de Sementes Florestais da UFOPA coordenado pelo Prof. Everton Cristo de Almeida.

Agradeço a cooperação do Professor de Física Dr. Cristiano Teles de Menezes da Universidade Federal de Sergipe (UFS).

Agradeço a cooperação do Doutorando Evandro Ares de Araújo do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP).

Agradeço o incentivo e cooperação do Professor de Química Dr. César Cornélio Andrei da Universidade Estadual de Londrina (UEL).

Agradeço o incentivo e cooperação do Sr. Paulo Cesar Abrantes de Aguiar, Diretor do Sindicato da Indústria de Tintas e Vernizes do Estado de São Paulo (SITIVESP).

EPÍGRAFE

“Somente a atribuição de valor econômico à floresta em pé permitirá a ela competir com outros usos que pressupõem sua derrubada ou degradação, e somente Ciência, Tecnologia & Inovação poderão mostrar o caminho de como utilizar o patrimônio natural sem destruí-lo.”

*“Amazônia: Desafio Brasileiro do Século XXI”
Proposta da Academia Brasileira de Ciências (ABC) para um Novo Modelo de
Desenvolvimento para a Amazônia
2008*

CORRÊA, João José Lopes Corrêa. **Copal do Brasil: Ocorrência e Caracterização Físico-Química da Resina Jutaica de Santarém**. 2015. 95 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Área de concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia - Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém.

RESUMO

Jutaica é a denominação regional na Amazônia paraense para resina exsudada do tronco de árvores do gênero *Hymenaea* L. (Fabaceae), um produto florestal comercialmente conhecido como 'Copal do Brasil'. É descrita a ocorrência do recurso copal na Floresta Ombrofila Densa das Terras Baixas na região de Santarém, no estado do Pará, e amostras da resina são caracterizadas e diferenciadas por espectroscopia e técnicas termoanalíticas. Durante séculos a resina copal foi utilizada na manufatura de verniz, mas completamente substituída pela resina sintética em décadas recentes. A importância deste estudo é devido a necessidade de familiarização, compreensão e melhor precisão em abordagens subsequentes para valorização da imensa e pouco explorada diversidade dos produtos florestais não madeireiros da Amazônia. O resgate de informações históricas revela que o mercado nacional era abastecido principalmente pelo produto originário do estado do Pará proveniente do município de Santarém. Árvores das espécies *Hymenaea courbaril* L. e *H. parvifolia* Huber, coletadas na faixa ribeirinha de terra firme no vale do rio Tapajós, Curuá-Una e afluentes navegáveis são as fontes primitivas do produto. Os lotes de resina provenientes das duas fontes botânicas principais podem ser diferenciados visualmente. O material proveniente de *H. courbaril* é predominantemente transparente e de coloração clara enquanto que *H. parvifolia* produz resinas frequentemente leitosas e de coloração mais escura. As curvas termoanalíticas e espectros mostram os padrões de resinas do tipo copal, permitindo distinguir entre as fontes botânicas. A termoanálise sugere menor conteúdo de material polimerizado na resina de *H. parvifolia*. Os espectros no infravermelho e de ressonância magnética nuclear do carbono 13 no estado sólido mostram a maior homogeneidade das resinas de *H. courbaril*, e as diferenciam das resinas de *H. parvifolia* através da intensidade de picos de absorção relacionados a grupos olefínicos e oxigenados.

Palavras-chave: 1. Amazônia. 2. Resina. 3. *Hymenaea*. 4. Análise térmica. 4. Espectroscopia no Infravermelho. 5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.

CORRÊA, João José Lopes Corrêa. **Copal do Brasil: Ocorrência e Caracterização Físico-Química da Resina Jutaica de Santarém**. 2015. 95 páginas. Dissertação de Mestrado em Recursos Naturais da Amazônia. Área de concentração: Bioprospecção e Manejo de Recursos Naturais da Amazônia - Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Universidade Federal do Oeste do Pará – UFOPA, Santarém.

ABSTRACT

Jutaica is the Amazonian colloquial name for the forest product commercially known as ‘copal do Brasil’, a resin that exudes from the trunk of *Hymenaea* L. (Fabaceae) trees. Species of *Hymenaea* are distributed in lowland tropical evergreen rainforest in Santarém region, state of Pará. Spectroscopic and thermoanalytical techniques are used in order to characterize and differentiate resin samples. Although copal had been used for centuries in varnish manufacture, it has been completely replaced by synthetic resin in recent decades. This study highlights the need of better understanding and more accurate information regarding ‘copal do Brasil’ occurrence and characterization. Historically, Brazilian domestic market was mainly supplied by the state of Pará, with the resin collected in Santarém and surroundings. Samples from the two main botanical sources, *Hymenaea courbaril* L. and *Hymenaea parvifolia* Huber trees were collected along non-flooded land riverside of Tapajós and Curua-Una rivers and their tributaries. Resin batches from the two species can be visually differentiated by naked eye. The *H. courbaril* material is predominantly clear and light-colored while *H. parvifolia* ranges from cloudier to darker. Spectra and thermal curves show different patterns allowing a distinction between the two species. The thermal analysis suggests a lower content of polymerized material in *H. parvifolia* resin. The infrared and carbon 13 nuclear magnetic resonance spectroscopy show homogeneity among the *H. courbaril* resin samples, but also distinguishes this botanical specie from *H. parvifolia* resins through the absorption peaks intensity due to olefinic and oxygenated groups.

Key-Words: 1. Amazon. 2. *Hymenaea*. 3. Resin. 4. Termal analysis. 5. Infrared spectroscopy. 6. Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT	IX
SUMÁRIO	X
LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS.....	XI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XII
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1. OBJETIVOS.....	4
1.1.1. <i>Objetivo geral</i>	4
1.1.2. <i>Objetivos específicos</i>	4
1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	4
1.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
2. (CAPÍTULO I) OCORRÊNCIA DA RESINA JUTAICICA	6
3. (CAPÍTULO II) CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA RESINA JUTAICICA	40
4. SÍNTESE INTEGRATIVA	72
ANEXOS.....	74
ANEXO A – INSTRUÇÕES AOS AUTORES PARA SUBMISSÃO Á REVISTA ACTA AMAZONICA	75
APÊNDICES	81
APÊNDICE A – ORIENTAÇÃO DO PLANO DE PESQUISA.....	82

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

DTG	Termogravimetria derivada.
FLONA	Floresta Nacional.
HTP	Tratamento por aquecimento pressurizado.
IR	Infravermelho.
RMN ¹³ C	Ressonância Magnética Nuclear do Carbono 13.
TG	Termogravimetria.
TA	Análise térmica.
DSC	Calorimetria exploratória diferencial.

LISTA DE SÍMBOLOS

$\tilde{\nu}$ (letra latina vê minúscula, com til) – frequência expressa em número de ondas por centímetro ($= \text{cm}^{-1}$);

δ (letra grega delta, minúscula) – deslocamento químico, expresso em partes por milhão (ppm);

ν (letra grega nu, minúscula) - frequência da radiação eletromagnética expressa em hertz.

1. INTRODUÇÃO GERAL

O tema desta dissertação refere-se à base de conhecimento científico necessária para o aproveitamento da grande diversidade de produtos florestais não madeireiros (PFNM) nativos da Amazônia, focalizando um deles - a resina jutaica exsudada do tronco de árvores do gênero *Hymenaea* L. na região de Santarém no estado do Pará.

A visão de que a conservação dos recursos naturais da Amazônia brasileira depende da valorização econômica de diversificados produtos da floresta nativa, através do uso intensivo de Ciência e Tecnologia (C&T) e da participação de uma força de trabalho educada e capacitada orienta o 'Novo Modelo de Desenvolvimento para Amazônia' proposto pela Academia Brasileira de Ciência (ABC 2008).

Atualmente, a riqueza potencial da grande biodiversidade amazônica pouco contribui para gerar valor e melhorar as condições de vida na região (IBGE 2013a,b,c) e torna atraente o uso alternativo da terra com pastagens e lavouras com espécies exóticas e preferencialmente de ciclo curto.

Clement (2007) demonstra como são pequenos os valores obtidos com uso da biodiversidade, apontando que a melhoria necessária requer principalmente investimento em pesquisa e desenvolvimento e mudanças na regulamentação do acesso ao patrimônio genético (MP nº 2.186-16 de 2001) que dificulta a investigação sobre a biodiversidade brasileira.

A análise dos dados de monitoramento da produção vegetal de 2012 (IBGE 2013a,b) confirma a reduzida contribuição econômica da extensa e diversificada floresta da Região Norte totalmente inserida no bioma Amazônico: (i) a produção vegetal regional participa com apenas 5% do valor da produção vegetal nacional (Tabela 1) e a região ocupa 45% da extensão territorial do país¹; e, (ii) a produção florestal contribui com apenas 18% do total regional, devido principalmente a extração de madeiras nativas em toras (12%), enquanto que os produtos florestais não madeireiros (PFNM) contribuem com menos que 4%, concentrados no extrativismo de frutos de açaí e castanha-do-pará (Tabela 2).

¹ Área territorial brasileira conforme Resolução nº 1 da Presidência do IBGE, de 15-01-2013: Brasil = 8.515.767,049 km² e Região Norte = 3.853.676,948 km².

Tabela 1. Valor da produção vegetal no Brasil em 2012.

Produtos vegetais	Brasil		Região Norte	
	x bilhões R\$	%	x bilhões R\$	%
Extrativismo				
- madeireiro	3,267	1,5	1,322	11,5
- não madeireiro	0,983	0,4	0,415	3,6
Silvicultura				
- madeira	14,053	6,3	0,314	2,7
- não madeireira	0,133	0,1	0,000	0,0
Agricultura				
- lavouras temporárias	165,757	74,5	7,091	61,8
- lavouras permanentes	38,198	17,2	2,324	20,3
Total	222,391	100	11,467	100
			5,2%	
Florestais	18,436	8,3	2,051	17,9
Agrícolas	203,955	100,0	9,415	82,1

Fonte: IBGE 2013a,b

Tabela 2. Valor da produção do extrativismo não madeireiro na região norte em 2012.

Principais produtos	Valor	Acumulado	
	x mil R\$		
Açaí (fruto/ alimento)	322.361	78%	78%
Castanha-do-pará (alimento)	64.944	16%	93%
Açaí (palmito/ alimento)	10.716	3%	96%
Hévea (látex/ borracha)	6.677	2%	98%
Piaçava (fibras)	2.864	1%	98%
Copaíba (óleo)	1.716	<1%	99%
Pequi (amêndoa/ óleo)	1.576	<1%	99%
Oleaginosos não discriminados	1.352	<1%	99%
Cumaru (amêndoa/ óleo)	852	<1%	100%
Fibras não discriminadas	744	<1%	100%
Buriti (fibras)	339	<1%	100%
Babaçu (amêndoa/ óleo)	252	<1%	100%
Jaborandi (folha/ medicinal)	228	<1%	100%
Alimentícios não discriminados	136	<1%	100%
Castanha de caju (alimento)	101	<1%	100%
Tanantes não discriminados	20	<1%	100%
Aromáticos, medicinais, tóxicos e corantes não discriminados	6	<1%	100%
Angico (casca/ tanante)	3	<1%	100%
Sorva (goma não elástica)	2	<1%	100%
Tucum (amêndoa/ óleo)	1	<1%	100%
Valor total	414.890	100%	

Fonte: IBGE 2013b

O aumento do número e valor dos produtos florestais, compatível com a magnitude de sua diversidade é necessária para a melhoria das condições de vida dos amazônidas e sensibilização da sociedade para conservação de seus recursos naturais (Clement 2007).

Embora a população tradicional da Amazônia utilize produtos de cerca de 3.500 espécies (Clement 2007), sendo cultivadas e manejadas 83 espécies nativas desde os tempos pré-colombianos (Clement 1999), estes números são proporcionalmente pequenos em relação à biodiversidade amazônica estimada em torno de 20 mil espécies de plantas superiores² (Clement 2007) e aproximadamente 16 mil espécies arbóreas³ (Ter Steege 2013). Mesmo assim o uso e a importância destes produtos vêm diminuindo, por que não atendem às necessidades atuais de consumo e não são competitivos em qualidade e preço no mercado globalizado. Clement (2007) lembra os motivos da dificuldade de comercialização dos produtos da biodiversidade nativa:

*“A razão é simples: quase todos os produtos oriundos do CTA (conhecimento tradicional associado à biodiversidade) têm similares no mercado urbano e globalizado e, modo geral, de melhor qualidade e menor custo. Afinal, por que as tigelas plásticas substituíram as cuias e cumbucas no dia a dia do interior? Por que as panelas de alumínio substituíram os potes de cerâmica? Por que a lata de óleo de soja substituiu a extração de óleo de patauí? Por que o sal em saco plástico substituiu a extração das cinzas de *Cecropia spp*? A lista de substituições é imensa e raramente lembrada, inclusive pelos povos indígenas e comunidades tradicionais. Estas substituições, também, geraram uma nova necessidade – dinheiro – que liga os povos indígenas e comunidades tradicionais com o mercado globalizado.*

Uma outra coisa raramente lembrada é que cada produto no mercado global é fruto de uma longa série de investimentos que aumenta a qualidade e uniformidade, e diminui seu custo no mercado. Esses investimentos são essenciais, mas não oferecem garantia de que vão gerar um produto com demanda no mercado, ou seja, um produto que alguém vai querer comprar. Esta é uma das razões do porque é tão difícil comercializar produtos oriundos do CTA hoje, pois os investimentos são incipientes ou ainda precisam ser feitos.”

Considerando a escassez da investigação científica de muitos dos produtos da grande diversidade florestal da Amazônia, selecionamos como problema para

² No sentido amplo são plantas vasculares, isto é, possuem tecidos especializados para o transporte de água e seiva (xilema e floema), com ou sem semente (espermatófitos e pteridófitos).

³ Plantas vasculares de grande porte, que possuem caule lenhoso no sentido amplo, incluindo monocotiledôneas como as palmeiras.

pesquisa exploratória⁴ a ocorrência e a caracterização de um dos PFNMs do entorno de Santarém – a resina jutaica, de razoável importância econômica nas exportações municipais de produtos extrativistas em meados do século XX, juntamente com as madeiras, a essência de pau rosa, a borracha e as peles de animais silvestres (Santarém 1948).

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

Examinar a ocorrência e as características físicas e químicas da resina jutaica obtida no entorno de Santarém.

1.1.2. Objetivos específicos

1. Localizar e identificar as principais fontes botânicas, sua abundância e a quantidade do produto que pode ser obtida; e,
2. Caracterizar e diferenciar a resina obtida de diferentes fontes botânicas através do aspecto macroscópico, curvas termoanalíticas, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear do ¹³C.

1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Cada um dos objetivos específicos será tratado em capítulo individualizado:

Capítulo 1 – Ocorrência da resina jutaica em Santarém. Este capítulo apresenta o histórico da produção, localização, identificação botânica e abundância das fontes da resina jutaica; e,

Capítulo 2 – Caracterização e diferenciação da resina jutaica de Santarém. Neste capítulo será apresentada a caracterização e diferenciação da resina jutaica através de seu aspecto macroscópico e da aplicação de métodos instrumentais de termoanálise e espectroscopia no infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono 13.

⁴ Pesquisa preliminar sob diversos ângulos e aspectos de questões pouco estudadas, com planejamento flexível e objetivo de familiarização, maior compreensão e precisão de enfoques para investigações subsequentes (Prodanov e Freitas 2013).

1.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABC – Academia Brasileira de Ciências. **Amazônia: desafio brasileiro do século XXI**. São Paulo: 2008. 32 p. Disponível em: <<http://www.abc.org.br/>>. Acesso em: fev.2015.

CLEMENT, C.R. **1492 and the loss of amazonian crop genetic resources. I. The relation between domestication and human population decline**. Economic Botany 53(2):188-202. 1999.

CLEMENT, C.R. **Um pote de ouro no fim do arco-íris? O valor da biodiversidade e do conhecimento tradicional associado, e as mazelas da lei de acesso. Uma visão e proposta a partir da Amazônia**. Amazônia: Ci. & Desenv., Belém, v. 3, n. 5, jul./dez. 2007.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção da Extrativa Vegetal e Silvicultura (PEVS) 2012**. v.27. Rio de Janeiro: 2013a. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/>>. Acesso em: dez.2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal (PAM) 2012**. v.39. Rio de Janeiro: 2013b. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/>>. Acesso em: dez.2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Síntese de Indicadores Sociais (SIS)**. Rio de Janeiro: 2013c. Disponível em: <<http://biblioteca.ibge.gov.br/>>. Acesso em: dez.2014.

PRODANOV, C.C.; FREITAS, E.C.de **Metodologia do trabalho científico [recurso eletrônico] : métodos e técnicas da pesquisa e do trabalho acadêmico – 2ª ed.** – 2013 Feevale. Novo Hamburgo RS. ISBN 978-85-7717-158-3. 277 p. Disponível em: <<https://www.feevale.br/>>. Acesso em: jan. 2015.

SANTARÉM. **Álbum do Centenário da Elevação de Santarém a categoria de cidade**. 1948.

ter STEEGE et al. **Hyperdominance in the Amazonian Tree Flora**. Science 342, 1243092 (2013). DOI: 10.1126/science.1243092.

2. CAPÍTULO I - OCORRÊNCIA DA RESINA JUTAICICA NA REGIÃO DE SANTARÉM, PARÁ, BRASIL

Artigo formatado segundo as normas da revista científica Acta Amazonica.

Ocorrência da resina jutaica na região de Santarém, Pará, Brasil

João José Lopes CORRÊA^{1*}, Manoel Roberval Pimentel SANTOS²

¹ Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária. Superintendência Regional no Oeste do Pará. Avenida Presidente Vargas, s/nº - Fátima. CEP 68.040-060. Santarém, Pará. Brasil.

² Universidade Federal do Oeste do Pará. Pró-reitora de Pesquisa e Pós-graduação e Inovação Tecnológica. Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Avenida Mendonça Furtado, 2440 – Aldeia. CEP 68.040-050. Santarém, Pará. Brasil.

* Autor correspondente: joao.correa@sta.incra.gov.br

RESUMO

Atualmente os produtos florestais não madeireiros da megabiodiversidade nativa contribuem muito pouco para a valorização econômica da produção vegetal amazônica. Produtos úteis no passado caíram em desuso devido a introdução de alternativas que receberam efetiva contribuição do processo pesquisa e desenvolvimento e são notadamente oriundos da petroquímica e da biodiversidade exótica. A resina copal exsudada do tronco em fabáceas arbóreas foi utilizada durante séculos na manufatura de verniz de qualidade, porém completamente substituído em décadas recentes. Neste estudo apresentamos um levantamento histórico que indica que na primeira metade do século XX a produção extrativista da resina copal no Brasil foi da ordem de 120 t/ano, decaindo para 30 toneladas em meados da segunda metade do século, sendo completamente abandonada a partir da década de 1990. O estado do Pará era o principal fornecedor da resina, localmente denominada jutaica, com participação superior a 80% da produção nacional. O principal centro coletor era localizado na região de Santarém, com atividade extrativa na faixa ribeirinha de terra firme no vale do rio Tapajós, Curuá-Una e seus afluentes. O presente estudo confirmou a identificação das fontes botânicas como *Hymenaea courbaril* L. e *H. parvifolia* Huber (Fabaceae) como as matrizes da exploração da jutaica. O acúmulo de resina foi encontrado em espécimes na fase reprodutiva com abundância estimada em 5 a 6 árvores/100 hectares, equivalente a cerca de 10% da população madura de *Hymenaea* spp.. As coletas e observações efetuadas indicam um potencial máximo superior a 10 kg/árvore sem prazo conhecido de reposição. Para que seja melhor conhecida a capacidade produtiva recomendamos coleta de dados a respeito da disponibilidade de resinas nos inventários florestais pré-exploratórios, particularmente nas áreas de manejo florestal que visam a sustentabilidade da floresta em pé.

PALAVRAS-CHAVE: Amazônia, *Hymenaea*, resina.

Occurrence of jutaica resin in the region of Santarém, Pará, Brazil

ABSTRACT

Non-timber forest products from native megabiodiversity have little contribution to the economic value of the Amazon vegetable production. Products that were useful in the past, have fallen into disuse due to the introduction of alternative ones, as a result of applied research process, mainly derived from petrochemicals and non-native biodiversity. Copal is the resin exuded from the trunk of Fabaceae trees and was intensively used for centuries for varnish manufacturing, but was completely replaced in recent decades. In this study we found that in the first half of the twentieth century, extractive production of copal resin in Brazil corresponded to nearly 120 t/year, decreasing to 30 tons in the

early half of the century, and was completely abandoned in the 1990's. Pará state was the main resin supplier, where it was referred as jutaicica, in more than 80% of the country's production. The main exploitation center was at Santarém region, with harvesting activities concentrated on the riverside of Tapajós and Curuá-Una rivers and their tributaries. This study confirmed *Hymenaea courbaril* L. and *H. parvifolia* Huber as the tree sources of the jutaicica. Resin accumulation occurs in specimens in reproductive phase, with estimated abundance of ca. 5-6 trees/100 hectares, equivalent to about 10% of the mature population of species of *Hymenaea*. Collections and observations indicate a potential maximum harvesting that exceeds 10 kg/tree, with no replacement period established. We recommend the inclusion of information on resin availability in pre-harvest surveys to better estimate copal production, especially in areas of community forest management.

KEYWORDS: Amazon, *Hymenaea*, resin.

INTRODUÇÃO

As resinas exsudadas pelo tronco de árvores dos gêneros *Hymenaea* L. na América; *Hymenaea*, *Copaifera* L., *Daniellia* Benn., *Guilbortia* Benth. (Fabaceas) na África, e, *Agathis Salisb.* (Araucariaceae) na Ásia, são conhecidas como resinas do tipo copal (Howes 1949; Langenheim 1996).

No Brasil, a resina copal tem como fonte botânica espécies do gênero *Hymenaea* principalmente na região Amazônica, e em menor proporção na região Nordeste e Sudeste (Tabela 1). No estado do Pará, principal região produtora, a resina tem a designação nativa de jutaicica e em outras regiões é denominada de resina de jatobá e trapocá (Le Cointe 1934; Rangel e Schneider 1936).

A partir 1653 o uso da resina copal da África Oriental comercializada pela Companhia Inglesa das Índias Orientais, teve grande expansão de consumo nas indústrias de verniz da Europa e América do Norte, ocorrendo também o surgimento de fontes geográficas alternativas (Sunseri 2007).

No Brasil, o primeiro registro escrito da ocorrência de resina copal consta do Alvará de 1770 do Rei de Portugal (Elrey Dom José 1770), mencionando a descoberta da resina Jutaicica e decretando o monopólio de sua comercialização.

Em relação aos copais da África e Ásia as referências a resina de procedência nacional estão quase ausentes na literatura devido à irregularidade das exportações na época em que o produto constituía importante matéria prima para indústria de verniz.

Le Cointe (1934) ao identificar e descrever a utilização de cinco espécies do gênero *Hymenaea* que ocorrem no estado do Pará: jutaí assú (*H. courbaril* L.), jutaí pororoca (*H. parvifolia* Huber), jutaí (*H. intermedia* Ducke), jutaí do Igapó (*H. palustris* Ducke) e jutaí da varzêa (*H. oblongifolia* Huber), mencionou apenas as espécies *H. courbaril* e *H. parvifolia* como fonte para exploração da resina jutaica.

As tentativas de exportação da resina nativa, identificada como resina ou goma copal, resina de jatobá, resina jutaica, não tiveram continuidade, durante o século XX os quantitativos variavam aleatoriamente (< 1 até 164 t/ano), estimativas prejudicadas pela inclusão de parte do produto em grupos indiscriminados de folhas, raízes e resinas medicinais ou gomas, resinas e balsamos nos Boletins do Comércio Exterior do Brasil (MF 1919, 1935, 1947, 1954 e 1961).

Nos anos de 1930 as resinas autóctones de *Hymenaea* spp. eram produtos de consumo no Brasil, mas seu aproveitamento era limitado pela falta de uniformidade dos lotes e desconhecimento de suas propriedades tecnológicas. Para atender esta demanda o Instituto Nacional de Tecnologia, órgão do Ministério do Trabalho, Indústria e Comercio incluiu a resina nacional entre assuntos de estudo, e os resultados foram publicados no folheto 'Copaes do Brasil. Resinas de Jatobá, Trapoca e Jutahycica' (Rangel e Schneider 1936), resumindo os resultados sobre a padronização de análise, caracterização, classificação e orientação para fabricação de vernizes. Os trabalhos foram realizados com amostras de copal do Brasil adquiridas em casas comerciais do Rio de Janeiro, e as informações sobre os locais, condições de coleta e fontes botânicas

de origem foram obtidas através de publicações e pessoas conhecedoras das regiões de procedência. Os autores agruparam as resinas estudadas em 3 tipologias: resina jatobá mole, jatobá duro e jutaicica. A resina tipo jatobá mole era proveniente dos estados da Bahia e Minas Gerais e a mais solúvel em óleo e terebintina; o tipo jatobá duro do Ceará e norte da Bahia, insolúvel em terebintina; e os lotes de jutaicica do Pará possuíam a maior variabilidade, maior conteúdo de impurezas e conseqüentemente os menores preços de mercado.

O gênero *Hymenaea* produtor de resina do tipo copal, de acordo com a Sistemática Filogenética das Plantas com flores (APG III 2009) encontra-se na seguinte hierarquia de clados: Angiospermas : Eudicotiledóneas : Eudicotiledóneas superiores : Rosídeas : Fabideas : Ordem Fabales : Família Fabaceae : Subfamília Caesalpinioideae : Tribo Detarieae s.l. Polhill. A tribo Detarieae s.l. (Mackinder 2005) abrange 84 gêneros de leguminosas cesalpinóides entre eles 14 gêneros com a característica confirmada de produzir diterpenos bicíclicos formadores de resina. Embora formalmente não haja agrupamentos infra-tribais de gêneros, análise filogenéticas moleculares e de características morfológicas permitem propor o agrupamento taxonômico informal dos gêneros Detarieae resinosos na subtribo Detarriinae dividida em 5 grupos: *Daniellia*, *Prioria*, *Hymenaea*, *Eperua* e *Detarium* (Fougère-Danezan *et al.* 2007, 2010). O clado *Hymenaea* circunscrevendo os gêneros *Guibourtia*, *Hymenaea* e *Peltogyne* Vogel, em um clado (descendente de um mesmo ancestral) identificado pela análise molecular das sequências de DNA plastidial e bem definido por várias características morfológicas compartilhadas pelo grupo: folhas bifolioladas, folíolos assimétricos geralmente curvos, nervura secundária pinada e nervura primária junto da margem distal do folíolo, e inserção lateral das estímulas, ao invés de intrapeciolar. O gênero *Hymenaea* é diferenciado dos dois outros gêneros do clado devido a um conjunto de características

morfológicas e anatômicas: cinco pétalas, sépalas com margem fina não imbricada, óvulos numerosos, ausência de canais axiais, endocarpo carnosos, estipe do ovário adnato ao hipanto e presença de glândulas crateriformes.

Na última revisão taxonômica do gênero *Hymenaea* (Lee & Langenheim 1975), foram reconhecidas 14 espécies. Atualmente encontram-se subordinadas ao gênero *Hymenaea* 19 espécies, uma delas (*H. verrucosa* Gaertn.) ocorrendo isolada na costa da África Oriental e as demais na América desde o México central (23° N) até o sul do Brasil (26° S). Devido a subdivisão de 5 espécies em 14 táxons infraespecíficos de hierarquia varietal o gênero totaliza 28 táxons (JBRJ 2015; TPL 2015).

É reconhecida a origem do gênero no continente africano e o centro secundário de distribuição na bacia Amazônica (Lee e Langenheim 1974). E o relacionamento filogenético das espécies neotropicais fósseis *H. protera* Poinar e *H. mexicana* Poinar e Brown com a espécie africana *H. verrucosa* (Calvillo-Candell *et al.* 2010). Considerando que a separação do continente africano e sul americano, e a abertura do oceano Atlântico ocorreu em torno de 100 milhões de anos atrás, no Cretáceo médio, e o surgimento da família das leguminosas surgiu e diversificou a 60 milhões de anos atrás no início da Era Cenozoica (Lavin *et al.* 2005), a hipótese mais provável para explicar a distribuição das espécies ou de ancestrais imediatos de *Hymenaea* nos dois continentes é através da dispersão oceânica (Pennington e Dick 2011). A dispersão de propágulos até a América teria ocorrido através de correntes oceânicas durante o Cretáceo superior, após o rompimento da Gondwana, numa época em que as distâncias que separavam os dois continentes eram menores, havia mares estreitos e provavelmente afloramentos de ilhas vulcânicas. Em sequência ao estabelecimento bem sucedido dos propágulos africanos na América pode ter surgido a espécie cubana *H. torrei* e a diversidade de espécies amazônicas centradas em *H. obongifolia* Huber. O

jutaí de várzea, *H. oblongifolia* var. *oblongifolia* Huber, e o jutaí de igapó, *H. oblongifolia* var. *palustris* Lee e Langenheim, encontrados em habitats úmidos aparentam testemunhar o ambiente original da espécie pioneira do gênero *Hymenaea* na América. O jutaí pororoca, *H. parvifolia*, como pequenas árvores no centro de campos e savanas amazônicas, na floresta aberta das faixas arenosas ribeirinhas e como espécimes emergentes na floresta densa, teria surgido na sequência de adaptação do complexo *H. oblongifolia* pioneiro ao habitat mais seco (Langenheim 1973).

A especiação do gênero *Hymenaea* na América resultou nas atuais 19 espécies distribuídas do México até o sul do Brasil, parecendo ter-se radiado da floresta tropical úmida para uma ampla variedade de habitats tropicais mais secos como o Cerrado até a Caatinga do Sertão Árido. A espécie *H. courbaril* ocorre em toda área de distribuição do gênero na América.

Langenheim *et al.* (1973) reconheceram duas seções taxonômicas do gênero *Hymenaea*. A seção *Trachylobium* (Hayne) Baill. caracterizada pela inflorescência paniculada, longa e delgada (18- >35 cm) com botões florais pequenos (10-15 x 6-8 mm), ovário geralmente pubescente, densamente hirsuto na base, e fruto oval a oboval geralmente com 1 a 2 sementes, englobando 3 espécies (*H. verrucosa*, *H. oblongifolia* e *H. parvifolia*). E, a seção *Hymenaea* com inflorescência densamente corimbosa com botões florais médios a grandes (12- 35 x 6- 18 mm), ovário densamente pubescente-tomentoso a glabro, e fruto geralmente romboidal semicilíndrico a oblongo com 3 a 8 sementes, abrange as demais espécies.

O conhecimento e sistematização de informações da flora amazônica não têm acompanhado a acelerada abertura de acessos, ocupação humana e consequente degradação do bioma. Em 1970 a área cumulativa desmatada foi estimada em 2,5%

(Fearnside 2006), e em 2013 o impacto direto através do desmatamento e degradação foi estimado em até 47% da área de florestal original (Nobre 2015), enquanto que a análise de dados georreferenciados de coleções de herbários mostra que em 43 % da área não houve coleta botânica e apenas 2% da extensão territorial pode ser considerada como relativamente bem coletada (Schulman *et al.* 2007). Em relação ao gênero *Hymenaea* as mudanças taxonômicas recentes estão relacionadas a descoberta no domínio fitogeográfico da Mata Atlântica de uma nova espécie *H. fariana* R.D.Ribeiro, D.B.O.S.Cardoso e H.C.Lima; e, a sugestão de novas circunscrições para dois táxons infraespecíficos de *H. courbaril* (Souza *et al.* 2014), sem que haja descobertas de novas espécies na Amazônia brasileira nos últimos 40 anos (Ribeiro *et al.* 2015). Um avanço significativo para o conhecimento dos recursos da flora nativa ocorreu pelo abrangente inventário disponibilizado desde maio de 2010, contendo atualização taxonômica, indicação de espécimes testemunhos, literatura e distribuição geográfica (Forzza *et al.* 2012), iniciativa originada na “Convenção de Biodiversidade” de 2002 (CDB 2015), em que o Brasil cumpriu a meta de atualizar a lista de todas as espécies conhecidas de plantas do país com a implantação da lista em sistema on-line na web que permite atualização e acesso público (<http://floradobrasil.jbrj.gov.br>). Em janeiro de 2015 esta “Lista de Espécies da Flora do Brasil” contabilizava 12.843 espécies de plantas terrestres conhecidas no bioma amazônico, porém, deve ser assinalado que ainda não é possível fazer estimativas confiáveis da diversidade florística na maioria das regiões do país devido a distribuição localizadas das coletas e sua baixa densidade de 0,59 frente ao índice ideal de 3 coletas botânicas km⁻² (Sobral e Stehmann 2009).

A estrutura de um tronco de árvore pode ser descrita com auxílio da seção transversal de uma tora onde diferenciamos três camadas principais: cerne, alborno e casca (Figura 1). O crescimento em diâmetro do tronco ocorre pela divisão celular do

cambio vascular, uma fina camada de tecido meristemático, situada entre a casca e o albúrnio, que diferencia tecido lenhoso na direção interna, tecido de floema na direção ao exterior do tronco, e, nas árvores resinosas o cambio diferencia também estruturas secretoras nas duas direções de crescimento (Langenheim 1996).



Figura 1. Vista da exsudação da resina jutaica em *Hymenaea* spp., na região do cambio vascular em uma seção transversal de tora (A e B); em parte do tronco em que houve remoção da casca e exposição do albúrnio (C) (Foto de J.J.L. Corrêa); e (C) pelo rompimento natural da casca na copa da árvore (Fotos de e D.D. Baloneque).

As estruturas secretoras de resina são formadas pela atividade meristemática com morfologia situada entre dois extremos: canais horizontais e verticais interconectados, e bolsas esferoidais ou ovoides (Langenheim 1996). A resina é sintetizada nas células epiteliais da camada de revestimento do lume intercelular das estruturas, onde é depositada e permanece armazenada e isolada. Quando a planta sofre uma injúria ocorre extravasamento do conteúdo das estruturas de síntese e armazenamento. Na ruptura do tecido pode haver mistura da resina com seiva do

sistema de vascular do floema e do xilema incorporando minerais e metabolitos estranhos à resina propriamente dita (Langhenheim 1996).

Ferreira & Sampaio (1999) com base em comunicação pessoal de técnico com experiência de campo na Amazônia, registraram: (1) o insucesso das tentativas de coleta de resina usando cortes longitudinais no tronco, em diversos locais na Amazônia (comunicado por O.P. Monteiro) e na Estação de Fruticultura Tropical do INPA (comunicado por C. Clement), e, (2) a ocorrência da produção natural de 15 kg resina por árvore na Reserva Ecológica de Maracá em Roraima e no município de Santarém no Pará em intervalo de tempo não determinado (comunicado por D.F. Coelho).

Após o rompimento da casca e exsudação para o exterior do tronco, a resina perde gradualmente componentes voláteis, que atuam também como plasticizantes, e iniciam-se reações de polimerização de constituintes insaturados da resina (Clifford e Hatcher 1995).

Geralmente a resina é exsudada da planta devido a uma injúria em que ocorre exposição do tecido vivo sujeito ao ataque de herbívoros e patógenos como fungos. As peças de resina acumuladas no tronco ou galhos solidificam e caem ao solo, e se forem transportadas para sítios deposicionais adequados dão origem a gemas orgânicas preciosas, denominadas resinita ou âmbar (Lambert e Poinar 2002).

Na Amazônia brasileira *H. courbaril* atinge a fase reprodutiva com diâmetro a altura do peito (DAP) superior a 49 centímetros. Na FLONA do Tapajós foram encontraram 24 árvores reprodutivas de *H. courbaril*/ 100 hectares em uma grande parcela continua de 546 hectares (Carneiro *et al.* 2011). Silva et al. (1985) em inventário pré-exploratório de uma área de 144 hectares, em que todas as árvores com DAP \geq 45 cm foram identificadas e medidas, encontraram abundância de 60 e 30 árvores/100

hectares respectivamente para as espécies de *H. courbaril* e *H. parvifolia*, muito abaixo da abundância de espécies como andiroba (*Carapa guianensis* Aubl., Meliaceae) e maçaranduba (*Manilkara huberi* (Ducke) Standl., Sapotaceae) respectivamente com 380 e 190 indivíduos/100 hectares. Com base nos dois inventários citados (Silva *et al.* 1985; Carneiro *et al.* 2011), e mantida a proporção de 2:1 entre *H. courbaril* e *H. parvifolia*, encontrado por Silva *et al.* (1985), estimamos a abundância média do conjunto de ambas as espécies entre 36 a 90 indivíduos maduros/100 hectares.

Na Amazônia paraense, a resina jutaica é utilizada tradicionalmente em estado bruto para impermeabilização interna de panelas e utensílios de barro. Em feiras da Agricultura Familiar (INCRA 2010) encontramos narrativas descrevendo o processo de fabricação da panela de barro tradicional, e a informação de que em sua fase final o artefato morno ‘em condições de se poder pegar’ recebe a aplicação em sua parte interna da resina jutaica para servir como impermeabilizante.

O início do comércio e utilização global da resina copal na manufatura de vernizes está associada ao produto de exsudação do tronco de *H. verrucosa*, árvore que ocorre em fragmentos de floresta seca na savana lenhosa em uma faixa de 200 km de largura nas terras baixas do litoral da África Oriental. A resina considerada de melhor qualidade eram as mais antigas, obtidas por escavação até a profundidade em torno de 0,9 metros, cuja idade pode chegar a milhares de anos. O produto coletado por comunidades costeiras era distribuído por comerciantes indianos a partir da ilha de Zanzibar até os mercados de Calcutá e Bombaim. Na Europa medieval esta resina copal era utilizada em mistura com óleo para cobertura de proteção em pinturas, e reconhecida como um verniz de boa qualidade. Com a penetração europeia no Oceano Índico em 1500, a resina passou a entrar diretamente na Europa, contribuindo para que as manufaturas europeias rivalizassem com as lacas japonesas e chinesas, em beleza e

resistência. Em 1653 a Companhia Inglesa das Índias Orientais em Zanzibar passou a negociar com o produto, expandindo seu uso para acabamento de veículos de transporte de passageiros (charretes, carruagens, diligências, vagões e liteiras) e movelaria. O auge da comercialização da resina copal da África Oriental no mercado mundial ocorreu no século XIX com a ascensão da cultura de classe média no ocidente e sua demanda por movelaria, ornamentos domésticos, pianos e principalmente, as carruagens itens que demandam fino acabamento e grandes quantidades de verniz. A resina copal da África Oriental era considerada a melhor do mundo e preferida pelos comerciantes dos Estados Unidos e Europa. Entre 1845 e 1865 o mercado de Zanzibar movimentava anualmente 400 a 800 toneladas de resina copal. O esgotamento das reservas mais acessíveis de resina fóssil e a política colonial de priorizar plantações para racionalizar o aproveitamento da mão de obra, levou ao declínio da produção de resina na África Oriental e as manufaturas de verniz voltaram-se a partir de 1890 para obtenção de copal na África Ocidental, também considerado um produto de boa qualidade e obtenção bem mais próxima da Europa e dos Estados Unidos (Sunseri 2007).

As resinas tipo copal são utilizadas principalmente para manufatura de verniz, dissolvidas em óleo secativo ou solventes voláteis como a terebintina. Mas para dissolução das resinas de maior dureza é necessário o tratamento por pirogênese, um processo de destilação seca empregada para tornar a resina solúvel em óleo secativo, que deve ocorrer sob pressão reduzida para evitar o escurecimento da resina e permitir a recuperação dos produtos voláteis que podem servir como dissolventes ou como substância resinosa de qualidade inferior para a mesma indústria (Rangel e Schneider, 1937). Sunseri (2007) descreve a formulação do verniz copal conforme publicações na transição do século XIX para o XX: a mistura de cerca de um quilo de resina copal, terebintina e óleo de linhaça, pode produzir 6 a 10 litros de verniz em função da

qualidade da resina utilizada. Os melhores vernizes para carruagens apresentavam alto ponto de fusão, secagem rápida, resistência ao trincamento ao sol e a deterioração em climas úmidos, eram elásticos e possuíam tonalidade agradável.

O preparo de verniz com a resina jutaica descrita por Rangel & Schneider (1936), inicia com a eliminação de impurezas aderidas externamente, através de lavagem por imersão em água pura por 8 a 12 horas. Caso a limpeza não seja satisfatória é utilizada também a imersão em solução de soda caustica 1% por uma ou duas horas de contato, e a seguir adicionada a um novo volume de água para remover as impurezas amolecidas e o excesso de álcali. Para eliminação de impurezas oclusas no interior das peças de resina, o produto é dissolvido e decantado ou centrifugado. Após a separação das impurezas, segue-se a pirogenação para tornar a resina solúvel em óleo secativo, fase em que o solvente utilizado pode ser recuperado por destilação.

O tratamento por térmico pressurizado (HTP, ingl. ‘heat-pressurized treatment’) da resina copal permitiu introduzir no mercado de materiais gemológicos um novo material denominado “âmbar verde” que possui grande valor comercial, e difícil diferenciação do âmbar (Abduriyim *et al.* 2009; Li *et al.* 2012).

O objetivo deste estudo é localizar e georreferenciar áreas produtoras de resina jutaica, identificar as principais fontes botânicas e sua abundância, e estimar a quantidade que pode ser obtida no entorno de Santarém.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo e coleta de amostras

A área de estudo (Figura 2) corresponde à parte da região de produção extrativa da resina jutaica que convergia para o comércio na cidade de Santarém. Algumas das

localidades que contribuíram para abastecer o mercado de Santarém foram identificadas através de informações coletadas em contatos atores da cadeia produtiva, seguida de visita as comunidades citadas.

A produção extrativista que convergia para Santarém era embarcada principalmente em comunidades ribeirinhas ao longo dos rios navegáveis da área de estudo, e originada na faixa de terra firme com 2 a 8 quilômetros de largura situada entre rios e as escarpas íngremes do planalto.

Os valores de altitude acima do nível do mar foram obtidos no Banco de Dados Geomorfométricos do Brasil (www.dsr.inpe.br/topodata/) extraídos de dados SRTM (“Shuttle Radar Topogerraphy Mission”) transformados pela iniciativa Topodata (Valeriano, 2008), em pixels de 90 m x 90 m. Verificamos que os valores de elevação da superfície encontram-se superestimados em entorno de 17 metros devido ao “efeito dossel” quantificado em áreas adjacentes de corte raso e floresta fechada, ao longo da rodovia BR-163. Dados obtidos diretamente em receptores de GPS são prejudicados pelo dossel fechado da floresta onde a triangulação dos sinais de satélite é limitada ao zênite. Nas área pesquisadas as altitudes aumentam progressivamente desde 20 metros na orla dos rios até 180 metros na borda do platô do interior, o relevo inicialmente aplainado e suave ondulado torna-se mais acidentado. Os solos foram identificados como Neossolos Quartzarênicos próximos aos rios, e no interior, solos argilosos e frequentemente cascalhentos na classe dos Argissolos e Latossolos Vermelho-Amarelados, utilizando como referência a legenda do mapa de solos do estado do Pará (IBGE 2008b). A cobertura vegetal primária é do tipo Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas (IBGE 2008a, 2012), associada à vegetação secundária decorrente da atividade agrícola tradicional. A degradação da floresta primária causada pelas queimadas pode ser verificada pela presença frequente de madeira carbonizada.

Conforme as informações climatológicas disponíveis para região, provenientes da Estação Meteorológica de Belterra (INMET 2015), a temperatura média compensada é de 24,9 °C, a precipitação anual acumulada de 1.946 mm, concentrada no período de janeiro a junho, déficit hídrico de 4 meses no período de agosto a novembro, caracterizando como tipo climático Ami de Köppen, tropical chuvoso com pequeno período seco (Bastos 1982).

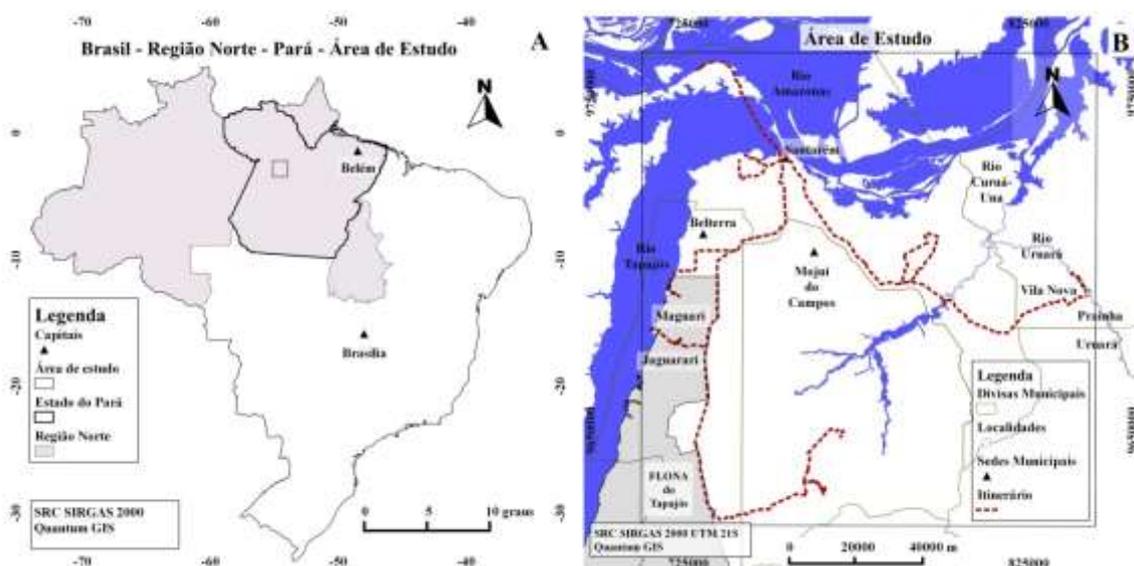


Figura 2. Mapa de situação da área de estudo.

Foram identificadas árvores acumuladoras de peças de resina nas localidades de Maguari e Jaguarari no vale do baixo curso do rio Tapajós na FLONA do Tapajós, e Vila Nova no vale do rio Curuá-Una/ Uruará.

A comunidade Vila Nova no município de Prainha esta situada a cerca de 120 km a sudeste de Santarém, através de rodovia asfaltada seguida de estrada de terra. Os moradores ocupam lotes na faixa ribeirinha de ambos os lados do rio Uruará (denominado localmente Curuatinga), onde a cobertura vegetal é constituída predominantemente pela floresta secundária associada a fragmentos menores de floresta primária degradada. A localização de árvores acumuladoras de resina foi possível graças ao apoio dos moradores e da liderança comunitária. Em reunião no dia 11/05/2014, a

comunidade conheceu e aprovou a proposta de trabalho na área. Retornamos para pesquisa de campo acompanhado pelos comunitários no período de 24 a 28/05/2014.

A comunidade Maguari esta localizada às margens do rio Tapajós na Floresta Nacional do Tapajós, município de Belterra, a 67 km sudoeste da cidade de Santarém, através de rodovia asfaltada seguida de estrada de terra. Para localizar espécimes acumuladores de resina solicitamos o apoio da Comunidade através de uma reunião com lideranças e moradores em 11/06. A pesquisa da área ocorreu em 21 e 22/06/2014.

A comunidade Jaguarari esta situada às margens do rio Tapajós, na Floresta Nacional do Tapajós, município de Belterra, a 89 km sudoeste da cidade de Santarém, através de rodovia asfaltada seguida de estrada de terra. O apoio dos moradores para localização de árvores acumuladoras de resina foi obtida através de um acordo com liderança comunitária em 12/06 e a pesquisa na área foi realizada nos dias 26 e 27/06/2014 em dois locais sob diferentes tipologias de cobertura florestal: (1) área de floresta secundária corresponde a uma faixa próxima a orla do rio tapajós, onde situam-se as moradias da Comunidade; e, (2) área de floresta primária situada a cerca de 8 km da margem do rio tapajós em direção ao interior, próxima a encosta do planalto, local utilizado pelos moradores da comunidade para caçar.

Informações documentais sobre a produção

As informações históricas sobre a produção da resina jutaica no Brasil, no estado do Pará e em Santarém foram obtidas pela análise dos Anuários Estatísticos do Brasil, de monitoramento da Produção Extrativa Vegetal e do Comércio Exterior do Brasil (INE 1936, MF 1919, 1935, 1947, 1954 e 1961; IBGE 1976 a 1987), e do caderno de anotações da “Revenda de Produtos da Comunidade Maguari” referente ao período de 07/1986 a 04/1987, preservado pela Senhora Raimunda Feitosa Pedroso. O

valor da exportação de resina jutaica pelo município de Santarém em 1947 foi encontrado no Álbum do Centenário da Elevação de Santarém a categoria de cidade em 1948, e preservado no acervo do Instituto Cultural Boanerges Sena na cidade de Santarém.

Identificação abundância das fontes botânicas da resina

A indicação de áreas para pesquisa de espécimes acumuladores de resina foi obtida através de contatos com pessoas ligadas a atividade extrativista.

Durante os trabalhos de campo, as áreas pesquisadas, trilhas percorridas e a localização dos espécimes de interesse foram georreferenciados. O posicionamento geográfico foi expresso em coordenadas geográficas no Sistema Universal Transverso de Mercator (UTM) Zona 21 Sul, no sistema de referência SIRGAS2000. Os dados georreferenciados de campo foram descarregados no formato shapefile com auxílio do software GPS Pathfinder Office v. 4.10 e processados com o software Quantum GIS v. 1.7 (Sherman et al. 2011.), permitindo o desenho da planta, indicação da localização, estimativa da área pesquisada e da abundância das fontes botânicas encontradas.

No momento em que foram localizados os espécimes produtivos e coletada a resina, todas elas apresentavam frutos imaturos, não apropriados para coleta e preparo de material testemunho para o depósito em herbário. Por isto apenas a casca, folhas e frutos remanescentes sobre o solo foram descritos, medidos e fotografados servindo para classificação botânica preliminar. Foi medida também a circunferência a altura do peito (CAP) e estimada a altura das árvores. O material obtido desta forma permitiu a identificação prévia de duas espécies e selecionar um espécime representativo de cada uma delas, para coleta de ramos com frutos maduros para depósito de testemunho no

Herbário (HSTM) da Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA) e confirmação da classificação por especialista.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A pesquisa documental permitiu estimar a produção da resina jutaica no século XX: Na primeira metade do século, entre 1917 e 1950, a ordem de grandeza da produção de resina copal no Brasil pode ser estimada em 120 t/ ano (Tabela 1), conforme o monitoramento da produção extrativista vegetal de 1935 (INE 1936), e a estimativa de Rangel e Schneider (1936) de que o mercado do Rio de Janeiro na época movimentava 115 t/ ano, sendo 78 t de resina jutaica paraense e o restante proveniente de entradas de resina de jatobá de outras regiões. Os dados do comércio exterior do Brasil indicam grande variação na exportação nacional de resina superando algumas vezes 80 t/ ano. O produto exportado era anotado nas planilhas do Comércio Exterior do Brasil – COMEX (MF 1919, 1935, 1947, 1954 e 1961) como resina copal, jatobá, jutaica ou goma copal, e também incluído entre mercadorias não discriminadas individualmente como o grupo de ‘folhas, raízes e resinas medicinais’ ou ‘gomas, resinas e balsamos’, resultando em grande variação dos valores registrados de exportações - 2,4-164 t de resina copal/ano e 0-95 t de mercadorias indiscriminadas que poderiam incluir a resina. No principal estado produtor, estimamos a contribuição do município de Santarém em cerca de 40 t/ano, com base no valor de Cr\$ 184.229 da exportação municipal de resina em 1947 (Santarém 1948) e o preço médio unitário da série 1974-85 corrigido pelo Índice Geral de Preços – Disponibilidade Interna (IGP-DI), calculado mensalmente pela Fundação Getúlio Vargas (FGV) desde 1942.

Tabela 1. Monitoramento da produção extrativista vegetal no Brasil 1935 e 1974/1985 – resina copal.

Ano	Brasil	Estados							Valor	Valor (jan/15) R\$/kg
		PA	MA	GO	RN	BA	MG	SP		
		T								
1935	124 (100%)	123 (99%)	1							
1974	32	32							59 mil Cr\$	4,43
1975	33	28			4		1		106 mil Cr\$	5,83
1976	21	17	1	2			1		79 mil Cr\$	5,16
1977	38	32	2	3			1		217 mil Cr\$	5,32
1978	35	22	10	4					258 mil Cr\$	4,90
1979	23	13	8	2					354 mil Cr\$	6,78
1980	41	32	5	2				1	1.646 mil Cr\$	9,35
1981	43	35	5	2				1	2.208 mil Cr\$	5,79
1982	39	35	2				1	1	3.000 mil Cr\$	4,44
1983	25	20	3				2	1	5.286 mil Cr\$	5,37
1984	28	21	6				1	1	13.365 mil Cr\$	3,89
1985	23	17	5				1		34 mil Cz\$	
Média	32	25	5	3	4	1	1	1		5,57
1974-85	(100%)	(80%)								

Legenda: Referencias bibliográfica: Produção Extrativista Vegetal do Brasil – IBGE (1976, 1979, 1981, 1981b, 1982, 1984, 1985, 1986, 1987); Anuário Estatístico do Brasil – IBGE(1981c, 1986b) e INE(1936). Estados: PA = Pará; MA = Maranhão; GO = Goiás; RN = Rio Grande do Norte; BA = Bahia; MG = Minas Gerais e SP = São Paulo. Fator IGP-DI = Fator para correção do valor monetário médio anual para janeiro de 2015, com base no Índice Geral de Preços – Disponibilidade Interna, calculado mensalmente pela Fundação Getúlio Vargas (FGV) desde 1942. O índice corresponde à média do valor no primeiro e último mês de cada ano.

Na segunda metade do século XX, entre 1974 e 1985, a produção nacional média foi reduzida para 32 t/ ano. O estado do Pará manteve sua participação dominante com 80% da produção nacional, e metade desta quantidade (13 t/ano) era proveniente de Santarém (Tabela 1 e 2).

As anotações durante nove meses, de julho/1986 a abril/1987, da revenda de produtos da comunidade Maguari, preservadas pela Sra. Raimunda Feitosa Pedroso permitiu através da extrapolação de 9 para 12 meses, estimar a produção anual em 5

t/ano, e o valor unitário corrigido para janeiro de 2015 em R\$ 9,54/kg, valores compatíveis com as estimativas da produção municipal total de 13 t/ano (variando de 10 a 16 t/ano) e o valor médio unitário de R\$ 5,40/kg (variando de R\$ 3,30 a 9,89/kg) negociado em Santarém entre 1974-85 (Tabela 2).

Tabela 2. Monitoramento da produção extrativista vegetal no Estado do Pará 1974/85 – resina jutaica

Ano	Pará	Municípios					Valor	Valor (jan15) R\$/kg
		STM	OBD	AVR	ORX	FAR		
		t						
1974	32						59 mil Cr\$	4,43
1975	28						100 mil Cr\$	6,49
1976	17	16	1				53 mil Cr\$	4,16
1977	32						169 mil Cr\$	4,92
1978	22	12	10				156 mil Cr\$	4,72
1979	13	10	3				192 mil Cr\$	6,51
1980	32	12	20				1.360 mil Cr\$	9,89
1981	35	12	22			1	1.680 mil Cr\$	5,41
1982	35						2.000 mil Cr\$	3,30
1983	20	13	3	3	1	1	4.332 mil Cr\$	5,51
1984	21	15	4	1	1	1	10.486 mil Cr\$	4,07
1985	17	10	4	2	1		29 mil Cz\$	
Média	25	13	8	2	1	1		5,40
1974-85	(100%)	(49%)	(33%)					

Legenda: Referencias bibliográfica: PEV = Produção Extrativista Vegetal do Brasil – IBGE (1976, 1979, 1981, 1981b, 1982, 1984, 1985, 1986, 1987); AEB = Anuário Estatístico do Brasil – IBGE(1981c, 1986b) e INE(1936). Municípios: STM = Santarém; OBD = Óbidos; AVR = Aveiro; ORX = Oriximiná; FAR = Faro. Fator IGP-DI = Fator para correção do valor monetário médio anual, com base no Índice Geral de Preços – Disponibilidade Interna, calculado mensalmente pela Fundação Getúlio Vargas (FGV) desde 1942. O índice corresponde à média do valor no primeiro e ultimo mês de cada ano.

A pesquisa documental sugere que a produção extrativa nacional de resinas do tipo copal durante o século XX foi essencialmente paraense e centrada em Santarém - inicialmente, a cidade exportava em média 40 t/ano de resina, quantidade que foi reduzida para 13 t/ano na década de 1980, quando se deu o encerramento do comércio regular do produto na região. O estabelecimento “O Curujão” propriedade da empresa

Souza Marques & Cia. Ltda. (CNPJ 04.378.501/0001-67 baixado em 1996) expediu os últimos grandes carregamentos da resina jutaica da região de Santarém entre 1990 e 1992, destinados a Indústria de Tintas e Vernizes RR S.A. (CNPJ 61.576.021/0001-44 baixado em 2008) em São Paulo. As maiores quantidades de resina foram comercializadas na década de 1980, mas os registros quantitativos foram perdidos. Os produtos extrativistas eram adquiridos em comunidades situadas ao longo dos rios Tapajós e seus principais afluentes, estendendo-se as operações até o vale do rio Jarí (comunicado pessoal do sócio Sr. Abnatar Monteiro Marques).

Atualmente, apenas o nome comercial “Verniz Copal” é preservado, o verniz é formulado com resina alquídica sintética conforme a ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISQ) dos principais fabricantes (Eucatex Tintas e Vernizes Ltda., Sherwin-Williams do Brasil Indústria e Comércio Ltda., Sparlack/ AkzoNobel Tintas Decorativas Brasil, Suvinil/ Basf S.A. e Renner Sayerlack S.A.). As resinas alquídicas (da sigla “alkid” do inglês “alcohol” + “acid”) são polímeros sintéticos constituídos de longas cadeias de ligações tipo éster (poliéster) obtidos pelo encadeamento de diácidos ou anidridos, e poliálcoois, com permanência de grupo reativo ao longo da cadeia linear. A primeira resina sintética de grande importância comercial foi patenteada pela companhia General Electric nos Estados Unidos em 1912, sob o nome comercial de “Glyptal” e suas aplicações foram desenvolvidas graças aos estudos bem sucedidos para controle da flexibilidade ou dureza, das reações adicionais de cura olefínica conhecidas como “secagem” e da obtenção de matéria prima petroquímicas de baixo custo durante a primeira metade do século XX (McIntyre 2003).

Até o final do período de comercialização nos anos de 1980, a produção extrativa em Santarém era oriunda principalmente da região ribeirinha de terra firme. No interior, as florestas dos planaltos eram relativamente pouco exploradas devido à

dificuldade de acesso dependente da proximidade dos rios utilizados para o transporte. A colonização e exploração das áreas de florestas primária do interior foram a partir da década de 1970, coincide com o declínio da comercialização regular da resina na região. A estimativa da capacidade extrativa na faixa ribeirinha tradicional, atualmente com maior ocupação humana e degradação dos recursos florestais, deve ser menor que a observada no período de 1974 a 1985 (10- 16 t/ano), enquanto que, em relação às florestas dos planaltos no interior não se dispõe de informações históricas sobre a produção.

Os contatos com as comunidades e vistoria preliminar na área em estudo (Figura 2) revelaram a presença frequente de espécimes nativos do gênero *Hymenaea* em toda região, mas escassez de acúmulo de resina de tronco, não confirmando a expectativa de produção abundante de resina atribuída centro coletor do Tapajós (Langenheim 1973).

São descritos através das plantas topográficas da Figura 3 e dados da Tabela 3 a localização, identificação das fontes botânicas, o diâmetro do tronco, a quantidade de resina coletada, as coordenadas geográficas, a altitude e a extensão da área pesquisada em cada localidade.

Na localidade de Vila Nova estimamos que a área de melhor conhecimento pelos moradores contatados é representada pela faixa de cerca de 500 metros de largura em ambas as margens do rio Uruará ao longo de 6 km de curso. A vegetação local é do tipo floresta secundária associada a fragmentos degradados da floresta primária. Utilizando um pequeno barco motorizado com ‘rabeta’ e caminhando em trilhas na mata estivemos em diversos pontos indicados e acompanhados por moradores, onde encontrando diversos espécimes do gênero *Hymenaea*, mas em apenas um deles, identificado como VIN01, pertencente a espécie *H. parvifolia*, verificamos o acúmulo significativo de

peças de resina e recolhemos sobre o solo 4,46 kg de material bruto com formato de seixos, gotas e outras formas irregulares e comprimento entre 2 a 12 cm de comprimento, revestidos por uma fina camada de cinza esbranquiçada. Constatamos que ocorre retirada esporádica de resina do local para uso doméstico (p.ex. fazer fogo na casa de farinha) ou devido a simples curiosidade despertada pelas peças vítreas de maior tamanho. A área pesquisada foi estimada em torno de 615 hectares e a abundância calculada de árvores de *Hymenaea* spp. acumuladora de resina em 0,2 árvores/100 hectares nas condições de floresta secundária associada a fragmentos muito degradados da floresta primária da faixa ribeirinha do rio Uruará na localidade Vila Nova.

A área indicada pelos comunitários na localidade Maguari na FLONA do Tapajós inicia a cerca de 1 km da margem do rio Tapajós, delimitada por dois caminhos inicialmente afastados entre si cerca de 500 metros e que convergem 1,1 km a diante em uma única trilha em direção ao planalto no interior. No trecho mais próximo ao rio, a floresta encontra-se mais degradada e associada à formação secundária, melhorando sua preservação em direção a leste. Na área pesquisada localizamos três espécimes de *H. courbaril* acumuladoras de resina de tronco, identificadas como MAG01, 02 e 03 e que permitiram a coleta respectivamente de 5,00; 2,70 e 2,35 kg de resina bruta sobre a superfície do solo. Comprovamos que nestes locais ocorre coleta aleatória de resina, principalmente as peças de maior tamanho, e que na árvore MAG02 houvera retirada no mês anterior de 8 kg de resina vendida para fabricação de tochas em um evento para turistas em Alter-do-Chão.

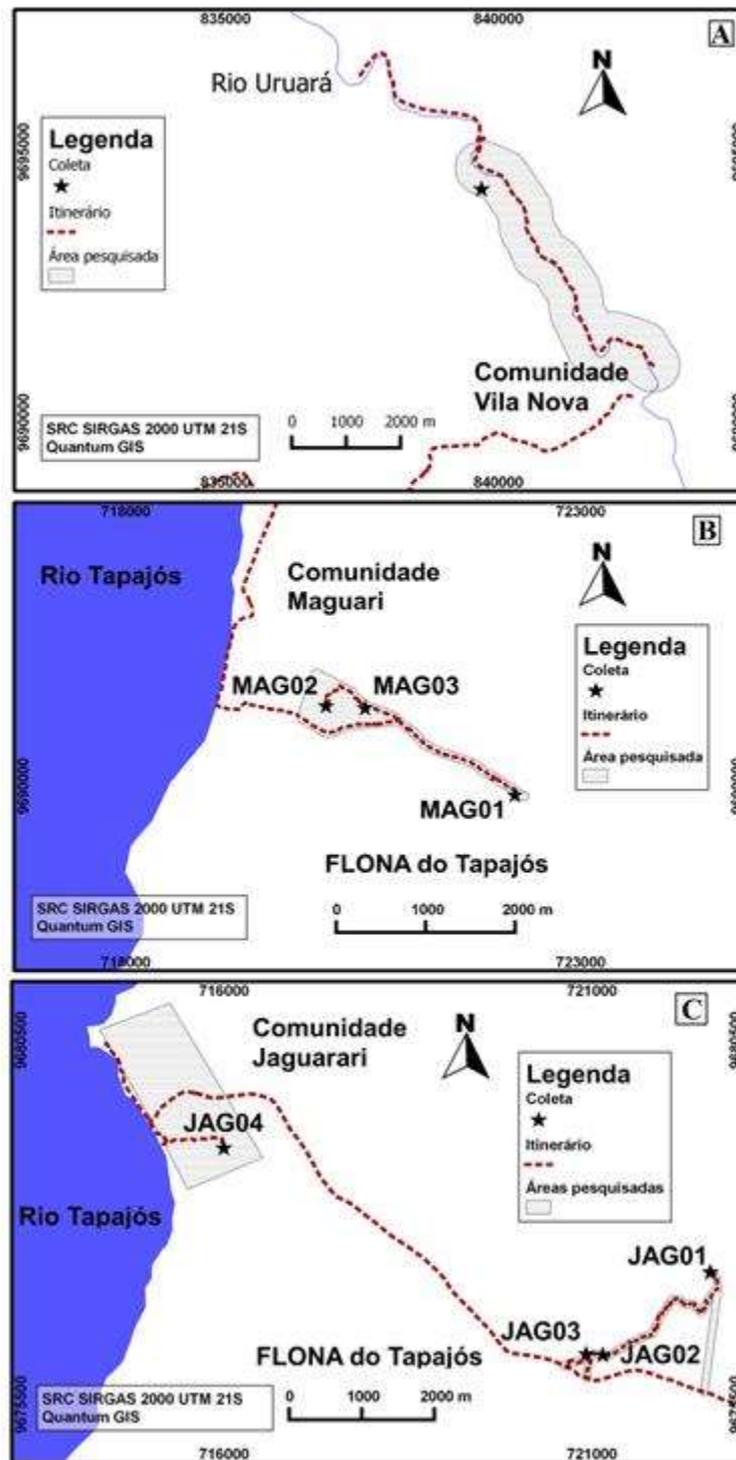


Figura 3. Planta das áreas de pesquisadas nas localidades (A) Vila Nova, (B) Maguari e (C) Jaguarari..

Tabela 3. Ocorrência de árvore resinosa na região de Santarém no Estado do Pará.

Árvore	Espécie	DAP cm	Resina kg	E m	N m	Latitude Longitude gms	Altitude m	Área hectares
Localidade Vila Nova								
VIN01	<i>H. parvifolia</i>	73	4,46	839719	9694314	-2°45'42,0" -53°56'41,8"	44	615
Localidade Maguari na FLONA do Tapajós								
MAG01	<i>H. courbaril</i>	86	5,00	722294	9689899	-2°48'13,8" -55°00'01,2"	126	
MAG02	<i>H. courbaril</i>	110	2,70	720217	9690902	-2°47'41,3" -55°01'08,5"	67	65
MAG03	<i>H. courbaril</i>	107	2,35	720647	9690879	-2°47'42,0" -55°00'54,6"	55	
Localidade de Jaguarari na FLONA do Tapajós								
JAG01	<i>H. courbaril</i>	118	3,16	722630	9677320	-2°55'03,3" -54°59'49,6"	197	
JAG02	<i>H. parvifolia</i>	71	3,75	721168	9676185	-2°55'40,3" -55°00'36,9"	144	47
JAG03	<i>H. parvifolia</i>	101	4,12	720944	9676198	-2°55'39,9" -55°00'44,1"	151	
JAG04	<i>H. parvifolia</i>	59	0,78	716018	9679023	-2°54'08,2" -55°03'23,7"	41	258

Legenda: Coordenadas E (leste) e N (norte) no Sistema Universal Transverso de Mercator (UTM) Zona 21 Sul, sistema de referencia SIRGAS2000. Latitude e longitude em graus-minutos-segundos (gms) no mesmo sistema de referencia.

No entorno da Comunidade Jaguarari foram pesquisadas a floresta primária e secundária. A floresta secundária predomina na faixa de aproximadamente 1 km de largura por 2,6 km de comprimento ao longo da margem do rio Tapajós, englobando as moradias da comunidade, e totalizando cerca de 258 hectares, onde localizamos apenas uma espécime produtivo de resina com auxílio dos moradores, próximo a um aglomerado de palmeiras ou 'palhal', local de retirada palha para construção e cobertura de moradias. Junto a árvore identificada como MAG04 recolhemos sobre o solo uma quantidade muito reduzida de 0,78 kg de resina bruta, devido a coleta comprovada deste

material pelos moradores. A abundância de árvores de *Hymenaea* spp. produtoras de resina nesta condição de floresta secundária foi estimada em 0,4 árvores/100 hectares. A área de floresta primária bem preservada foi pesquisada em cerca de 47 hectares, onde localizamos 3 árvores que acumulavam resina, permitindo estimar a abundância de 6,4 árvores/100 hectares. Encontramos na área pesquisada uma árvore morta e tombada há muitos anos, que apresentava grande acumulação de peças de resina em seu entorno, este material não foi considerado no presente estudo.

Foram localizadas na área de estudo duas fontes botânicas de resina copal, identificadas como *Hymenaea courbaril* e *H. parvifolia*, identificadas com base na morfologia de folhas e frutos.

O jatobá (*H. courbaril*) é circunscrito à seção taxonômica *Hymenaea* do gênero de mesmo nome (Langenheim 1973). Nos locais pesquisados os espécimes que apresentaram acúmulo de resina de tronco foram identificados como MAG01, MAG02, MAG03 e JAG01, árvores com altura entre 27-34 metros e diâmetro na altura do peito (DAP) entre 0,8-1,2 metros. Casca externa cor cinza-claro, lenticelada e estriada, sem desprendimento de placas. Casca interna cor marrom-avermelhada. Espessura da casca entre 2,0 a 3,0 cm. Entalhe aplicado em 21/julho/2014, permitiu observar 66 dias depois, em 26/agosto, a exsudação de pequena quantidade de resina, formando por escorrimento uma camada transparente, delgada e friável. Frutos verdes nas extremidades das ramificações em julho e início da dispersão das sementes no final de agosto/2014. Fruto do tipo legume nucóide, indeiscente com sutura impressa, romboidal a oblongo, comprimento variando de 12-17 cm, ápice ligeiramente acuminado oblíquo. A casca do fruto contém uma camada continua de bolsas de resina em toda sua extensão. Sementes uniseriadas, em número médio de 7 e máximo de 11 unidades. Folhas compostas, bifolioladas, folíolos falciformes, glabros, lustrosos, base

assimétrica, ápice acuminado e margem inteira lisa, com pequenas glândulas translúcidas. Comprimento dos folíolos entre 11-14 cm, relação comprimento/largura (C/L) 2,5- 3,2.

A segunda fonte botânica de resina foi identificada como jutaí pororoca (*H. parvifolia*) circunscrita à seção *Trachylobium* (Langenheim 1973). Os espécimes que apresentaram acúmulo de resina foram identificados como JAG2, JAG03, JAG04 e VIN01, representados por árvores com altura entre 20-28 metros e diâmetro a altura do peito entre 0,7- 1,0 metros, espessura da casca entre 1,5-2,5 cm. Frutos verdes nas extremidades das ramificações em junho e início da dispersão das sementes em agosto/2014. Diferenciados do jatobá pelos folíolos de menor comprimento, entre 7- 8 cm, e menor relação C/L, entre 2,0-2,1 cm; pelos legume nucóide de menor comprimento, entre 4-6 cm, e com menor número de sementes, em média 2 e no máximo 5 unidades; e, a resina leitosa exsudada em pequena quantidade do entalhe aplicado em 22/julho e observado novamente em 27/agosto/2014.

No final de agosto com início da maturação dos frutos e dispersão das sementes, selecionamos um espécime representativo de cada espécie e coletamos ramos reprodutivos segundo técnicas para angiospermas (Bridson & Forman, 1998). O material testemunho de cada espécie foi prensado e seco em estufa, fixado em cartolina acompanhada de etiqueta contendo informações sobre o vegetal e o local de coleta, analisado, identificado por especialista e depositado no herbário HSTM da Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA) sob o número de tombo 7 e 8 (Figura 4).

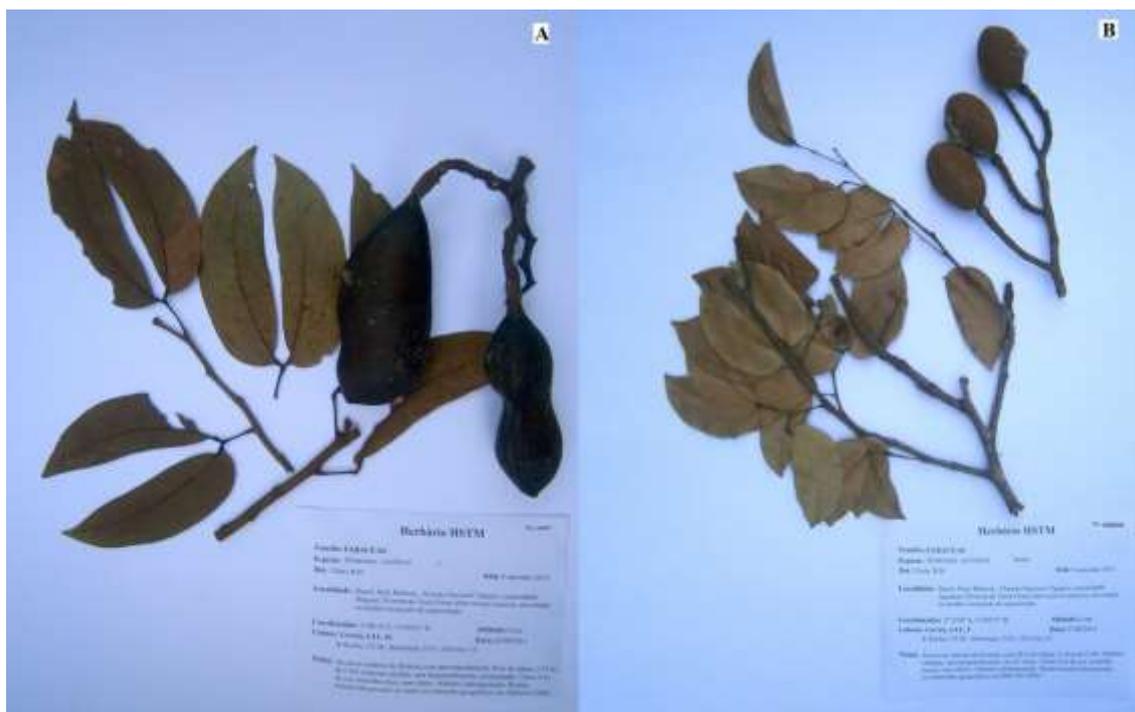


Figura 4. Testemunhos representativos das espécies produtoras de resina jutaica na região de Santarém: (A) *Hymenaea courbaril* – HSTM 7, e (B) *Hymenaea parvifolia* Huber – HSTM 8.

CONCLUSÕES

Potencial regional – Durante o último período de comercialização da resina jutaica na segunda metade do século XX até o final dos anos de 1980, a produção de resina copal no Brasil era da ordem de 32 t/ano com participação média de 80% (25 t/ano) da resina jutaica extraída no estado Pará, principalmente na região de Santarém que participava com cerca de 13 t/ano (50% da produção paraense). Na região de Santarém a produção de jutaica era proveniente da atividade extrativista tradicional na faixa ribeirinha de terra firme, povoada e de mais fácil acesso fluvial nos vales dos rios Tapajós/Arapiuns e Curuá-Una/Uruará/Tutuí. Nos planaltos do interior, distante dos rios, a atividade de coleta de resina foi reduzida devido a dificuldade de escoamento do produto no período em que havia maior demanda. Atualmente, as áreas tradicionalmente exploradas no passado encontram-se mais densamente povoadas, desmatadas e com remanescentes florestais degradados, permitindo projetar uma

capacidade produtiva inferior a 13 t/ ano caso haja renovação do interesse no produto. Enquanto as florestas dos planaltos do interior são mais promissoras, porém menos conhecidas sob o aspecto do extrativismo de resina.

Fontes e método de coleta de resina - As principais fontes botânicas regionais da resina jutaica são o jatobá (*Hymenaea courbaril* L.) e jutaí pororoca (*H. parvifolia* Huber), sendo as peças coletadas principalmente sobre o solo ou no tronco a menor altura. A coleta por escavação superficial ocorre em locais onde podem ser observados resquícios da queda de grandes galhos ou árvores inteiras no passado. Não houve relatos ou observações na área de estudo de que aplicação de entalhes na casca dos espécimes resinosos possa proporcionar coleta proveitosa de resina, observação já relatada por Ferreira & Sampaio (1999).

Abundância dos espécimes resinosos – Estimamos a abundância dos espécimes resinosos encontrada nas localidades estudadas entre 5 a 6 árvores/100 hectares em floresta primária e 0,2 a 0,4 árvores/100 hectares em fragmentos florestais degradados. Nas florestas primárias estimamos a frequência de árvores acumuladoras de resina em torno de 10 % da população de *Hymenaea* spp. considerada a abundância total das espécies de *Hymenaea* spp. entre 36 a 90 indivíduos maduros/100 hectares.

Potencial de coleta por árvore - Com base nas coletas realizadas em 8 árvores resinosas, a quantidade máxima obtida situou-se entre 4- 5 kg/árvores. Porém, devido à confirmação de que houve retirada recente de resina nos locais pesquisados, estimamos o potencial máximo como superior a 10 kg/ árvores, podendo atingir 15 kg/árvore conforme citado por Ferreira & Sampaio (1999).

Para que seja determinada com maior precisão a capacidade produtiva recomendamos incluir a coleta da informação nos inventários florestais pré-exploratórios particularmente nas áreas de manejo florestal comunitário.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária (INCRA) pela concessão da licença para conclusão do Curso de Mestrado. À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos.

BIBLIOGRAFIA CITADA

- Angiosperm Phylogeny Group. 2009. An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG III. *Botanical Journal of the Linnean Society*, 161: 105–121
- Bastos, T.X. 1982. O clima da Amazônia Brasileira segundo Köppen. *Pesquisa em andamento*, 87. EMBRAPA-CPATU, Belém. 4 p.
- Bridson, D.; Forman, L. (Ed.) The Herbarium Handbook. 3a ed. Royal Botanic Gardens, Kew, U.K. 334p.
- Calvillo-Canadell, L.; Cevallos-Ferriz, S.R.S.; Rico-Arce, L. 2010. Miocene Hymenaea flowers preserved in amber from Simojovel de Allende, Chiapas, Mexico. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 160: 126–134.
- Carneiro, F.S.; Lacerda, A.E.B.; Lemes, M.R.; Gribel, R.; Kanashiro, M.; Wadt, L.H.O.; Sebbenn, A.M. 2011. Effects of selective logging on the mating system and pollen dispersal of *Hymenaea courbaril* L. (Leguminosae) in the Eastern Brazilian Amazon as revealed by microsatellite analysis. *Forest Ecology and Management*, 262: 1758–1765.
- CDB, 2015. Convention on Biological Diversity (<http://www.cbd.int>). Acesso em 26/03/2015.
- Clifford, D.J.; Hatcher, P.G. 1995. Structural transformations of polyabdanoid resinites during maturation. *Organic Geochemistry*, 23: 407-418.

Elrey Dom José I. 1770. Alvará do indulto privativo, e privilegio exclusivo do commercio da goma copal, produzida nos Domínios da America Portuguesa. Impresso na Regia Oficina Tipografica. Lisboa. Portugal. 3p.

Fearnside, P.M. 2006. Desmatamento na Amazônia: dinâmica, impactos e controle. . *Acta Amazonica*, 36: 395-400.

Ferreira, C.A.C.; Sampaio, P. de T.B. 2000. Jatobá (*Hymenaea courbaril*). In: Clay, J.W.; Sampaio, P.T.B.; Clement, C.R. Biodiversidade amazônica: exemplos e estratégias de utilização. Programa de Desenvolvimento Empresarial e Tecnológico, Manaus, Amazonas. p. 217-225.

Forzza, R.C.; Baumgratz J.F.A.; Bicudo, C.E.M.; Canhos, D.A.L.; Carvalho Jr., A.A.; Coelho, M.A.N.; *et al.* 2012. A New Brazilian Floristic List Highlights Conservation Challenges. *BioScience* 62: 39-45.

Fougère-Danezan, M.; Herendeen, P.S.; Maumont, S.; Bruneau, A. 2010. Morphological evolution in the variable resin-producing Detarieae (Fabaceae): do morphological characters retain a phylogenetic signal? *Annals of Botany*, 105: 311–325.

Fougère-Danezan, M.; Maumont, S.; Bruneau, A. 2007. Relationships Among Resin-Producing Detarieae s.l. (Leguminosae) as Inferred by Molecular Data. American Society of Plant Taxonomists. *Systematic Botany*, 32: 748–761.

Howes, F.N. 1949. *Gums and Resins*. Chronica Botanica, Company of Waltham, Massachusetts, U.S.A, 188p.

IBGE, 1976. Produção da Extrativa Vegetal (PEV) 1974. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em 05/2015.

IBGE, 1979. Produção da Extrativa Vegetal (PEV) 1976 v.4. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em 02/2015.

IBGE, 1981a. Anuário Estatístico do Brasil (AEB) 1980 v.41. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em 02/2015.

IBGE, 1981b. Produção da Extrativa Vegetal (PEV) 1978 v.6. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em 02/2015.

IBGE, 1981c. Produção da Extrativa Vegetal (PEV) 1979 v.7. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em 02/2015.

IBGE, 1982. Produção da Extrativa Vegetal (PEV) 1980 v.8. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em 02/2015.

IBGE, 1984. Produção da Extrativa Vegetal (PEV) 1981 v.9. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em 02/2015.

IBGE, 1985?. Produção da Extrativa Vegetal (PEV) 1983 v.11. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em: 02/2015.

IBGE, 1986a. Anuário Estatístico do Brasil (AEB) 1985 (1982-84) v.46. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em: 02/2015.

IBGE, 1986b. Produção da Extrativa Vegetal (PEV) 1984 v.12. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em: 02/2015.

IBGE, 1987. Produção da Extrativa Vegetal (PEV) 1985 v.13. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em: 02/2015.

IBGE, 2008a. Mapa de Vegetação do Estado do Pará. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (<http://mapas.ibge.gov.br/tematicos/vegetação>). Acesso em 02/02/2015.

IBGE, 2008b. Mapa de Solos do Estado do Pará. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (<http://mapas.ibge.gov.br/tematicos/solos>). Acesso em 02/02/2015.

IBGE, 2012. Manual Técnico da Vegetação Brasileira. 2ª ed. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em 02/02/2015.

INCRA, 2010. *Caripé e jutaica no Paranoá*. Cobertura da VII Feira Nacional de Agricultura Familiar e Reforma Agrária – Brasil Rural Contemporâneo, em 10/06/2010. Instituto Nacional e Colonização e Reforma Agrária (<http://www.incra.gov.br/Index.php/noticias-sala-de-imprensa/noticias/9453>). Acesso em: 12/2013.

INE, 1936. Anuário Estatístico do Brasil (AEB). Ano II. Instituto Nacional de Estatística, Rio de Janeiro (<http://biblioteca.ibge.gov.br/>). Acesso em 02/2015.

INMET, 2015. Normais Climatológicas e Balanço Hídrico Climático. Instituto Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (<http://www.inmet.gov.br>). Acessado em 19/05/2015.

JBRJ 2014. Lista de Espécies da Flora do Brasil. Jardim Botânico do Rio de Janeiro (<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/>). Acesso em 22/05/2014.

Lambert, J.B.; Poinar Jr, G.O. 2002. Amber: the Organic Gemstone. *Accounts of Chemical Research*, 35: 628-636.

Langenheim, J.H.; Lee, Y.; Martin, S.S. 1973. An evolutionary and ecological perspective of Amazonian *Hylaea* species of *Hymenaea* (Leguminosae: Caesalpinioideae). *Acta Amazônica*, 3: 5-38.

Langenheim, J.H. 1996. Biology of Amber-Producing Trees: Focus on Case Studies of *Hymenaea* and *Agathis*. In: Anderson, K., et al. (Ed.) *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. p.1-31.

Le Cointe, P. 1934. *Amazônia Brasileira III - Árvores e plantas úteis (indígenas e aclimadas): nomes vernáculos e nomes vulgares, classificação botânica, habitat, principais aplicações e propriedades*. Livraria Clássica, Belém, 536p.

Lee, Y.T.; Langenheim, J. 1974. Additional New Taxa and New Combinations in *Hymenaea* (Leguminosae, Caesalpinioideae). *Journal of the Arnold Arboretum*, 55: 441-452.

Lee, Y-T.; Langenheim, J. H. 1975. Systematics of genus *Hymenaea* L. (Leguminosae, Caesalpinioideae, Detarieae). *University of California Publications in Botany*, 69:1-109.

Mackinder, B. 2005. Detarieae. In: Lewis, G.P.; Schrire, B.D.; Mackinder, B.; Lock, M. (Eds.). *Legumes of the world*. Royal Botanic Gardens, Kew, U.K. p. 68-109.

McIntyre, J.E. 2003. The Historical Development of Polyesters. In: J. Scheirs and T. E. Long (Ed.) *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*. John Wiley & Sons, Ltd, p. 3-28.

MF, 1919. Diretoria de Estatística Comercial. Comercio Exterior do Brasil (COMEX) 1917-1918. Ministério da Fazenda, Rio de Janeiro (<https://archive.org/>). Acesso em 24/10/2014.

MF, 1935. Diretoria de Estatística Econômica e Financeira do Tesouro Nacional. Comercio Exterior do Brasil. (COMEX) 1930-34. Ministério da Fazenda, Rio de Janeiro (<https://archive.org/>). Acesso em 12/2014.

MF, 1947. Serviço de Estatística Econômica e Financeira do Tesouro Nacional (membro do Instituto Nacional de Estatística). Comercio Exterior do Brasil. (COMEX) 1941-42. Ministério da Fazenda. Imprensa Nacional, Rio de Janeiro (<https://archive.org/>). Acesso em 12/2014.

MF, 1954. Serviço de Estatística Econômica e Financeira do Conselho Nacional de Estatística – IBGE. Comercio Exterior do Brasil. (COMEX) 1949-50. Ministério da

Fazenda. Departamento de Imprensa Nacional, Rio de Janeiro (<https://archive.org/>). Acesso em 12/2013.

MF, 1961. Estatística do Comercio Exterior do Brasil. (COMEX) 1960. Ministério da Fazenda, Serviço de Estatística Econômica e Financeira do Conselho Nacional de Estatística – IBGE, Rio de Janeiro (<https://archive.org/>). Acesso em 12/2014.

Nobre, A.D. 2014. O Futuro Climático da Amazônia. Relatório de Avaliação Científica. ARA-Articulação Regional Amazônica. São José dos Campos, São Paulo, 40p.

Rangel, J.L.; Schneider, H.S. 1936. *Copaes do Brasil: resinas de jatobá, trapoca e jutahycica*. Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, Rio de Janeiro, 41p.

Ribeiro, R.D.; Cardoso, D.B.O.S.; Lima, H.C. 2015. A New Species of Hymenaea (Leguminosae: Caesalpinioideae) with a Revised Identification Key to the Genus in the Brazilian Atlantic Forest. *Systematic Botany*, 40: 151-156.

Santarém, 1948. *Álbum do Centenário da Elevação de Santarém a categoria de cidade*.

Schulman, L.; Toivonen, T.; Ruokolainen, K. 2007. Analysing Botanical Collecting Effort in Amazonia and Correcting for it in species range estimation. *Journal of Biogeography*, 34: 1388-1399.

Sherman, G.E.; Sutton, T.; Blazek, R.; Holl, S.; Dassau, O.; Morely, Y.B.; Mitchell, T.; Luthman, L. 2011. Quantum GIS User Guide, Version 1.7 “Wroclaw”. (<http://download.osgeo.org/qgis>). Acesso em 29/04/2013.

Silva, J.N.M.; Carvalho, J.O.P. de; Lopes, J.C.A. 1985. Inventário Florestal de uma área experimental na Floresta Nacional do Tapajós. *Boletim de Pesquisa Florestal, Colombo*, 10/11: 38-110.

Sobral, M.; Stehmann, J.R. 2006. An Analysis of new angiosperm species discoveries in Brazil (1990-2006). *Taxon*, 58: 227-232.

Souza, I.M.; Funch, L.S.; Queiroz, L.P. 2014. Morphological analyses suggest a new taxonomic circumscription for *Hymenaea courbaril* L. (Leguminosae, Caesalpinioideae). *PhytoKeys*, 38: 101-118. (www.phytokeys.com). Acessado em 14/07/2014.

Sunseri, T. 2007. The political ecology of the copal trade in the Tanzanian Coastal Hinterland, c. 1820-1905. *The Journal of African History*, 48: 201-220.

TPL 2015. *The Plant List*. Royal Botanic Gardens, Kew & Missouri Botanic Garden (<http://www.theplantlist.org/>). Acesso em 26/03/2015.

Valeriano, M.M. 2008. *Topodata: Guia para utilização de dados Geomorfológicos Locais* (<http://www.dsr.inpe.br/topodata/documentos.php>). Acesso em 01/10/2013.

3. CAPÍTULO II - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA RESINA JUTAICICA DA REGIÃO DE SANTARÉM, PARÁ, BRASIL

Artigo formatado segundo as normas da revista científica Acta Amazonica.

Caracterização físico-química da resina jutaicica da região de Santarém, Pará, Brasil

João José Lopes CORRÊA^{1*}, Manoel Roberval Pimentel SANTOS²

¹ Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária. Superintendência Regional no Oeste do Pará. Avenida Presidente Vargas, s/n° - Fátima. CEP 68.040-060. Santarém, Pará. Brasil.

² Universidade Federal do Oeste do Pará. Pró-reitora de Pesquisa e Pós-graduação e Inovação Tecnológica. Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais da Amazônia. Avenida Mendonça Furtado, 2440 – Aldeia. CEP 68.040-050. Santarém, Pará. Brasil.

* Autor correspondente: joao.correa@sta.incra.gov.br

RESUMO

Jutaicica é a denominação regional na Amazônia paraense para resina exsudada do tronco de árvores do gênero *Hymenaea* L. (Fabaceae), um produto florestal comercialmente conhecido como ‘copal do Brasil’. Amostras da resina coletadas na região de Santarém, no Estado do Pará, são caracterizadas e diferenciadas por espectroscopia e técnicas termoanalíticas. Durante séculos a resina copal foi utilizada na manufatura de verniz, mas completamente substituída pela resina sintética em décadas recentes. A importância deste estudo é devido a necessidade de familiarização, compreensão e melhor precisão em abordagens subsequentes dos produtos florestais não madeireiros da Amazônia. As principais fontes botânicas identificadas são espécimes de *Hymenaea courbaril* L. e *H. parvifolia* Huber, em remanescentes da Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas em áreas bem drenadas. Os lotes de resina podem ser diferenciados visualmente, o material proveniente de *H. courbaril* é predominantemente transparente e de coloração amarelado clara enquanto que *H. parvifolia* produz resinas frequentemente leitosas e de coloração alaranjada e amarronzada. Os termogramas e espectros mostram os padrões de resinas do tipo copal, permitindo distinguir entre as fontes botânicas. A termoanálise sugere menor conteúdo de material polimerizado na resina de *H. parvifolia*. Os espectro no infravermelho e de ressonância magnética nuclear do carbono 13 no estado sólido, mostram maior homogeneidade das resinas de *H. courbaril*, e as diferenciam das resinas de *H. parvifolia* através da intensidade de picos de absorção relacionados a grupos olefínicos e oxigenados. Devido à importância das transformações térmicas para utilização da resina, e o baixo custo e eficiência da espectroscopia no infravermelho para sua caracterização, sugerimos o emprego de técnicas termoanalíticas e de espectroscopia IR para o apoio básico ao desenvolvimento do copal nativo no oeste do Pará, enquanto recurso florestal não madeireiro.

PALAVRAS-CHAVE: Amazônia, *Hymenaea*, resina, análise térmica, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

Physico-chemical characterization of jutaicica resin from Santarém region, Pará, Brazil

ABSTRACT

Jutaicica is the Amazonian vernacular name for the forestry product commercially known as ‘copal do Brasil’, a resin that exudes from the trunk of *Hymenaea* (Fabaceae) trees. Copal had been used for centuries in varnish manufacture, but it has been completely replaced by synthetic resin during recent decades. In this study we applied spectroscopic and thermal analytical techniques in order to characterize and differentiate samples of copal aiming to provide a better understanding and more accurate information regarding its characteristics. Studies like this are necessary considering the need to bring more scientific knowledge regarding non-timber forestry products from Amazon. The main botanical sources identified are *Hymenaea courbaril* L. and *H. parvifolia* Huber trees growing in non-flooded lowland

evergreen tropical rainforests. Collections of resin batches were made, and visual differences were readily noticed and reported. Material from *H. courbaril* is predominantly clear and yellowish light-colored while *H. parvifolia* is notably cloudier, orange to brown. Spectra and thermograms show different patterns allowing a distinction between the two species. Thermal analysis suggests a lower content of polymerized material in *H. parvifolia* resin. The infrared and carbon 13 nuclear magnetic resonance spectroscopy show homogeneity among the *H. courbaril* resin samples, but also indicates significant differences to *H. parvifolia* resins through the absorption peaks intensity due to olefinic and oxygenated groups. Considering the importance of thermal transformations for resin use per se and the low cost and efficiency of the infrared spectroscopy for its characterization, we suggest the thermoanalytical and IR spectroscopy as basic support to the use and development of native copal in western Pará, as a non-timber forestry product.

KEYWORDS: Amazon, *Hymenaea*, resin, thermal analysis, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy.

INTRODUÇÃO

Jutaica é a denominação regional da resina exsudada naturalmente do tronco de árvores do gênero *Hymenaea* L. no Estado do Pará. A resina fluída é constituída principalmente de ácidos diterpênicos bicíclicos do tipo labdano e sesquiterpenos (Fougère-Danezan *et al.* 2010). Em contato com o ambiente externo, a resina endurece devido à rápida polimerização de monômeros diterpênicos do tipo labdatrieno através da reação da parte terminal da cadeia olefínica lateral, resultando no polímero 14,15-polilabdatrieno. Este mecanismo foi proposto para a resina do tronco de árvores de araucárias e leguminosas tendo como precursores respectivamente o ácido comúncio e o ácido ózico, e seus análogos (Cunningham *et al.* 1983; Clifford e Hatcher 1995). A matriz sólida permanece fixada ao tronco durante algum tempo e depois cai ao solo, chegando a pesar até mais que 1 kg (Rangel e Schneider 1936), e mantém oclusos compostos não polimerizados (Langenheim 1996). O transporte deste tipo de material, através de processos geológicos, para sítios deposicionais sob condições de maior temperatura e pressão, dá origem ao principal tipo de âmbar da geosfera (Anderson *et al.* 1992). Este processo de maturação natural da resina ou fossilização é muito lento e ocorre ao longo de dezenas de milhões de anos, resultando em uma nova matriz contendo ligações cruzadas ('cross-linkage') originadas da reação de grupos metilênico

exocíclicos e etilênicos das cadeias laterais das estruturas labdânicas (Clifford e Hatcher 1995). Os compostos de menor peso molecular e não polimerizados retidos na matriz reticulada constitui a fração oclusa intrinsecamente solúvel e de mais fácil extração. Para estudar os componentes oclusos, a resina sólida é extraída com solventes orgânicos, e o extrato solúvel é particionado resultando em uma fração ácida principal e um resíduo neutro. A fração ácida representa 20-30% da amostra de resina de jataicica sendo constituída principalmente de ácidos diterpênicos de esqueleto labdânico (Nakano e Djerassi 1961; Cunningham *et al.* 1973; Cunningham *et al.* 1974). Os demais componentes solúveis encontram-se em menor proporção e estão na fração neutra, como os hidrocarbonetos sesquiterpênicos, ou distribuídos em ambas as frações como alguns polímeros solúveis (Cunningham *et al.* 1983). Nakano e Djerassi (1961) identificaram na fração ácida de uma amostra comercial de resina “copal do Brasil” atribuída a *H. courbaril*, o ácido copálico como principal constituinte. Cunningham *et al.* (1973) isolaram e identificaram os principais componentes da fração ácida de amostras de resina de duas espécies do gênero *Hymenaea* coletadas no estado do Pará: os ácidos ent-pinifólico e guamáico constituindo 75% da fração ácida da resina de *H. oblongifolia*, e, o ácido ent-13-epi-labdanólico representando 62% do extrato ácido da resina de *H. parvifolia*. Cunningham *et al.* (1974) isolaram e identificaram o ácido labda-13-en-8-ol-15-óico como principal componente da fração ácida de uma amostra de resina de *H. courbaril* L. coletada próximo a Santarém no Estado do Pará.

No comércio internacional, este tipo de resina natural dura, durável e de maior ponto de fusão, recebeu a denominação de ‘copal’ termo derivado da palavra asteca ‘copalli’ que significa ‘incenso’ ou resina utilizada para este fim (Langenheim 1996). O produto foi utilizado durante séculos para manufatura de verniz e teve o auge do comércio no mercado mundial do século XIX devido à ascensão da cultura de classe média no ocidente e a demanda por movelaria, ornamentos domésticos, pianos e o mais importante, as carruagens, itens que

demandam fino acabamento e grandes quantidades de verniz (Sunseri 2007). Entretanto, o copal do Brasil nunca atingiu uma posição destacada no comércio internacional até que entrou em desuso devido à substituição das resinas naturais pelo produto sintético na indústria de vernizes a partir de meados do século XX. Assim como a resina copal, muito outros produtos nativos entraram em desuso, substituídos por similares de melhor qualidade e menor custo, reduzindo a contribuição econômica da biodiversidade amazônica, e prejudicando a sensibilização da sociedade para conservação de seus recursos florestais. Para reverter este processo é preciso considerar que a inserção de produtos competitivos da biodiversidade da Amazônia no mercado urbano globalizado será resultado de investimentos para melhoria da qualidade, uniformidade e custo, através do uso intensivo de ciência e tecnologia (Clement 2007) e formação de força de trabalho educada e capacitada para alavancar um novo modelo de desenvolvimento (ABC 2008).

Até meados do século XX a resina copal nativa teve importância comercial no Brasil, mas seu aproveitamento e tentativas de exportação foram limitados pela falta de uniformidade dos lotes e desconhecimento de suas propriedades. Rangel e Schneider (1936), em trabalho pioneiro e único no país com objetivo de caracterizar, classificar e orientar sua utilização na fabricação de verniz apresentaram resultados de análises físicas e químicas do copal nativo adquiridos no mercado do Rio de Janeiro nos anos de 1930. A resina jutaica, proveniente do Estado do Pará, era comercializada em lotes com maior desuniformes de cor e tamanho, em mistura com impurezas, e talvez por isto apresentasse os menores preço de mercado. Os autores atribuíram como fonte botânica às espécies *H. courbaril* e *H. parvifolia*, e a exsudação da resina pelas raízes destas árvores, provavelmente devido ao formato e as impurezas encontradas nos lotes.

O verniz copal de maior resistência às intempéries, destinado a uso externo deve ser formulado com óleo secativo (p.ex. óleo de linhaça), mas, devido a pouca ou nenhuma

solubilidade da resina em óleo, é necessário utilizar previamente um tratamento térmico denominado pirogênese (em inglês ‘running’ ou ‘cracking’). A ‘American Gum Importers Association’ (1937) resume diversos ensaios de pirogênese da resina copal do Congo: a resina em fragmentos pequenos é aquecida, amolece, coalesce formando uma massa esponjosa e se liquefaz formando um grande volume de espuma, e o ponto final do processo é atingido em torno de 310 °C, com a resina liquefeita e límpida, livre de fragmentos e praticamente sem espuma. Após resfriamento o material constitui um sólido resinoso que pode ser novamente fundido sem mudanças em sua composição ou propriedades. Rangel e Schneider (1936) descreveram a pirogenação da resina jutaica: a destilação de óleos voláteis inicia a partir de 145 °C, seguindo-se transformações com liberação de calor, coagulação e formação de massa semelhante à borracha, liquefação acompanhada e formação de grande quantidade espuma, o processo é concluído em torno de 340 °C com desaparecimento da espuma e perda de 20-35% da massa inicial.

Em 2006 a Treasure Green Amber Ltd. de Hong Kong introduziu no mercado de materiais gemológicos um novo produto derivado da resina copal, obtido através processamento térmico aperfeiçoado pela Facett Art de Idar-Oberstein na Alemanha. O tratamento térmico pressurizado denominado HPT (do inglês ‘heat-pressurized treatment’) é destinado a melhoria da cor, transparência, dureza e resistência á solventes da resina jovem e estruturalmente imatura, equiparando o novo produto ao âmbar mais valioso. A técnica acelera os processos de polimerização que ocorrem naturalmente ao longo de milhões de anos sob condições de elevada temperatura e pressão (Abduriyim *et al.* 2009; Li *et al.* 2012).

Portanto as transformações da resina copal através do tratamento térmico tem especial interesse para o aproveitamento deste recurso para utilização como verniz e material gemológico.

Tradicionalmente no Estado do Pará a resina jutaicica é utilizada para envernizar internamente as painéis de barro (INCRA 2010). A resina dura e vítrea quando aquecidas (acima de 60 °C) torna-se progressivamente macia e elástica, propriedade que facilita o espalhamento por fricção. Esta mudança de comportamento da matéria devido ao aquecimento é característica de polímeros amorfos que possuem estrutura molecular de longas cadeias em arranjo desordenado e a adição de energia aumenta a mobilidade sem que haja a descontinuidades abruptas de propriedades físicas como as relacionadas à mudança de estado cristalino. O material vítreo, duro e quebradiço passa ao estado elastomérico, semelhante à borracha, ao atingir a temperatura denominada ponto de transição vítrea (T_g), caracterizado pela descontinuidade da capacidade térmica, relacionada á maior energia e a mobilidade das cadeias poliméricas, no entanto mantendo interações intermoleculares fortes que impedem seu escoamento fluído como ocorre com materiais cristalinos acima do ponto de fusão (CWRU, 2014; PSLC, 2014). A temperatura do T_g reflete a força de interações entre as cadeias poliméricas determinadas pelo tamanho e polaridade dos substituintes de suas ramificações (Souza *et al.* 2004).

Atualmente os estudos para caracterização de resinas naturais no estado bruto utilizam técnicas termoanalíticas e de espectroscopia no estado sólido.

As técnicas termoanalíticas convencionais são a termogravimetria (TG) e sua derivada primeira (DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC). Na termogravimetria a massa de uma pequena quantidade da amostra sólida pulverizada é monitorada em função da temperatura crescente, sob uma atmosfera padronizada, permitindo a determinação precisa das temperaturas e velocidade de perda de massa devido à destilação e a decomposição térmica enquanto o material é submetido a uma programação controlada de temperatura. A termobalança é o instrumento que permite a pesagem contínua da amostra sob aquecimento ou resfriamento em função da temperatura. A curva de variação de massa permite concluir

sobre a estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo. O processo pode ocorrer em única ou em várias etapas individualizáveis na curva TG (Ionashiro 2004). A calorimetria diferencial exploratória é a técnica termoanalítica que mede a diferença de fluxo de energia fornecida a uma pequena amostra e a um material de referência padrão enquanto são submetidos a uma programação controlada de temperatura. O material de referência padrão é constituído de uma substância pura, termicamente inerte na faixa de temperatura de interesse. Os instrumentos DSC mais comuns empregam o mecanismo de compensação de potência, onde a amostra e o material de referência são mantidos isotermicamente pelo uso de aquecedores individuais enquanto aquecidos ou resfriados a uma razão linear. O parâmetro medido é a diferença na potência de entrada dos aquecedores (Ionashiro 2004; CWRU 2014; PSLC 2014). A curva DSC é a representação gráfica cartesiana do fluxo diferencial de calor em função da temperatura (dQ/dT), calculado pela diferença na potência de entrada dos aquecedores. O fluxo diferencial de calor é representado no eixo das ordenadas em mW (equivalente a $mJ s^{-1}$), e a temperatura média em $^{\circ}C$ é representada no eixo das abcissas. A quantidade diferencial de calor absorvida ou emitida pelos materiais é devido ao efeito de sua capacidade térmica, mudanças de estado ou reações químicas durante o aquecimento. A linha base da curva DSC corresponde à porção ou porções da curva onde o fluxo diferencial de calor é aproximadamente constante. O fluxo diferencial de calor é calculado pela diferença entre os fluxos necessários para manter o aquecimento do material padrão de referência e da amostra. Desvios da linha base ocorrem quando a amostra absorve ou emite calor extra, devido à mudança de estado da matéria ou a reações químicas (Ionashiro 2004; CWRU 2014; PSLC 2014). Os picos são porções da curva que se afastam da linha base, e, posteriormente retornam à mesma, podem ser ascendentes indicando transformações exotérmicas, ou descendentes para transformações endotérmicas. Sistemas de picos múltiplos podem ser considerados como resultado da superposição de picos individuais (Ionashiro 2004). Os

estudos termoanalíticos de materiais resinosos naturais estão relacionados principalmente com a investigação de transições térmicas em resinas fosséis (Jablonski *et al.* 1999; Rodgers e Currie 1999; Ragazzi *et al.* 2003; Feist *et al.* 2007). A análise térmica de resinas naturais apresenta risco de entupimento por condensação de seus produtos voláteis em peças capilares frias dos instrumentos após um curto período experimental (Feist *et al.* 2007).

Os métodos espectroscópicos utilizam interações da energia com a matéria e permitem obter informações sobre a estrutura molecular, aplicados a materiais complexos como as resinas naturais no estado sólido, permitem identificar e diferenciar estes materiais, e caracterizar algumas de suas principais funções químicas sem isolamento de seus componentes. As técnicas de espectroscopia vibracional no infravermelho médio (IR) e de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (RMN ^{13}C) no estado sólido têm sido aplicadas em estudos sobre a classificação, origem paleobotânica e o processo de fossilização de resinas (Guiliano *et al.* 2007; Martínez-Richa *et al.* 2000; Clifford e Hatcher 1995; Cunningham *et al.* 1983), na caracterização e diferenciação de produtos obtidos por tratamento térmico-pressurizado da resina copal (Li *et al.* 2012; Abduriyim *et al.* 2009) e na restauração de obras de arte em que as resinas naturais foram utilizadas (Azémard *et al.* 2014). Técnicas que caracterizam o conjunto formado pela matriz polimerizada juntamente com materiais livres de menor peso molecular e oclusos, resultando em uma assinatura molecular do material (Lambert *et al.* 2008). Graças a correlações específicas dos sinais espectrais com a estrutura molecular é possível também compreender melhor suas propriedades e comportamento tecnológico, contribuindo para o conhecimento científico necessário ao melhor aproveitamento destes recursos naturais.

O espectro no infravermelho (IR) registra a frequência e intensidade da radiação absorvida devido a mudança de nível de energia de vibrações de estiramento e deformação de ligações covalentes específicas dos grupos funcionais existentes na amostra (Solomon e

Fryhle 2000; Pavia *et al.* 2001). O espectro no infravermelho constitui uma propriedade física específica, característica e de ampla aplicação na identificação de materiais com rapidez e baixo custo. O espectro IR é a representação gráfica da intensidade transmitida ou absorvida da radiação incidente que transpassa uma amostra, em função da frequência da radiação na região entre 4000 a 400 cm^{-1} . A faixa de frequências de 1500 a 1000 cm^{-1} , denominada “fingerprint” é altamente características de estruturas específica e valiosa na caracterização das substancias (Mayo *et al.* 2003). As bandas de absorção no espectro IR das resinas do tipo copal e a sua relação com grupos funcionais e a estrutura diterpênica labdânica obtida em estudos anteriores encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Bandas de absorção de resinas diterpênicas labdânicas no espectro infravermelho.

Frequência cm^{-1}	Interpretação
3500- 3400	Banda de absorção larga, atribuída à vibração de alongamento do grupo hidroxila (O–H) em funções orgânicas do tipo carboxila ou álcool.
3076- 3080	Banda aguda e fraca atribuída a vibração de alongamento da ligação C-H em grupo metileno terminal (=CH ₂).
3000- 2800	Bandas superpostas atribuídas á vibrações de alongamento de ligações C–H em carbono saturado (–CH ₂ –, –CH ₃). Melhoria de resolução por deconvolução. Pico principal em torno de 2933-2935 cm^{-1} relacionado à abundância do grupo metileno em posição intermediária (–CH ₂ –).
1780- 1620	Banda larga atribuída superposição de vibrações de alongamento dos grupos carbonilo (C=O). Melhoria de resolução por deconvolução.
1647- 1640	Vibração atribuída ao alongamento da ligação C=C exocíclica não conjugada.
1470- 1430	Banda atribuída à vibração de deformação angular de ligações C–H em carbono saturado de grupo metileno (–CH ₂ –) exocíclico e grupo metilo (CH ₃).
1386- 1375	Banda atribuída exclusivamente a vibração de deformação angular das ligações C–H em grupo metilo (–CH ₃).
1300- 1150	Bandas correlacionadas ao estiramento da ligação simples carbono-oxigênio (C–O).
888- 885	Banda de absorção atribuída à vibração de deformação angular fora do plano da ligação C-H etilênica em grupo metileno terminal (=CH ₂).
700- 540	Bandas de absorção atribuídas a vibrações do esqueleto lábdano. Diversos picos com agudos com boa resolução em torno de 744-698-640-540 cm^{-1} em resina copal jovem, com intensidade atenuada pela maturação da resina.

Fonte: Azémard et al. 2014; Rao et al. 2013; Li et al. 2012; Abduriyin et al. 2009; Guiliano et al. 2007 e Martínez-Richa et al. 2000.

Na espectroscopia de ressonância magnética do carbono 13 (RMN ^{13}C), a amostra é submetida a um campo magnético de alta intensidade para tornar os núcleos do isótopo 13 de carbono sensíveis à radiação eletromagnética. A absorção é função dos núcleos de ^{13}C apresentarem spin, uma forma intrínseca de momento angular de partículas elementares como os núcleos atômicos, capaz de gerar momento magnético (μ). O número de spin (I) é calculado pela mecânica quântica e correlaciona-se com o número atômico (Z) e o número de massa (A). Os isótopos com número de massa ímpar possuem número spin (I) = $\frac{1}{2}$ e isto indica que o momento magnético do núcleo (μ) pode assumir duas orientações possíveis diante de um forte campo magnético externo: à favor ou contra a orientação do campo externo. A orientação à favor (ou $+\frac{1}{2}$) constitui o estado de menor energia e a orientação contrária (ou $-\frac{1}{2}$) é o estado de maior energia. A absorção de radiação ocorre quando a frequência da radiação for igual à diferença entre os dois níveis energéticos. O fenômeno é denominado ressonância magnética porque a interação da radiação eletromagnética com o sistema de spins é devido à componente magnética da radiação. A frequência da ressonância magnética é específica e depende da força do campo magnético do instrumento e da densidade eletrônica que circunda cada tipo de núcleo, determinada pela eletronegatividade e tipo de ligação dos grupos em sua vizinhança. Nos experimentos de RMN ^{13}C , simultaneamente à aplicação do forte campo magnético, a amostra é irradiada com pulsos muito curtos de radiofrequência fornecendo energia para transição de nível energético de todos os núcleos de ^{13}C na amostra. Ao cessar o pulso, ocorre decaimento da magnetização e liberação do excesso de energia absorvida, sendo gerado o sinal FID (“Free Induction Decay”) contendo informações simultâneas sobre todos os tipos de núcleo ^{13}C . Os pulsos são repetidos, e os sinais gerados são coletados, amplificados e acumulados em função do tempo, e a seguir processados através do método da transformada de Fourier, permitindo a obtenção do espectro de RMN ^{13}C em função da frequência. Como as frequências de ressonância são da

ordem de milhões de hertz (MHz) e a diferenças entre elas são muito menores, medidas em hertz (Hz), a escala horizontal do espectro expressa a diferença de frequência de ressonância em parte por milhão (ppm) em relação a um núcleo de referência utilizado para definir o deslocamento químico igual a 0 em uma escala denominada deslocamento químico ou escala delta (δ). A escala de deslocamentos químicos com utilização do mesmo material de referência, permite comparação de espectros obtidos em diferentes instrumentos e com diferentes intensidades do campo magnético aplicado. Os picos do espectro de RMN ^{13}C e as áreas sob os picos podem informar sobre o número de tipos de núcleos de carbono e a quantidade de cada um deles (Solomon e Fryhle 2000; Pavia *et al.* 2001).

A espectroscopia RMN ^{13}C de amostras sólidas de resina copal apresenta agrupamento de picos em 3 campos de ressonância: campo dos carbonos alifáticos, carbonos olefínicos e carbonos carbonílicos. Campo dos carbonos alifáticos - os sinais típicos dos carbonos alifáticos ocorre na faixa de menor frequência do espectro (δ 100 a 0 ppm) e delimita a maioria dos picos e as maiores intensidade de ressonância. O pico de maior absorção é centrado em δ 39 ppm em todas as resinas diterpênicas labdânicas das mais jovens até as fossilizadas mais antigas. A ressonância típica dos carbonos olefínicos (δ 165 a 100 ppm) encontra-se em posição intermediária de frequência, número e intensidade de picos no espectro RMN ^{13}C . A região de ressonância típica dos carbonos carbonílicos encontra-se na faixa de maior deslocamento químico (δ 190 a 165 ppm), com menor número e menor intensidade de picos do espectro.

O objetivo deste estudo é caracterizar e diferenciar a resina jutaica obtida no entorno da cidade de Santarém no Estado do Pará, através de aspectos macroscópicos, das técnicas termoanalíticas convencionais, da espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética nuclear do carbono 13.

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo e coleta de amostras

A área de estudo esta inserida na região de produção extrativa da resina jutaicaica que convergia para o comércio na cidade de Santarém, embarcada principalmente em comunidades ribeirinhas ao longo dos rios navegáveis da região (Figura 1).

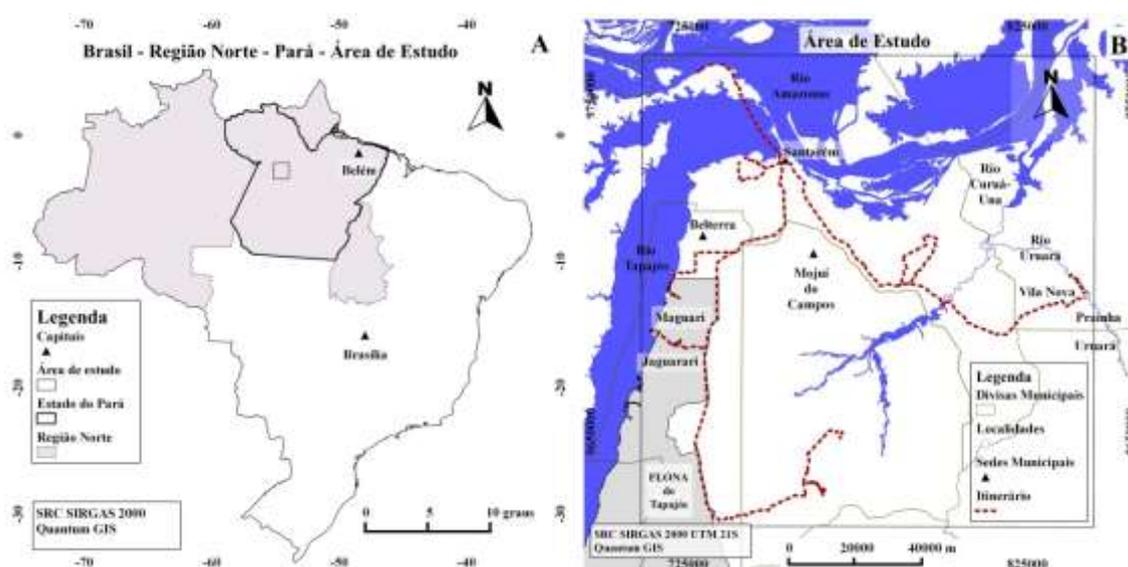


Figura 5. Mapa de situação da área de estudo.

Oito árvores acumuladoras de resina foram coletadas nas localidades de Vila Nova (n=1), município de Prainha, no vale do rio Curuá-Una/Uruará, e nas localidades de Maguari (n=3) e Jaguarari (n=4), município de Belterra, no vale do baixo curso do rio Tapajós na Floresta Nacional (FLONA) do Tapajós, graças ao apoio dos moradores e lideranças comunitárias que informaram a ocorrência e auxiliaram na localização. A autorização para coletas destinada a pesquisa foi obtida através do Sistema de Autorização e Informação em Biodiversidade - SISBIO sob o número 43861-1 de 16/06/2014.

Análise térmica

Foram aplicadas as técnicas combinadas de TG/DTG e DSC em quatro amostras de resina, duas amostras de cada espécie fonte botânica. As curvas termogravimétricas (TG) e sua derivada primeira (DTG) foram obtidas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP), em uma termo-microbalança Netzsch modelo TG 209, no intervalo de temperatura de 22 a 700 °C com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de ar sintético + argônio (2:1) com vazão de 30 mL min⁻¹. Os valores de temperatura (°C), tempo (minutos), massa (%) e DTG (% min⁻¹) foram coletados a cada 0,05 minutos e fornecido no formato de arquivo texto.

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas no Laboratório de Preparação de Materiais e Magnetismo, da Universidade Federal de Sergipe (UFS) Campus de Itabaiana, em instrumento TA DSC modelo Q20, no intervalo de temperatura ambiente até 550 °C com razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, em atmosfera de ar + argônio (1:1) com vazão de 100 mL min⁻¹. Os valores de temperatura (°C), tempo (minutos) e fluxo de calor (mW) foram obtidos a cada 0,05 minutos e fornecido no formato de arquivo texto.

Espectroscopia no infravermelho (IR)

Os espectros IR foram obtidos no Laboratório de Síntese e Caracterização de Materiais da Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA), através do método de transmitância com um espectrômetro Bruker VERTEX 70, na faixa espectral do infravermelho médio (4000 a 400 cm⁻¹), com 16 varredura por espectro e resolução de 1 cm⁻¹ utilizando o software Bruker OPUS para controle do equipamento e tratamento dos dados. Em todos os espectros foram compensados os efeitos de H₂O e CO₂ atmosféricos e corrigida a linha base. Duas subamostras de resina coletadas em cada uma das árvores foram preparadas em pastilhas de KBr e para facilitar a comparação entre espectros foi procurado ajustar a espessura do disco e

a concentração da amostra de modo a obter as bandas de mais forte extinção em torno de 10% de transmissão (Mayo et al. 2003). A intensidade dos picos foi descrita com base em escala arbitrária como forte, média e fraca.

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (RMN ¹³C)

Os espectros no estado sólido foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia da Universidade Estadual de Londrina (UEL) com duas subamostras de resina de cada uma das árvores, utilizando-se o espectrômetro Bruker Advance 400, operando na frequência de 100,6 MHz, com técnicas de polarização cruzada no ângulo mágico (CP/MAS).

Análise gráfica dos resultados

Para elaboração das curvas de análise térmica e dos espectros no infravermelho foi utilizado o software Origin 7.0 SRO, copyright 1991-2002 da OriginLab Corporation - Northampton, Massachusetts, EUA.

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram elaborados com o software SpinWorks 3 versão 3.1.8.2, copyright 2011 de Kirk Marat, Universidade de Manitoba, Winnipeg, Canadá.

RESULTADOS

As fontes botânicas de resina foram identificadas como pertencentes às espécies *Hymenaea courbaril* L. e *H. parvifolia* Huber encontradas em remanescentes da Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas (IBGE 2008) em áreas bem drenadas. Ramos com frutificação madura foram coletados em um exemplar representativo de cada espécie e depositado no Herbário da Universidade Federal do Oeste do Pará - HSTM sob o número de tombo 7 e 8, respectivamente. A identificação do material botânico foi confirmada pelo especialista em taxonomia de leguminosas Doutorando Rafael Barbosa Pinto.

As peças de resina de *H. courbaril* mais comuns são transparentes e de cor amarelada e foram coletadas junto a árvores situadas nas localidades Maguari e Jaguarari da FLONA do Tapajós, distantes 15 km entre si. As amostras de resina de *H. parvifolia* Huber foram coletadas em árvores acumuladoras de resina na localidade Jaguarari e Vila Nova, distantes 125 km entre si. As amostras de resina de *H. parvifolia* mostraram que as tipologias predominantes para espécie são: a resina translúcida leitosa de cor alaranjada, e translúcida á opaca de cor amarronzada, sendo que estas últimas diferenciam-se de todos os demais tipos por aderirem facilmente entre si e exalarem odor característico com maior intensidade.



Figura 6. Classificação das peças de resina: (A) transparente incolor, (B) transparente amarelada, (C) translúcida alaranjada e (D) translúcida amarronzada.

As peças de resina apresentam-se frequentemente revestidas por camada de material esbranquiçado e friável, que após raspagem revelavam o aspecto vítreo brilhante, transparente

ou translúcido, incolor ou de coloração amarelada, alaranjada ou amarronzada, mostrando em uma mesma peça combinações e transições de cores.

As peças de resina coletada em cada árvore foram divididas em subamostras conforme a transparência e cor, revelando distribuição específica destas características em função da origem botânica: em *H. courbaril* onde predominam peças transparentes (91%), principalmente de cor amarelada (70%), enquanto que em *H. parvifolia* são mais comuns peças leitosas (83%), de cor alaranjada (55%).

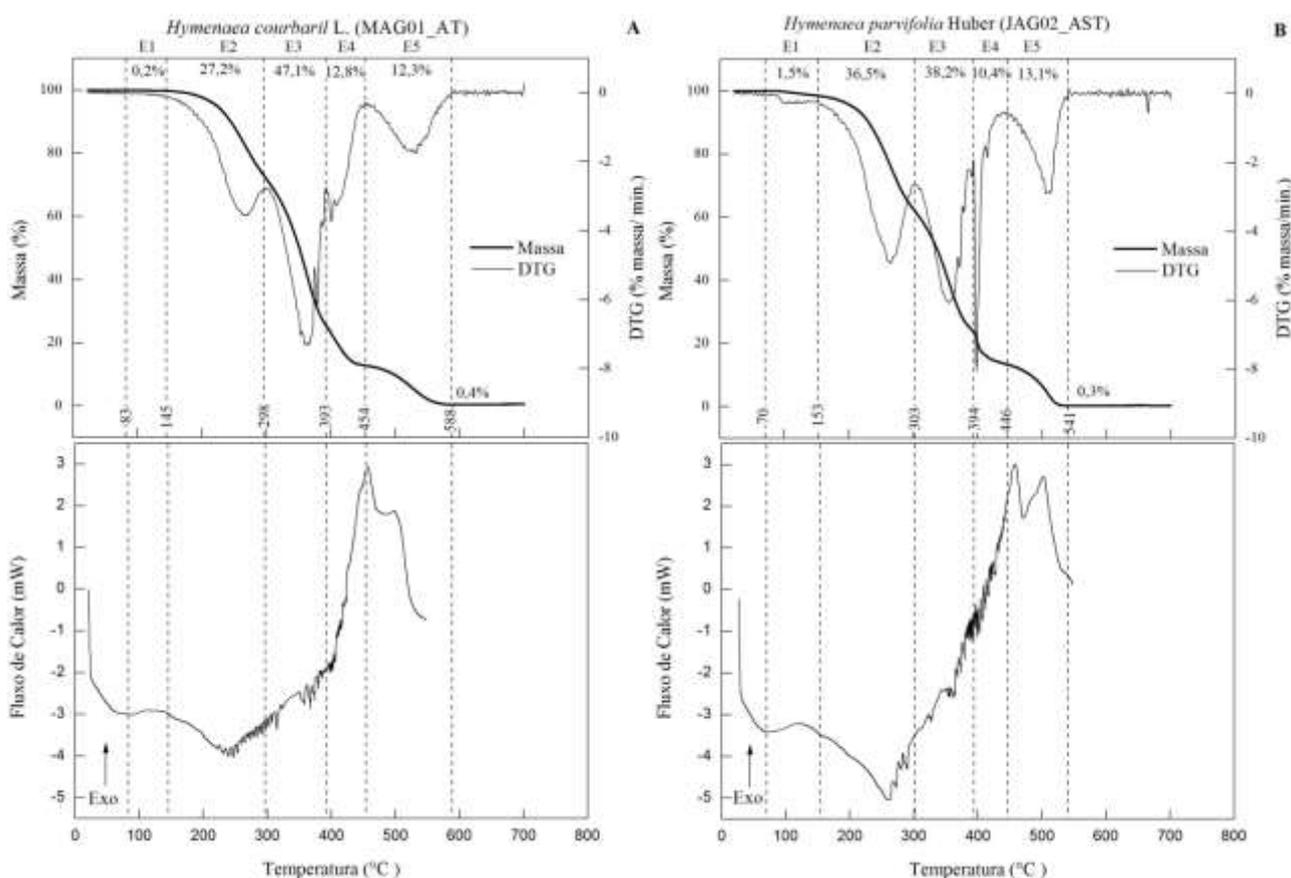


Figura 7. Curvas termogravimétricas (TG/DTG) e de calorimetria diferencial exploratória (DSC) indicando as etapas de transformação térmica em amostras de resina jutaica de duas fontes botânicas: (A) *H. courbaril* e (B) *H. parvifolia*.

As curvas TG e DTG permitiram identificar deflexões que delimitam as etapas em que pode ser dividida as transformações térmicas do material, estes limites foram determinados com precisão utilizando-se a derivada primeira da curva TG (Ionashiro 2004), sendo identificadas e delimitadas cinco etapas de transformações térmicas com padrões de perda de massa e de fluxo

de calor comuns às resinas das duas fontes botânicas. Na Figura 3 encontram-se curvas TG/DTG e DSC de amostras representativas das duas espécies fontes botânicas. As temperaturas que delimitam as etapas e os valores de perda de massa das amostras encontram-se resumidas na Tabela 2.

A primeira etapa das transformações térmicas (E1) inicia em 70 ± 18 °C, com o início da perda de massa ($DTG < 0$). A segunda etapa (E2) inicia em 153 ± 9 °C, ponto em que a taxa de perda de massa adquire aceleração crescente. A terceira etapa (E3) inicia em 306 ± 14 °C, no ponto em que a taxa de perda de massa atinge seu primeiro valor mínimo após a aceleração inicial. A quarta etapa (E4) inicia em 392 ± 9 °C, no segundo valor mínimo da curva DTG coincidindo com uma deflexão para maior aceleração do fluxo de calor na curva DSC. A quinta etapa (E5) ocorre no intervalo entre 450 ± 12 e 556 ± 47 °C, iniciando no terceiro valor mínimo da curva DTG com taxa próxima a zero coincidindo com o pico exotérmico na curva DSC, e finalizando quando a taxa de perda é igualada a zero e permanece constante até o final do experimento, caracterizando-se ainda pela presença de um pico largo e intenso em 514 ± 26 °C na curva DTG, e um pico endotérmico na posição de 471 ± 16 °C na curva DSC.

Tabela 2. Delimitação das etapas das transformações térmicas e perdas de massa da resina de tronco de *H.courbaril* L. e *H.parvifolia* Huber.

	Etapas da transformação térmica					Resíduo
	E1	E2	E3	E4	E5	
Amostras	Temperatura Inicial (°C) da etapa					
MAG01_AT	83	145	298	393	454	588
JAG01_AT	72	154	306	397	457	573
JAG02_AST	70	153	303	394	446	541
JAG03_LME	56	159	318	384	441	523
Média	70	153	306	392	450	556
IC (P=95%)	70±18	153±9	306±14	392±9	450±12	556±47
Amostras	Perda de massa (%) de resina de <i>H. courbaril</i> L.					
MAG01_AT	0,2	27,2	47,1	12,8	12,3	0,4
JAG01_AT	0,3	20,7	49,2	17,8	11,2	0,8
Média	0,3	24,0	48,2	15,3	11,8	0,6
Amostras	Perda de massa (%) de resina de <i>H. parvifolia</i> Huber					
JAG02_AST	1,5	36,5	38,2	10,4	13,1	0,3
JAG03_LME	5,3	45,1	22,9	13,0	12,7	1,0
Média	3,4	40,8	30,6	11,7	12,9	0,7

IC(P= 95%) corresponde ao intervalo de confiança de 95% de probabilidade.

Os espectros de IR representativos de cada grupo de resinas de tronco de *Hymenaea* spp. encontram-se na Figura 4.

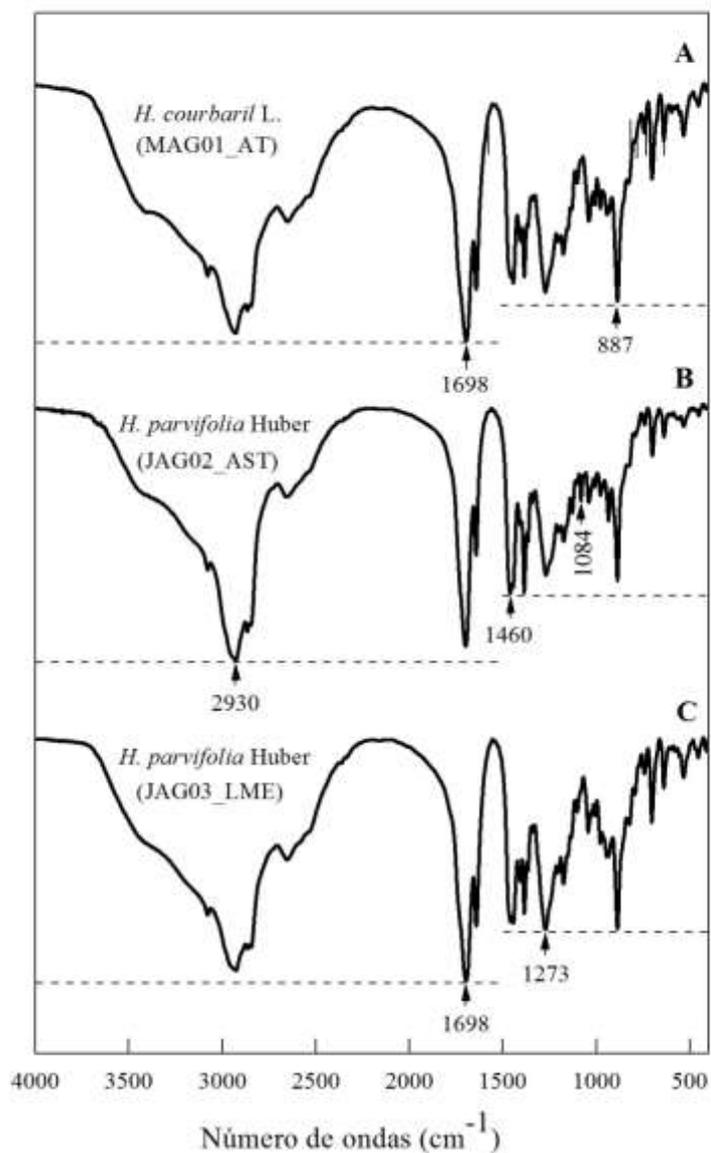


Figura 8. Espectros no infravermelho da resina de (A) *H. courbaril*, (B) *H. parvifolia* tipo I e (C) *H. parvifolia* tipo II.

Os espectros de RMN ^{13}C representativos de todas as resinas de *H. courbaril* e dos dois agrupamentos de resina de *H. parvifolia* encontram-se na Figura 5.

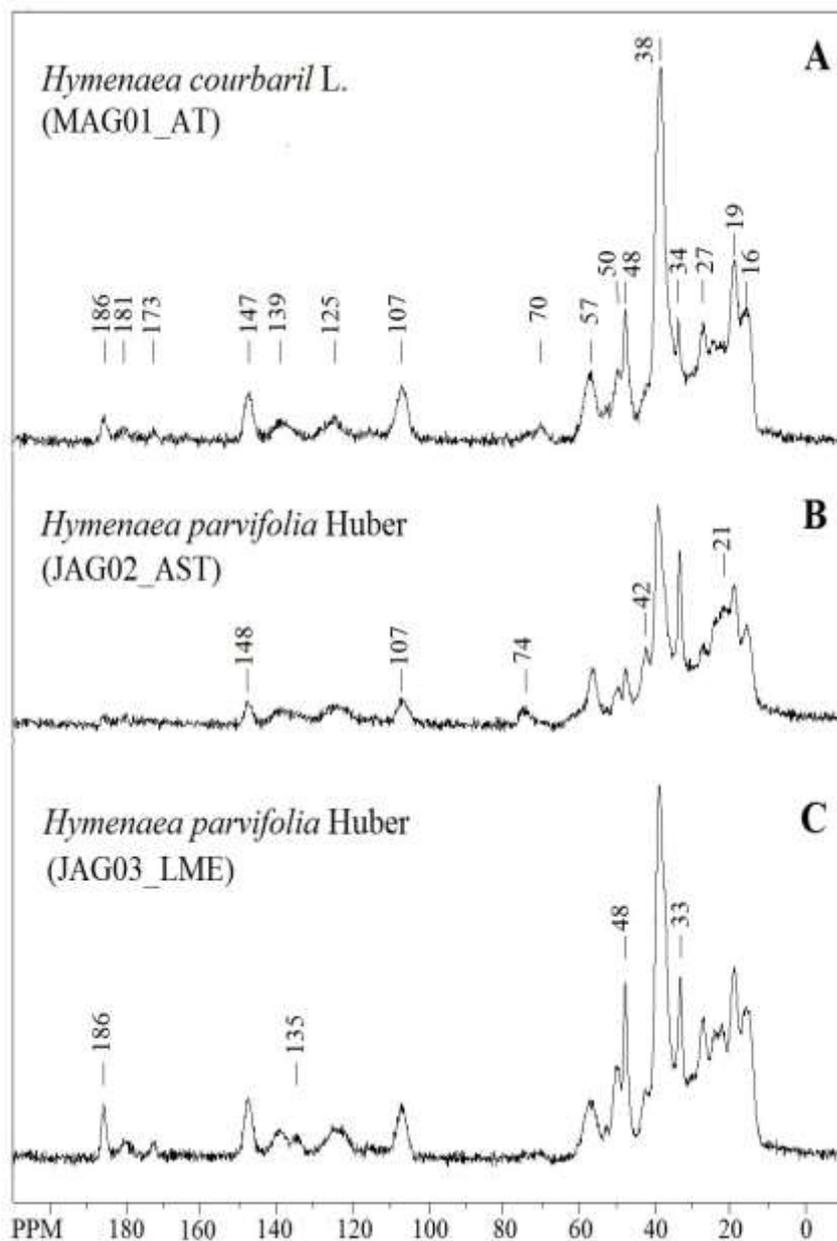


Figura 9. Espectros de RMN ^{13}C de resinas de (A) *H. courbaril*, (B) *H. parvifolia* tipo I e (C) *H. parvifolia* tipo II.

DISCUSSÃO

Nas curvas DSC obtidas no presente estudo não foi possível detectar a temperatura de transição vítrea (T_g) característica de materiais amorfos como a resina copal, devido provavelmente á não utilização de tratamento térmico prévio necessário ao rearranjo das cadeias poliméricas e expressão de transições relacionadas à história térmica da amostra

(Bannach *et al.* 2011). Nesta discussão iremos abordar os resultados termoanalíticos com base principalmente no perfil de perda de massa (Ionahiro 2004).

Na primeira etapa (E1) as fontes botânicas foram diferenciadas pela maior perda de massa das amostras de resina de *H. parvifolia* [1,5-5,3%] em relação a *H. courbaril* [0,2-0,3%], e pela presença de pico na curva DTG nas amostras de *H. parvifolia*. A pequena perda de massa das amostras de resina de *H. courbaril* pode ser atribuída ao baixo conteúdo de umidade e compostos com ponto de ebulição mais próximo a temperatura ambiente, diferenciando-se das amostras de resina de *H. parvifolia* as quais podemos atribuir maior conteúdo destas substancia. A curva DSC para todas as amostras mostrou um pico endotérmico largo e achatado no inicio do intervalo que pode ser relacionado com perdas por volatilização.

Na segunda etapa (E2) também foi possível discriminar as fontes botânicas, devido a maior perda de massa nas amostras de resina de *H. parvifolia* [36-45%] em relação á *H. courbaril* [21-27%], e a taxa de perda de massa (DTG) atingir o valor máximo ou próximo a este nas amostras de *H. parvifolia*, enquanto para as amostras de *H. courbaril* a taxa de perda de massa é bem inferior ao máximo que irá ocorrer somente na etapa seguinte. No inicio da E2 a curva DSC é descendente indicando que o evento térmico dominante é endotérmico, passando posteriormente á exotérmico em torno de 250 °C conforme indica a deflexão da linha para cima. As curvas termoanalíticas destas resinas naturais são resultantes da sobreposição de efeitos térmicos devido ao aquecimento de seus diversos componentes – sesquiterpenos (C15), diterpenos (C20) e copolímeros diterpênicos de variado peso molecular. Rangel e Schneider (1936) e a American Gum Importers Association (1936) descrevem as transformações térmicas da resina observadas visualmente na antiga manufatura do verniz copal, iniciando a partir de 145 °C com a destilação de óleos voláteis, seguindo-se o estado de sólido compacto, sólido poroso, líquido espumante e liquido fluído e límpido finalizando o

processo em torno de 310 a 340 °C, tornando a resina permanentemente solúvel em óleo. Portanto, podemos concluir que neste intervalo de temperatura as curvas termoanalíticas são resultantes dos efeitos térmicos relacionados às referidas mudanças de estado e reações químicas diversas que determinam simultaneamente efeitos de absorção e liberação de calor, e mudanças na compactação do material com efeito sobre a condutividade térmica (Ionashiro 2004). No início da etapa 2 é observada a aceleração da taxa de perda de massa e o efeito endotérmico, fenômenos que podem ser atribuídos à volatilização do conteúdo de óleos voláteis, seguido do efeito exotérmico relacionado a diminuição dos compostos voláteis livres e a prevalência das reações que modificam as cadeias poliméricas. A sequência de picos discretos, curtos e afilados voltados para baixo, que acompanham o ramo ascendente da curva DSC pode ser atribuída à volatilização de diversos sesquiterpenos análogos ao selineno e cariofileno que possuem ponto de ebulição no intervalo de 253-278 °C (www.chemspider.com).

Na terceira etapa (E3), a resina de *H. courbaril* tem a maior perda de massa [47-49%] superando *H. parvifolia* [23; 38%], e apresenta em destaque o pico principal da curva DTG. A curva DSC mantém a aceleração do fluxo de calor. Estudos com resinas diterpênicas jovens, ‘semi-fossilizadas’ e fossilizadas com dezenas até centenas de milhões e anos, concluíram que a posição do pico DTG principal pode ser diretamente correlacionada com a idade e grau de maturação destes materiais (Feist et al. 2007; Ragazzi et al. 2003; Rodgers e Currie, 1999), e observações na manufatura do verniz copal de que o aquecimento da resina nesta faixa de temperatura resulta em escurecimento e defeitos do produto (Rangel e Schneider 1936; American Gum Importers Association 1937) sugerem que a variação de massa neste intervalo de temperatura esteja principalmente relacionada ao conteúdo de material polimerizado na resina ao contrario das duas primeiras etapas.

Na quarta etapa (E4) as perdas de massa das amostras de resina de *H. courbaril* [13-18%] e de *H. parvifolia* [10-13%] são próximas. A curva DTG é caracterizada por picos afilados, com destaque de um deles, que nas amostras de *H. parvifolia* aproxima-se ou supera o pico de maior intensidade na etapa 2 ou 3. Em torno deste intervalo de temperatura encontra-se o ponto de ebulição de diversos ácidos diterpênicos, análogos aos ácidos copálico e comúnicico com ponto de ebulição entre 380 e 448 °C (www.chemspider.com), componentes da fração ácida solúvel (Nakano e Djerassi, 1961; Cunningham et al. 1973; Cunningham et al. 1974) e cuja volatilização pode estar relacionada a sequencia de picos individualizados na curva DTG e a sequencia de picos endotérmicos, curtos e afilados nas curva DSC, onde predomina porém o efeito exotérmico oposto devido a decomposição dos polímeros.

Na quinta etapa (E5) não foi possível diferenciar variação de massa entre amostras das duas fontes botânicas: *H. courbaril* [11-12%] e *H. parvifolia* [13-13%]. Restando acima de 556±47 °C um resíduo estável até o final do experimento, com 0,3-1,0% da massa original e sem correlação com as fontes botânicas.

A repetição de espectros no infravermelho (IR) permitiu comprovar a uniformidade da posição e intensidade dos picos de absorção das amostras coletadas em um mesmo indivíduo e no conjunto de espécimes de *H. courbaril* das populações situadas nas localidades de Maguari e Jaguarari. A boa uniformidade espectral foi observada também entre as amostras coletadas no mesmo indivíduo de *H. parvifolia*, mas não entre indivíduos, obrigando a subdivisão em duas classes conforme as feições espectrais comuns relacionadas principalmente com a intensidade relativa dos sinais na região de ‘fingerprint’ (Figura 5).

A intensidade relativa de bandas de absorção no infravermelho sugere diferenças do conteúdo de ligações saturadas (>C-C<), insaturadas (>C=C<) e oxidadas (>C=O; >C-O) na resina jutaica das diferentes fontes botânicas.

Os espectros da resina de *H. courbaril* L. aparentam maior insaturação relativa, caracterizada pelo pico de máxima absorção na região de ‘fingerprint’ na frequência de 887 cm^{-1} , atribuída a vibração de deformação angular de ligações C-H em carbono etilênico, e na região dos grupos a menor intensidade nas bandas de absorção relacionada a ligações C-H em cadeia saturada (2932 cm^{-1}) comparada ao pico do grupo carbonila (1699 cm^{-1}).

A resina de *H. parvifolia* aparenta maior saturação ou oxidação, caracterizada na região de ‘fingerprint’ pela máxima absorção nas frequências 1460 e 1273 cm^{-1} relacionadas a hidrocarbonetos saturados, diferenciando-se duas feições espectrais: tipo I (saturada) – a banda de máxima absorção na região de ‘fingerprint’ ocorre na frequência de 1460 cm^{-1} relacionado à vibração de deformação angular de ligações carbono-hidrogênio (C-H) em cadeia saturada, e na região dos grupos a banda de máxima absorção em 2930 cm^{-1} relacionada a vibração de estiramento de ligações C-H em carbono saturado supera a absorção do grupo carbonila. O espectro da resina de *H. parvifolia* tipo I apresenta também uma banda característica de absorção em 1084 cm^{-1} sem relação identificada com estrutura molecular específica; e tipo II (oxidada) - apresenta na região de ‘fingerprint’ a máxima absorção na banda 1273 cm^{-1} , atribuída ao alongamento da ligação simples carbono-oxigênio. E, na região dos grupos a máxima absorção corresponde à vibração de alongamento da carbonila em 1698 cm^{-1} , ocorrendo também perda de resolução em torno de 3400 cm^{-1} devido à expansão da banda atribuída ao grupo hidroxilo.

Os espectros RMN ^{13}C das resinas brutas de jutaica (Figura 6) apresentaram os picos característicos das resinas diterpênicas labdânicas com distribuição bem definida nos campos dos carbonos alifáticos, olefínicos e carbonílicos. Os picos de maior intensidade ocorrem dentro de faixas de superposição de sinais devido a pequenas diferenças de deslocamento químico entre núcleos semelhantes.

O campo dos carbonos alifáticos, situado entre δ 15 e 75 ppm, abrange o maior número de picos e os de maior intensidade. O espectro representativo das amostras de resina de *H. courbaril* (Figura 4A) permite individualizar nove picos, sendo dominante o pico em δ 38 ppm presente em todos os espectros de resinas labdânicas, e o de menor intensidade situado em δ 70 ppm, com maior deslocamento e relacionado ao efeito eletronegativo da ligação simples do carbono com grupo hidroxila. A diferenciação entre as resinas de *H. courbaril* e *H. parvifolia* pode ser percebida pelo aumento relativo de intensidade do pico em δ 33 ppm.

Os deslocamentos químicos dos carbonos olefínicos situam-se entre δ 107 e 148 ppm, com picos centrados em δ 107, 125, 139 e 148 ppm, e maior intensidade em δ 148 e 107 ppm atribuídos aos carbonos do grupo metilênico exocíclico da estrutura labdânica. Parte das amostras de resina de *H. parvifolia* (Figura 6B) apresentou os picos olefínicos com menor intensidade relativa, principalmente nos deslocamentos δ 148 e 107 ppm, e o segundo grupo (Figura 6C) mostrou intensidade dos picos olefínicos equivalentes a *H. courbaril*, com o detalhe de uma divisão incipiente do grupo de picos superpostos em δ 139-135 ppm.

No campo das carbonilas os espectros de RMN ^{13}C das resinas de *H. courbaril* apresentam picos de baixa intensidade, o mais evidente centrados em δ 186 e os mais fracos em δ 181 e 173. Nesta região, é notável a diferença entre *H. courbaril* e *H. parvifolia*. Em um dos grupos de resinas de *H. parvifolia* (Figura 6B) os sinais são de muito baixa intensidade, e no outro grupo (Figura 6C) apresentam maior intensidade que nas resinas de *H. courbaril*, principalmente o pico centrado em δ 186.

O conjunto de espectros de *H. courbaril* mostra grande uniformidade de feições, destacando o pico δ 19 como o segundo pico mais intenso do espectro, superando claramente todos os demais, enquanto nas resinas de *H. parvifolia* o pico δ 33 é o segundo mais intenso

isoladamente ou em conjunto com os picos em δ 48 e 19. As resinas de *H. parvifolia* apresentam maior diversidade espectral permitindo a classificação em dois grupos: o primeiro grupo marcado por picos olefínicos de menor intensidade e fraca absorção no campo das carbonilas, sugerindo maior saturação e menor oxidação em relação a *H. courbaril*, e no segundo grupo, as resinas de *H. parvifolia* que apresentam conteúdo de carbonos olefínicos semelhante a *H. courbaril*, associado a um maior conteúdo de carbonilas, sugerindo maior oxidação.

CONCLUSÕES

As peças de resina denominadas jutaicica coletadas na região de Santarém no Estado do Pará, são obtidas principalmente das espécies *Hymenaea courbaril* L. e *H. parvifolia* Huber, em remanescentes da Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas em áreas bem drenadas. O material é coletado principalmente sobre o solo na projeção da copa destas árvores. Quanto ao aspecto, predominam peças de *H. courbaril* transparentes, límpidas e de coloração amarelo claro, enquanto que as peças de resina de *H. parvifolia* são predominantemente leitosas de coloração alaranjada até amarronzada escura.

As curvas termogravimétricas das amostras de resina de *Hymenaea spp.* mostram semelhança e permitem delimitar com boa reprodutibilidade cinco etapas de perda de massa que se correlacionam também com perfis característicos nas curvas de calorimetria iniciadas respectivamente em 70 ± 18 , 153 ± 9 , 306 ± 14 , 392 ± 9 , 450 ± 12 °C e finalizando em 556 ± 47 °C com um resíduo termoestável até o termino do experimento em 700 °C. As resinas das duas fontes botânicas em estudo podem ser diferenciadas pela proporção de perda de massa nas etapas 1, 2 e 3. *H. parvifolia* têm maior perda de massa nas duas primeiras etapas, acumulando 38 a 50 %. Enquanto *H. courbaril* tem a maior perda de massa concentrada na etapa 3 (47-49 %). Inicialmente as curvas de calorimetria sugerem estabilidade das cadeias

poliméricas com predomínio de transformações endotérmicas relacionadas a perdas de compostos voláteis até 250 °C, ponto em que as transformações exotérmicas passam a prevalecer. Observações do processo de pirogenação utilizado na antiga manufatura do verniz copal sugerem que até o final da etapa 2 as transformações térmicas mantêm o polímero terpênico com razoável integridade, tornando-o apenas solúvel em óleo secativo.

A espectroscopia no infravermelho revela uniformidade das resinas *H. courbaril* quanto à posição e intensidade relativa dos picos, enquanto que o conjunto de espectros das resinas de *H. parvifolia* se diferencia dos espectros de *H. courbaril*, mas apresenta maior variabilidade, permitindo a separação em dois grupos de maior homogeneidade de sinais. As resinas de *H. parvifolia* do tipo I apresentam máxima absorção em 2930 cm^{-1} na região dos grupos, e 1460 cm^{-1} na região de ‘fingerprint’, sinalizando maior presença de ligações saturadas, possuindo também um pico exclusivo de intensidade razoável em 1084 cm^{-1} , enquanto que resinas de *H. parvifolia* do tipo II são mais semelhantes a *H. courbaril*, com o pico de maior intensidade em 1698 cm^{-1} na região dos grupos, relacionado à carbonila carboxílica, e pico mais intenso em 1273 cm^{-1} na região de ‘fingerprint’, e banda alargada com perda de resolução em torno de 3400 cm^{-1} , efeito atribuído ao grupo hidroxilo.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear do carbono 13 das resinas do de *H. parvifolia* do tipo I mostram menor intensidade dos picos na região dos núcleos olefínicos em relação às demais resinas, enquanto que as resinas do tipo II aparentam maior semelhança com as resinas de *H. courbaril*, porém com maior intensidade de ressonância de núcleos de carbono carbonílico, corroborando os critérios de agrupamento propostos com base nos espectros na região do infravermelho.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Colonização e Reforma Agrária (INCRA) pela concessão da licença para conclusão do Curso de Mestrado. À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos. À Universidade Federal de Sergipe (UFS) através do Prof. Dr. Cristiano Teles de Menezes, e ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP) através do Doutorando Evandro Ares de Araújo pela obtenção das curvas de análise térmica. À Universidade Estadual de Londrina (UEL) através do Prof. Dr. César Cornélio Andrei pela obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear. Ao Dr. Massao Ionashiro do Instituto de Química da UNESP de Araraquara pela revisão do texto da análise térmica em sua 1ª versão.

BIBLIOGRAFIA CITADA

ABC – Academia Brasileira de Ciências. 2008. *Amazônia: desafio brasileiro do século XXI*. São Paulo. 32p.

Abduriyim, A.; Kimura, H.; Yokoyama, Y.; Nakazono, H.; Wakatsuki, M.; Shimizu, T.; Tansho, M.; Ohki, S. 2009. Characterization of “Green Amber”. *Gemological Institute of America. Gems & Gemology*, 45: 158-177.

American Gum Importers Association Inc. 1936?. *Natural Resin*. New York, 120p.

Anderson, B.; Winans, R.E.; Botto, R.E. 1992. The nature and fate of natural resins in the geosphere - II. Identification, classification and nomenclature of resinates. *Organic Geochemistry*, 18: 829-841.

Azémard, C.; Vieillescazes, C.; Ménager, M. 2014. Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal*, 112: 137–149.

Bridson, D.; Forman, L. (Ed.) *The Herbarium Handbook*. 3a ed. Royal Botanic Gardens, Kew, UK, 334p.

Clement, C.R. 2007. Um pote de ouro no fim do arco-íris? O valor da biodiversidade e do conhecimento tradicional associado, e as mazelas da lei de acesso. Uma visão e proposta a partir da Amazônia. *Amazônia Ciência e Desenvolvimento*, 3: 177-198.

- Clifford, D.J.; Hatcher, P.G. 1995. Structural transformations of polylabdanoid resinites during maturation. *Organic Geochemistry*, 23: 407-418.
- Cunningham, A.; Gay, I.D.; Oehlschlager, A.C.; Langenheim, J.H. 1983. Carbon-13 NMR and IR analyses of structure, aging, and botanical origin of Dominican and Mexican ambers. *Phytochemistry*, 22: 965-968.
- Cunningham, A.; Martin, S.S.; Langenheim, J.H. 1973. Resin Acids from two Amazonian Species of *Hymenaea*. *Phytochemistry*, 12: 633-635.
- Cunningham, A.; Martin, S.S.; Langenheim, J.H. 1974. Labd-13-en-8-ol-15-oic acid in the trunk resin of Amazonian *Hymenaea courbaril*. *Phytochemistry*, 13: 294-295.
- Cunningham, A.; West, P.R.; Hammond, G.S.; Langenheim, J.H. 1977. The existence and photochemical initiation of free radicals in *Hymenaea* trunk resin. *Phytochemistry*, 16: 1442-1443.
- CWRU 2014. Thermal Properties of Polymers. Case Western Reserve University. Cleveland, Ohio, USA (<http://plc.cwr.edu/tutorial/enhanced/files/polymers/therm/therm.htm>). Acesso em 06/10/2014.
- Feist, M; Lamprecht, I; Müller, F. 2007. Thermal investigations of amber and copal. *Thermochimica Acta*, 458: 162-170.
- Ferreira, C.A.C.; Sampaio, P. de T.B. 2000. Jatobá (*Hymenaea courbaril*). In: Clay, J.W.; Sampaio, P.T.B.; Clement, C.R. Biodiversidade amazônica: exemplos e estratégias de utilização. Programa de Desenvolvimento Empresarial e Tecnológico, Manaus, Amazonas. p. 217-225.
- Fougère-Danezan, M.; Herendeen, P.S.; Maumont, S.; Bruneau, A. 2010. Morphological evolution in the variable resin-producing Detarieae (Fabaceae): do morphological characters retain a phylogenetic signal? *Annals of Botany*, 105: 311–325.
- Giolito, I.; Ionashiro, M. 1988. A nomenclatura em análise térmica – Parte II. *Cerâmica*, 34: 163-164.
- Guiliano, M.; Asia, L.; Onoratini, G.; Mille, G. 2007. Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers. *Spectrochimica Acta Part A*, 67: 1407–1411.
- Howes, F.N. 1949. *Gums and Resins*. Chronica Botanica, Company of Waltham, Massachusetts, U.S.A, 188p.
- IBGE 2008. *Mapa de Vegetação do Estado do Pará*. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (<http://mapas.ibge.gov.br/tematicos/vegetação>). Acesso em 02/02/2015.
- Ionashiro, M. 2004. *Fundamentos de Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. Editora Giz. 89p.

Ionashiro, M.; Giolito, I. 1980. Nomenclatura, Padrões e Apresentação dos Resultados em Análise Térmica. *Cerâmica*, 26: 17-24.

Jablonski, P; Golloch, A.;Borchard, W. 1999. DSC-Measurements of amber and resin samples. *Thermochimica Acta* 333: 87-93.

Lambert, J.B.; Santiago-Blay, J.A.; Anderson, K.B. 2008. Chemical Signatures of Fossilized Resins and Recent Plant Exudates. *Angewandte Chemie International Edition*, 47: 9608–9616.

Langenheim, J.H.1996. Biology of Amber-Producing Trees: Focus on Case Studies of Hymenaea and Agathis. In: Anderson, K., et al. (Ed.) *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington DC. p.1-31.

Le Cointe, P. 1934. *Amazônia Brasileira III - Árvores e plantas úteis (indígenas e aclimadas): nomes vernáculos e nomes vulgares, classificação botânica, habitat, principais aplicações e propriedades*. Livraria Clássica, Belém, 536p.

Li, H.; Wang, X.; Zhu, Y.; Ren, Q. 2012. Identification of Amber and the Copal under Heat Pressurized Process. *Advanced Materials Research*, 554-556: 2112-2115.

Martinez-Richa, A.; Vera-Graziano, B.R.; Rivera, C.A.; Joseph-Nathand, P. 2000. A solid-state ¹³C NMR analysis of ambers. *Polymer*, 41: 743–750.

Mayo, D.W.; Miller, F.A.; Hannah, R.W. 2003. *Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 567p.

Nakano, T. & Djerassi, C. 1961. Terpenoids. XLVI. Copalic Acid. *The Journal of Organic Chemistry*, 26: 167-173.

Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.R. 2010. *Introdução à Espectroscopia* (Tradução da 4ª ed. Norte-americana). 1ª ed. Cengage Learning Edições Ltda., São Paulo, SP. 692p.

Ragazzi, E.; Roghi, G.; Giaretta, A.; Gianolla, P. 2003. Classification of amber based on thermal analysis. *Thermochimica Acta*, 404: 43–54.

Rangel, J.L.; Schneider, H.S. 1936. *Copaes do Brasil: resinas de jatobá, trapoca e jutahycica*. Ministério do Trabalho, Indústria e Comércio, Rio de Janeiro, 41p.

Rao, Z.F.; Dong, K.; Yang, X.Y.; Lin, J.C.; Cui, X.Y.; Zhou, R.F.; Deng, Q. 2013. Natural amber, copal resin and colophony investigated by UV-VIS, infrared and Raman spectrum. *Science China-Physics, Mechanics & Astronomy*, 56: 1598-1602.

Rodgers, K.A. e Currie S. 1999. A thermal analytical study of some modern and fossil resin from New Zealand. *Thermochimica Acta*, 326: 143-149.

Solomons, T.W.G.; Fryhle, C.B. 2000. Química Orgânica 1. (Tradução da edição em língua inglesa publicada pela John Wiley & Sons, Inc.). 7ª ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro, RJ. 645p.

Souza, P.P.de; Silva, G.G.; Amaral, L.O.F. 2004. O cotidiano é meio amorfo: transição vítrea, uma abordagem para o ensino médio. *Química Nova na Escola*, 20: 21-25.

Sunseri, T. 2007. The political ecology of the copal trade in the Tanzanian Coastal Hinterland, c. 1820-1905. *The Journal of African History*, 48: 201-220.

4. SÍNTESE INTEGRATIVA

Os produtos florestais não madeireiros da megabiodiversidade nativa contribuem muito pouco para a valorização econômica da produção vegetal amazônica. Produtos úteis no passado caíram em desuso devido a introdução de alternativas que receberam efetiva contribuição do processo Pesquisa & Desenvolvimento e são notadamente oriundos da petroquímica e da biodiversidade exótica.

A resina copal exsudada do tronco em fabáceas arbóreas foi utilizada durante séculos na manufatura de verniz de qualidade, porém completamente substituído em décadas recentes. Jutaicica é a resina exsudada do tronco de árvores do gênero *Hymenaea*, o copal nativo da Amazônia paraense.

Neste estudo verificamos que na primeira metade do século XX a produção extrativista da resina copal no Brasil foi da ordem de 120 t/ ano, decaindo para 30 toneladas em meados da segunda metade do século e completamente abandonada a partir da década de 1990. O estado do Pará foi o principal fornecedor da resina, com participação superior a 80 % da produção nacional, e o principal centro coletor localizado na região de Santarém.

A resina copal é um dos produtos não madeireiros da Floresta Ombrófila Densa das Terras Baixas na região, era coletado na faixa ribeirinha de terra firme no vale do rio Tapajós, Curuá-Una e seus afluentes. O presente estudo confirma a identificação das fontes botânicas como o jatobá (*Hymenaea courbaril* L.) e o jutaí pororoca (*H. parvifolia* Huber). O acúmulo de resina foi encontrado em espécimes na fase reprodutiva com abundância estimada em 5 a 6 árvores/ 100 hectares, equivalente a cerca de 10 % da população madura de *Hymenaea* spp.. As coletas e observações efetuadas indicam um potencial máximo superior a 10 kg/ árvore sem prazo conhecido de reposição.

Os lotes de resina podem ser diferenciados visualmente, o material proveniente de *H. courbaril* é predominantemente transparente e de coloração amarelado clara enquanto que *H. parvifolia* produz resinas frequentemente leitosas e de coloração alaranjada e amarronzada. Termogramas e espectros mostram os padrões de resinas do tipo copal, permitindo distinguir entre as fontes botânicas. A termoanálise sugere menor conteúdo de material polimerizado na resina de *H. parvifolia*. Os espectros no infravermelho e de ressonância magnética nuclear do

carbono 13 no estado sólido mostram maior homogeneidade das resinas de *H. courbaril*, e as diferenciam das resinas de *H. parvifolia* através da intensidade de picos de absorção relacionados a grupos olefínicos e oxigenados.

A importância deste estudo é devido a necessidade de familiarização, compreensão e melhor precisão em abordagens subsequentes dos produtos florestais não madeireiros da Amazônia.

Recomendamos incluir a coleta da informação sobre a disponibilidade do produto nos inventários florestais pré-exploratórios particularmente nas áreas de manejo florestal comunitário voltado a sustentabilidade da manutenção da floresta em pé. E, devido á comprovação da importância das transformações térmicas para utilização da resina copal, e do baixo custo e eficiência da espectroscopia no infravermelho para sua caracterização, sugerimos o emprego de técnicas termoanalíticas e de espectroscopia IR para o apoio básico ao desenvolvimento do recurso copal nativo no oeste do Pará.

ANEXOS

ANEXO A – Instruções aos autores para submissão á revista Acta Amazonica

Como parte do processo de submissão, os autores devem verificar a conformidade da submissão em relação a todos os itens listados a seguir. Submissões que não estejam de acordo com as normas são devolvidas aos autores.

1. O tamanho máximo de um arquivo individual deve ser 2 MB.

2. O manuscrito deve ser acompanhado de uma carta de submissão indicando que: a) os dados contidos no trabalho são originais e precisos; b) que todos os autores participaram do trabalho de forma substancial e estão preparados para assumir responsabilidade pública pelo seu conteúdo; c) a contribuição apresentada à Revista não foi previamente publicada e nem está em processo de publicação, no todo ou em parte em outro veículo de divulgação. A carta de submissão deve ser carregada no sistema da Acta Amazonica como "documento suplementar".

3. Os manuscritos são aceitos em português, espanhol e inglês, mas encorajam-se contribuições em inglês. A veracidade das informações contidas numa submissão é de responsabilidade exclusiva dos autores.

4. A extensão máxima para artigos e revisões é de 30 páginas (ou 7500 palavras, excluindo a folha de rosto), dez páginas (2500 palavras) para Notas Científicas e cinco páginas para outros tipos de contribuições.

5. Os manuscritos formatados conforme as Instruções aos Autores são enviados aos editores associados para pré-avaliação. Neste primeiro julgamento são levados em consideração a relevância científica, a inteligibilidade do manuscrito e o escopo no contexto amazônico. Nesta fase, contribuições fora do escopo da Revista ou de pouca relevância científica são rejeitadas. Manuscritos aprovados na pré-avaliação são enviados para revisores (pelo menos dois), especialistas de instituições diferentes daquelas dos autores, para uma análise mais detalhada.

6. Uma contribuição pode ser considerada para publicação, se tiver recebido pelo menos dois pareceres favoráveis no processo de avaliação. A aprovação dos manuscritos está fundamentada no conteúdo científico e na sua apresentação conforme as Normas da Revista.

7. Os manuscritos que necessitam correções são encaminhados aos autores para revisão. A versão corrigida deve ser encaminhada ao Editor, via sistema da Revista, no prazo de DUAS semanas. Uma carta de encaminhamento deve ser também carregada no sistema da Revista, detalhando as correções efetuadas. Nessa carta, recomendações não incorporadas ao manuscrito devem ser explicadas. Todo o processo de avaliação pode ser acompanhado no endereço, <http://mc04.manuscriptcentral.com/aa-scielo>.

8. Seguir estas instruções para preparar e carregar o manuscrito:
 - a. Folha de rosto (Title page): Esta página deve conter o título, nomes (com último sobrenome em maiúscula), endereços institucionais completos e endereços eletrônicos dos autores. Os nomes das instituições não devem ser abreviados. Usar um asterisco (*) para indicar o autor correspondente.

Carregar este arquivo selecionando a opção: "Title page"

b. Corpo do manuscrito (main document). O corpo do manuscrito deve ser organizado da seguinte forma: Título, Resumo, Palavras-Chave, Introdução, Material e Métodos, Resultados, Discussão, Agradecimentos, Bibliografia Citada, Legendas de figuras e Tabelas. Para submissões em português ou espanhol incluir: título, resumo e palavras-chave em inglês.

Carregar este arquivo como "Main document".

c. Figuras. São limitadas a sete em artigos. Cada figura deve ser carregada em arquivo separado e estar em formato gráfico (JPG ou TIFF). Deve ser em alta qualidade e com resolução de 300 dpi. Para ilustrações em bitmap, utilizar 600 dpi.

Carregar cada um destes arquivos como "Figure".

d. Tabelas. São permitidas até cinco tabelas por artigo. Utilizar espaço simples e a função "tabela" para digitar a tabela. As tabelas podem ser carregadas como arquivos separados OU inseridas no corpo do manuscrito (main document) após as legendas das figuras.

9. As Notas Científicas são redigidas separando os tópicos (i.e. Introdução, Material e Métodos, Resultados, Discussão) em parágrafos, mas sem incluir os títulos das seções. Notas Científicas, como no caso do artigo, também devem conter: Título, Nomes e endereços institucionais e eletrônicos dos autores, Resumo, Palavras-Chave e os tópicos do artigo completo incluindo título em inglês, abstract e keywords. São permitidas até três figuras e duas tabelas. Carregar as diferentes partes do manuscrito como descrito no Item 8.

10. Nomes dos autores e endereço institucional completo, incluindo endereço electrónico DEVEM ser cadastrados no sistema da Revista no ato da submissão.

11. **IMPORTANTE:** Os manuscritos não formatados conforme as Normas da Revista NÃO são aceitos para publicação.

FORMATO E ESTILO

12. Os manuscritos devem ser preparados usando editor de texto (e.g. doc ou docx), utilizando fonte "Times New Roman", tamanho 12 pt, espaçamento duplo, com margens de 3 cm. As páginas e as linhas devem ser numeradas de forma contínua. Para tabelas ver Item 8d.

13. Título. Justificado à esquerda, com a primeira letra maiúscula. O título deve ser conciso evitando-se o uso de nomes científicos.

14. Resumo. Deve conter até 250 palavras (150 palavras no caso de Notas Científicas), deve conter de forma sucinta, o objetivo, a metodologia, os resultados e as conclusões enfatizando aspectos importantes do estudo. O resumo deve ser autossuficiente para a sua compreensão. Os nomes científicos das espécies e demais termos em latim devem ser escritos em itálico. Siglas devem ser evitadas nesta seção; porém, se necessárias, o significado deve ser incluído. Não utilizar referências bibliográficas no resumo. Iniciar o Resumo com uma breve introdução, logo a seguir informar os objetivos de forma clara.

15. Palavras-chave. Devem ser em número de três a cinco. Cada palavra-chave pode conter dois ou mais termos. Porém, não devem ser repetidas palavras utilizadas no título.

16. Introdução. Enfatizar o propósito do trabalho e fornecer, de forma sucinta, o estado do conhecimento sobre o tema em estudo. Especificar claramente os objetivos ou hipóteses a serem testados. Esta seção não deve exceder de 35 linhas. Não incluir resultados ou conclusões e não utilizar subtítulos na Introdução.

17. Material e Métodos. Esta seção deve ser organizada cronologicamente e explicar os procedimentos realizados, de tal modo que outros pesquisadores possam repetir o estudo. O procedimento estatístico utilizado deve ser descrito nesta seção. O tipo de análise estatística aplicada aos dados deve ser descrita. Procedimentos-padrão devem ser apenas referenciados. As unidades de medidas e as suas abreviações devem seguir o Sistema Internacional e, quando necessário, deve constar uma lista com as abreviaturas utilizadas. Equipamento específico utilizado no estudo deve ser descrito (modelo, fabricante, cidade e país de fabricação, entre parênteses). Por exemplo: "A fotossíntese foi determinada usando um sistema portátil de trocas gasosas (Li-6400, Li-Cor, Lincoln, NE, USA)". Material testemunho (amostra para referência futura) deve ser depositado em uma ou mais coleções científicas e informado no manuscrito. NÃO utilizar sub-subtítulos nesta seção. Utilizar negrito, porém não itálico ou letras maiúsculas para os subtítulos.

18. Aspectos éticos e legais. Para estudos que exigem autorizações especiais (e.g. Comitê de Ética/Comissão Nacional de Ética em Pesquisa - CONEP, IBAMA, SISBIO, CNPq, CNTBio, INCRA/FUNAI, EIA/RIMA, outros) informar o número do protocolo e a data de aprovação. É responsabilidade dos autores o cumprimento da legislação específica relacionada a estes aspectos.

19. Resultados. Os resultados devem apresentar os dados obtidos com o mínimo julgamento pessoal. Não repetir no texto toda a informação contida em tabelas e figuras. Algarismos devem estar separados de unidades. Por exemplo, 60 °C e NÃO 60° C, exceto para percentagem (e.g., 5% e NÃO 5 %). Utilizar unidades e símbolos do Sistema Internacional e simbologia exponencial. Por exemplo, cmol kg⁻¹ em vez de meq/100g. Não apresentar a mesma informação (dados) em tabelas e figuras simultaneamente. Não utilizar sub-subtítulos nesta seção.

20. Discussão. A discussão deve ter como alvo os resultados obtidos. Evitar mera especulação. Entretanto, hipóteses bem fundamentadas podem ser incorporadas. Apenas referências relevantes devem ser incluídas. As conclusões devem conter uma interpretação sucinta dos resultados e uma mensagem final que destaque as implicações científicas do trabalho. As conclusões podem ser apresentadas como um tópico separado ou incluídas no final da seção Discussão.

21. Agradecimentos devem ser breves e concisos. Incluir agência(s) de fomento. NÃO abreviar nomes de instituições.

22. Bibliografia Citada. Pelo menos 70% das referências devem ser artigos de periódicos científicos. As referências devem ser preferencialmente dos últimos 10 anos, evitando-se exceder 40 citações. Esta seção deve ser organizada em ordem alfabética e deve incluir apenas citações mencionadas no manuscrito. Para referências com mais de dez autores, relacionar os seis primeiros seguido de et al. Nesta seção, o título do periódico NÃO deve ser abreviado. Observar os exemplos abaixo:

a) Artigos de periódicos:

Walker, I. 2009. Omnivory and resource - sharing in nutrient - deficient Rio Negro waters: Stabilization of biodiversity? *Acta Amazonica*, 39: 617-626.

Alvarenga, L.D.P.; Lisboa, R.C.L. 2009. Contribuição para o conhecimento da taxonomia, ecologia e fitogeografia de briófitas da Amazônia Oriental. *Acta Amazonica*, 39: 495-504.

Artigos de periódicos que não seguem o sistema tradicional de paginação:

Ozanne, C.M.P.; Cabral, C.; Shaw, P.J. 2014. Variation in indigenous forest resource use in Central Guyana. *PLoS ONE*, 9: e102952.

b) Dissertações e teses:

Ribeiro, M.C.L.B. 1983. As migrações dos jaraquis (Pisces: Prochilodontidae) no rio Negro, Amazonas, Brasil. Dissertação de Mestrado, Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia/ Fundação Universidade do Amazonas, Manaus, Amazonas. 192p.

c) Livros:

Steel, R.G.D.; Torrie, J.H. 1980. Principles and procedures of statistics: a biometrical approach. 2da ed. McGraw-Hill, New York, 633p.

d) Capítulos de livros:

Absy, M.L. 1993. Mudanças da vegetação e clima da Amazônia durante o Quaternário. In: Ferreira, E.J.G.; Santos, G.M.; Leão, E.L.M.; Oliveira, L.A. (Ed.). Bases científicas para estratégias de preservação e desenvolvimento da Amazônia. v.2. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Manaus, Amazonas, p.3-10.

e) Citação de fonte eletrônica:

CPTEC, 1999. Climanalise, 14: 1-2 (www.cptec.inpe.br/products/climanalise). Acesso em 19/05/1999.

f) Citações com mais de dez autores:

Tseng, Y.-H.; Kokkotou, E.; Schulz, T.J.; Huang, T.L.; Winnay, J.N.; Taniguchi, C.M.; et al. 2008. New role of bone morphogenetic protein 7 in brown adipogenesis and energy expenditure. *Nature*, 454:1000-1004.

23. Citações de referências no texto. As referências devem seguir ordem cronológica. Para duas ou mais referências do mesmo ano citar conforme a ordem alfabética. Exemplos:

a) Um autor:

Pereira (1995) ou (Pereira 1995).

b) Dois autores:

Oliveira e Souza (2003) ou (Oliveira e Souza 2003).

c) Três ou mais autores:

Rezende et al. (2002) ou (Rezende et al. 2002).

d) Citações de anos diferentes (ordem cronológica):

Silva (1991), Castro (1998) e Alves (2010) ou (Silva 1991; Castro 1998; Alves 2010).

e) Citações no mesmo ano (ordem alfabética):

Ferreira et al. (2001) e Fonseca et al. (2001); ou (Ferreira et al. 2001; Fonseca et al. 2001).

FIGURAS

24. Fotografias, desenhos e gráficos devem ser de alta resolução, em preto e branco com alto contraste, numerados sequencialmente em algarismos arábicos. NÃO usar tonalidades de cinza em gráficos de dispersão (linhas ou símbolos) ou gráficos de barra. Em gráfico de dispersão usar símbolos abertos ou sólidos (círculos, quadrados, triângulos, ou losangos) e linhas em preto (contínuas, pontilhadas ou tracejadas). Para gráfico de barra, usar barras pretas, bordas pretas, barras listradas ou pontilhadas. Na borda da área de plotagem utilizar uma linha contínua e fina, porém NÃO usar uma linha de borda na área do gráfico. Em figuras compostas cada uma das imagens individuais deve ser identificada com uma letra maiúscula posicionada no canto superior direito, dentro da área de plotagem.

25. Evitar legendas desnecessárias na área de plotagem. Nos títulos dos eixos ou na área de plotagem NÃO usar letras muito pequenas (< tamanho 10 pt). Nos eixos usar marcas de escala internas. NÃO usar linhas de grade horizontais ou verticais, exceto em mapas ou ilustrações similares. O significado das siglas utilizadas deve ser descrito na legenda da figura. Cada eixo do gráfico deve ter o seu título e a unidade. Evitar muitas subdivisões nos eixos (cinco a seis seriam suficientes). Em mapas incluir escala e pelo menos um ponto cardeal.

26. As figuras devem ser elaboradas de forma compatível com as dimensões da Revista, ou seja, largura de uma coluna (8 cm) ou de uma página 17 cm e permitir espaço para a legenda. As ilustrações podem ser redimensionadas durante o processo de produção para adequação ao espaço da Revista. Na figura, quando for o caso, a escala deve ser indicada por uma barra (horizontal) e, se necessário, referenciadas na legenda da figura. Por exemplo, barra = 1 mm.

27. Citação de figuras no texto. As figuras devem ser citadas com letra inicial maiúscula, na forma direta ou indireta (entre parêntesis). Por exemplo: Figura 1 ou (Figura 1). Na legenda, a figura deve ser numerada seguida de ponto antes do título. Por exemplo: "Figura 1. Análise...". Definir na legenda o significado de símbolos e siglas usados. Figuras devem ser autoexplicativas.

28. Figuras de outras autorias. Para figuras de outras autorias ou publicadas anteriormente, os autores devem informar explicitamente no manuscrito que a permissão para reprodução foi concedida. Carregar no sistema da Revista (não para revisão), como documento suplementar, o comprovante outorgado pelo detentor dos direitos autorais.

29. Adicionalmente às figuras inseridas no sistema em formato TIFF ou JPG, os gráficos preparados usando Excel ou SigmaPlot podem ser carregados como arquivos suplementares (selecionando a opção Not for review).

30. Ilustrações coloridas. Fotografias e outras ilustrações devem ser preferencialmente em preto e branco. Ilustrações coloridas são aceitas, mas o custo de impressão é por conta dos autores. Sem custo para os autores, podem ser usadas ilustrações em preto e branco na versão impressa e coloridas na versão eletrônica. Nesse caso, isso deve ser informado na legenda da figura. Por exemplo, adicionando a sentença: "Esta figura é colorida na versão eletrônica". Esta última informação é para os leitores da versão impressa.

31. Os autores podem ser convidados a enviar uma fotografia colorida, para ilustrar a capa da Revista. Nesse caso, não há custos para os autores.

TABELAS

32. As tabelas devem ser organizadas e numeradas sequencialmente com algarismos arábicos. A numeração e o título (legenda) devem estar em posição superior à tabela. A tabela pode ter notas de rodapé. O significado das siglas e dos símbolos utilizados na tabela (cabeçalhos, etc.) devem ser descritos no título. Usar linhas horizontais acima e abaixo da tabela e para separar o cabeçalho do corpo da tabela. Não usar linhas verticais.

33. As tabelas devem ser elaboradas em editor de texto (e.g. doc ou docx) e não devem ser inseridas no texto como imagem (e.g. no formato JPG).

34. A citação das tabelas no texto pode ser na forma direta ou indireta (entre parêntesis), por extenso, com a letra inicial maiúscula. Por exemplo: Tabela 1 ou (Tabela 1). Na legenda, a tabela deve ser numerada seguida de ponto antes do título: Por exemplo: "Tabela 1. Análise...". Tabelas devem ser autoexplicativas.

INFORMAÇÕES ADICIONAIS

1. A Acta Amazonica pode efetuar alterações de formatação e correções gramaticais no manuscrito para ajustá-lo ao padrão editorial e linguístico. As provas finais são enviadas aos autores para a verificação. Nesta fase, apenas os erros tipográficos e ortográficos podem ser corrigidos. Nessa etapa, NENHUMA alteração de conteúdo pode ser feita no manuscrito. Se isso for necessário o manuscrito deve retornar ao processo de avaliação.

2. A Acta Amazonica não cobra taxas para publicação. Informações adicionais podem ser obtidas por e-mail acta@inpa.gov.br. Para informações sobre um determinado manuscrito, deve-se fornecer o número de submissão.

SciELO - Scientific Electronic Library Online - scielo@scielo.org

APÊNDICES

APÊNDICE A – Orientação do Plano de Pesquisa

<p><u>Assunto de Pesquisa</u></p> <p><i>(Área de interesse: O que pretende abordar ?)</i></p> <p>Produtos florestais não madeireiros (PFNMs) extrativistas da Amazônia.</p>
<p><u>Tema</u></p> <p><i>(Especificação para tornar o assunto pesquisável: Sobre o que, em que contexto e sob que perspectiva o assunto será pesquisado?)</i></p> <p>Base de conhecimento científica necessária para aproveitamento de PFMNs extrativistas da Amazônia.</p>
<p><u>Problema de Pesquisa</u></p> <p>Como pode ser obtida e caracterizada a resina jutaicaica, na região de Santarém no Estado do Pará?</p>
<p><u>Hipótese</u></p> <p>A resina jutaicaica pode ser obtida pela coleta extrativista no entorno de Santarém, caracterizada e diferenciada quanto a sua fonte de origem.</p>
<p><u>Objetivo Geral</u></p> <p>Examinar a ocorrência e as características da resina jutaicaica obtida no entorno de Santarém.</p>
<p><u>Objetivos Específicos</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Localizar e identificar as principais fontes botânicas, sua abundância e a quantidade do produto que pode ser obtida; 2. Caracterizar e diferenciar a resina obtida de diferentes fontes botânicas através do aspecto macroscópico e por análise instrumental (termoanálise e espectroscopia no infravermelho e de ressonância magnética do ^{13}C).

Referência: Prodanov & Freitas, 2013.