

**A. BORGES DE ALMEIDA**

Engenheiro químico (Chefe dos serviços industriais da J. N. R.)

# RESINA



SEPARATA DA REVISTA «PINHAL E RESINA» N.<sup>OS</sup> 3 E 4

RC  
MNCT  
66  
ALM



Do Ex. Sr.

Prof. Dr. Cidade de Gouveia  
como recordação, oferece

A. Borges de Almeida



AC  
MNCT

66

ALM

# RESINA (I)

por A. BORGES DE ALMEIDA

Eng. químico

(Chefe dos serviços industriais da J. N. R.)

A resina do pinheiro é uma fonte muito importante de matérias-primas orgânicas. Para compreendermos bem o seu valor, sob o ponto de vista químico, convém compará-la com outras matérias-primas orgânicas correntes, por exemplo, com o alcatrão da hulha, com o petróleo, a alizarina, o anil, o caucho, a quinina e a cânfora, que são também de origem vegetal, à excepção do petróleo para o qual pode haver dúvidas.

Se antes procurarmos localizar num mapa do globo terrestre as regiões em que se obtêm, observaremos já não serem estas regiões, num ou noutro caso, as mesmas em que outrora apareciam. Houve deslocamentos, devidos a duas causas: à escolha dum terreno mais fértil ou mais acessível, para a cultura da planta produtora da matéria-prima considerada, e, ao facto da substância orgânica extraída da planta ter sido preparada em condições mais vantajosas a partir de outros compostos, por síntese. Das duas causas a segunda é a que mais nos deve interessar.

Nem todas as matérias-primas de que se dispõe, são suficientemente abundantes e apresentam a particularidade de terem uma estrutura, susceptível de sofrer facilmente alterações, que permita transformá-las vantajosamente noutras mais valiosas. Esta propriedade não é tão vulgar como seria de desejar. Quando aparece, só se torna proveitável à custa de muitos e pesados trabalhos. Encontrou-se em alto grau em determinados componentes do alcatrão da hulha. Começa a descobrir-se nos constituintes do petróleo. Existe nos nossos produtos resinosos.

Para pormos estes factos em evidência, vamos, nesta primeira parte da nossa exposição, ocuparmos-nos do alcatrão da hulha, da alizarina, do anil e

da quinina e a seguir tratar do petróleo, da resina, do caucho e da cânfora.

Teremos então bases para apresentar algumas conclusões.

## ALCATRÃO DA HULHA

Dos produtos da destilação seca da hulha, que se efectua geralmente entre 1.100° e 1.300°, separam-se pelo arrefecimento:

- 1) o gás, empregado principalmente como produtor de energia calorífica;
- 2) um soluto aquoso rico em amoníaco, livre e sob a forma de sais;
- 3) o alcatrão, líquido untuoso, de peso específico 1 a 1,3, de cor preta, devida aos 10 a 30 % de carbono finamente dividido que contém em finíssima suspensão.

Fica como resíduo o coque.

Esta transformação da hulha é feita em larga escala com dois fins: para obter o gás, nas fábricas de gás, e para obter o coque, nas coquearias. O alcatrão, tanto num caso como noutro, forma-se como produto secundário.

A ideia de condensar os vapores de alcatrão (1) que se libertavam no aquecimento a que era antigamente submetida a hulha para eliminar o enxofre, começou a esboçar-se em meados do século XVII. Sòmente no final do século XVIII, com a introdução da iluminação a gás, feita em França por Lebon e na Inglaterra por Murdoch, é que as quantidades de alcatrão se tornaram apreciáveis, servindo para impregnar o coque com que eram aquecidas as retortas. Em 1856 PERKIN, (contava 18 anos de ida-

de) oxidando sulfato de anilina impuro (2), preparado com compostos existentes no alcatrão da hulha, obteve, e no ano seguinte lançou no mercado, o primeiro corante orgânico sintético, a mauveína, muito bem recebida nessa época devido à beleza da sua cor, que ultrapassava a de todos os corantes violetas conhecidos. Desde então as aplicações dos componentes do alcatrão da hulha aumentaram tanto que no último quartel do século XIX, ao ser a iluminação a gás nas cidades substituída pela luz eléctrica, houve o receio de que viesse a faltar alcatrão, mas o aumento constante no consumo do coque metalúrgico fez com que se tornasse cada vez maior a quantidade do alcatrão disponível.

### Composição do alcatrão

Longas, pacientes e persistentes pesquisas permitem-nos admitir hoje a existência de pelo menos 100 compostos diferentes no alcatrão da hulha, uns com propriedades ácidas, outros com propriedades básicas e outros finalmente de carácter indiferente. São relativamente poucos os destinados a aplicações industriais. No último grupo temos os mais valiosos, os hidrocarbonetos aromáticos: benzeno, tolueno, xilenos, naftaleno, fenantreno, antraceno, etc. O mais importante dos compostos de propriedades ácidas é o fenol ordinário que se encontra juntamente com cresóis, xilenóis e naftóis. Os compostos básicos não têm despertado grande interesse, visto da anilina só existirem vestígios no alcatrão, ao lado das bases piridínicas e quinoleicas.

### Separação dos componentes mais importantes

Para retirar desta complexa mistura as substâncias úteis é o alcatrão primeiramente submetido a uma destilação fraccionada de modo a recolherem-se as quatro fracções (3):

I—Óleo leve até 170° .....	aprox. 1 % do alcatrão
II—Óleo médio de 170° a 230° ...	6-10 %
III—Óleo pesado de 230° a 270°...	8-12 %
IV—Óleo de antraceno de 270° a 340° .....	18-25 %
Resíduo: 50-60 % de pez.	

Na separação indicada tomam-se como base as temperaturas de ebulição, mas as destilarias nem sempre adoptam este critério. Também se servem para o fraccionamento das densidades dos destilados ou dos seus volumes. A fracção mais volátil é em geral outra vez fraccionada e os novos destilados, depois de purificados quimicamente, são rectificadas.

Na purificação química retiram-se em primeiro lugar da mistura os compostos com propriedades ácidas, por meio duma solução diluída de hidróxido de sódio, que é depois acidulada com um ácido mineral, a fim de serem postos em liberdade os fenóis. O tratamento seguinte, com ácido sulfúrico diluído,

destina-se a deslocar para a solução aquosa as bases orgânicas, da qual são separadas pela adição de amoníaco (das águas amoniacais), resultando sulfato de amónio como produto secundário. Finalmente uma digestão com 3 % de ácido sulfúrico concentrado, permite eliminar diversas impurezas, tais como, hidrocarbonetos não saturados (hexeno, ciclo-pentadieno), compostos tiofénicos e outros, que deste modo sofrem uma resinificação.

A fracção I assim tratada, geralmente fornece benzeno e tolueno puros e uma mistura de xilenos. O líquido restante, com ponto de ebulição 140°-170°, aplica-se com a designação de benzina da hulha, na limpeza de tecidos e na preparação de vernizes.

Das fracções II e III são separados, pelo arrefecimento, grandes quantidades de naftaleno e, por meios químicos, o fenol ordinário.

No óleo de antraceno (IV), a massa cristalina que se forma a baixa temperatura é constituída por 20 a 30 % de antraceno, por fenantreno, acenafeno, fluoreno e pelos compostos azotados, carbazol e acridina, também empregados na indústria de corantes.

A parte que não cristaliza constitui o «carboli-neum» usado como impregnador de madeiras e como combustível.

Para aumentar a produção de substâncias de elevado ponto de ebulição teve a destilação do alcatrão que ser levada sucessivamente mais longe, por meio do vácuo. Resultou um pez cada vez mais duro, que para escorrer das caldeiras teve de ser previamente amolecido com óleo morto, isto é, com óleo isento dos componentes vitais para a indústria química. O pez, de que pouco se sabe sobre a sua composição, é aproveitado no fabrico de briquetes e também, depois de dissolvido em óleos leves, como verniz preto na protecção de madeiras e de superfícies metálicas.

### Valor destes compostos

Dispõe actualmente a indústria de enormes quantidades de benzeno, de tolueno, de fenol, de naftaleno e de antraceno, como podemos verificar na tabela seguinte, se tivermos presente que a produção anual de alcatrão tanto na América do Norte, como na Alemanha ou na Inglaterra, atinge milhões de toneladas (4).

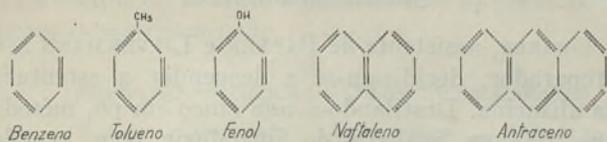
Benzeno e tolueno puros	1-1,5 % do alcatrão
Fenol .....	0,4-0,5 %
Cresóis .....	2-3 %
Naftaleno .....	6-10 %
Antraceno .....	0,25-0,45 %

Para avaliarmos as dificuldades que os investigadores tiveram de vencer, basta dizer que no início o benzeno não era obtido puro do alcatrão da hulha.

FITIG preparava-o descarboxilando ácido benzoico que ia retirar do ácido hipúrico (benzoil-glicocola) existente na urina dos herbívoros!

Nem o benzeno, nem o tolueno, nem o fenol, nem

o naftaleno ou o antraceno, de que damos esquematicamente as fórmulas químicas,



apresentam qualquer propriedade que permita aplicá-los directamente em larga escala. Não têm cor, para poderem ser considerados como corantes, nem cheiro tão agradável que aconselhe a sua aplicação como perfumes, nem são tão inofensivos que possam ser ensaiados como alimentos ou como medicamentos. Porém são constituídos por núcleos benzênicos susceptíveis de serem halogenados, nitrados, sulfonados, oxidados, reduzidos ou condensados com muitos outros compostos, o que permite não só transformá-los, uns nos outros, como também com eles sintetizar inúmeras substâncias. Para servir de exemplo mostraremos como BAEYER e seus colaboradores aproveitaram brilhantemente tais propriedades nas sínteses da alizarina e do anil.

Em dois outros sentidos desenvolvem-se actualmente as investigações relativas aos produtos da destilação seca da hulha: no do aproveitamento químico dos componentes do gás das coquerias e no da

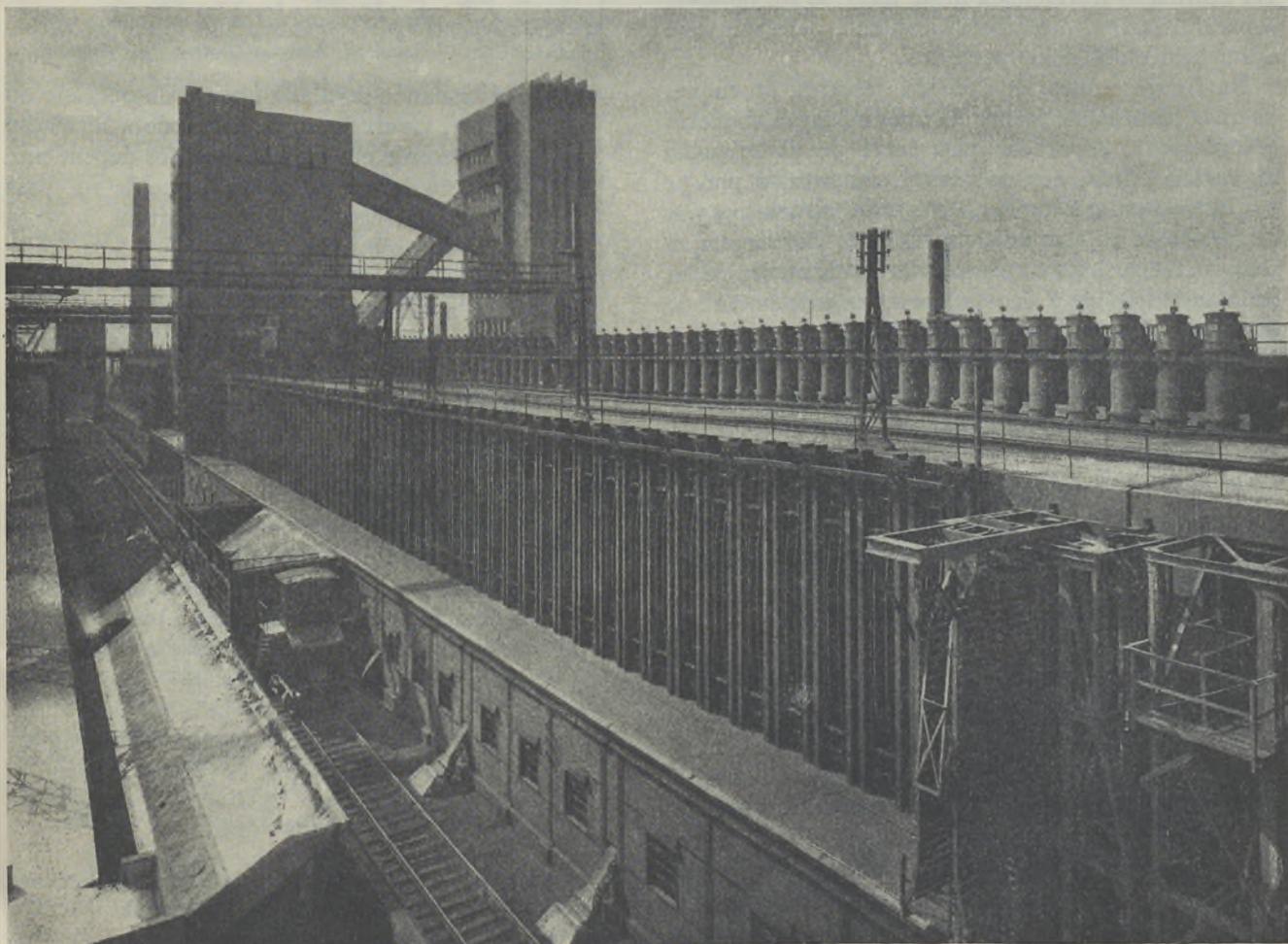
composição do proto-alcatrão. Sobre o assunto algumas palavras.

### Gás das coquerias

O gás das coquerias tem servido para accionar motores e para a produção de energia calorífica. Nestes últimos anos começou a ser explorado metódicamente como manancial de produtos químicos. Cerca de 90 % do total do benzeno produzido na destilação seca da hulha encontra-se no gás, do qual é extraído por meio duma enérgica lavagem feita com a fracção morta do alcatrão, que destila de 200° a 300°. De cada m<sup>3</sup> do gás chegam a ser retirados 40 g de benzeno. A composição do gás, oscila geralmente dentro dos seguintes limites:

Hidrogénio .....	48,6-52,8 %
Metano .....	29 -33,8
Óxido de carbono .....	5,3-11,9
Hidrocarbonetos C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> .....	3,2- 4,6
Anidrido carbónico .....	0,6- 2,4
Azoto .....	1- 5

Nas coquerias um pouco menos de metade (43 %) do gás produzido é consumido no aquecimento dos fornos em que se faz a decomposição da hulha. Uma parte do restante sofre depois em fábricas especiais um fraccionamento até temperaturas extremamente



Batarias de fornos duma coqueria (Nordstern — 1932)

baixas, alcançadas por meio da expansão do gás fortemente comprimido. Assim vão sendo separados os seus constituintes até ficar uma mistura de azoto (p.e. = -195,5°) e hidrogénio (p.e. = -252,5°). Vestígios de óxido de carbono, um dos maiores venenos dos catalizadores, são retirados com azoto líquido que é um bom dissolvente deste óxido. Esta mistura, com mais azoto, fornecido pela liquefação do ar, é transformada a 500° e a 900 atm, por meio de catalizadores, em amoníaco. Numa fábrica, 300.000 m<sup>3</sup> de gás davam diàriamente 60 t de amoníaco.

Não é possível fazer-se uma ideia exacta das diversas substâncias que aparecem num fraccionamento com tão grandes massas de gás. Separam-se compostos que a análise feita com pequenas amostras não chega a revelar.

### Proto-alcatrão

Dissemos ao começar a tratar do alcatrão que a destilação seca da hulha se efectua geralmente a temperaturas entre 1.100° e 1.300°. A temperaturas mais baixas e no vácuo forma-se um alcatrão completamente distinto do anterior. É o alcatrão primitivo ou alcatrão de baixa temperatura ou proto-alcatrão. Em vez dos compostos aromáticos indicados contém substâncias hidro-aromáticas e alifáticas. Na destilação fraccionada deste alcatrão foi possível separar benzina, óleos lubrificantes e parafina, que eram fornecidos pelos petróleos.

Na figura vemos, do lado da descarga do coque, as duas batarias de fornos de uma moderna coqueria (Nordstern), separadas pela torre de distribuição do carvão. Uma, a mais visível, constituída por 54 e a outra por 42 câmaras, de 6 m de altura, 0,45 m de largura e 12,4 m de comprimento. Consomem as duas batarias 2.500 t de carvão diàriamente, para uma produção de 1.800 t de coque, 400.000 m<sup>3</sup> de gás, 16 t de benzeno comercial, 100 t de alcatrão e 32 t de sulfato de amónio. Semelhantes a estas devem existir muitas outras, na Alemanha, na Inglaterra e nos Estados Unidos.

## ALIZARINA

As raízes da *Rubia tinctorum*, garança ou ruiva dos tintureiros, planta herbácea do género das rubiáceas, contém uma substância corante que desde a mais remota antiguidade é empregada na arte de tingir. A arte de tingir com ruiva, planta outrora conhecida pelo nome alizari, veio da Índia, através da Pérsia e do Egipto, para a Itália. No século XVIII a sua cultura na Holanda, na Alsácia e especialmente no Sul da França apresentava-se florescente.

Nas raízes da garança encontra-se o ácido ruberítrico que por hidrólise se desdobra em duas moléculas de glucose e numa dum composto vermelho, a alizarina. No estado puro apresenta-se a alizarina sob a forma de prismas ou de agulhas brilhantes, de cor vermelha, que fundem a 289°, tendo um poder

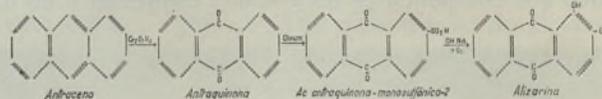
tintorial cerca de 100 vezes maior do que o das raízes.

### Síntese da alizarina

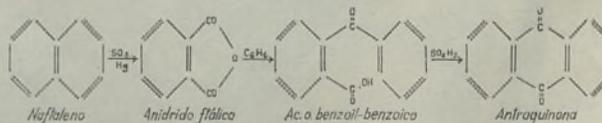
GRAEBE, assistente de BAEYER e LIEBERMANN seu preparador, decidiram-se a desvendar a estrutura da alizarina. Destilando-a com zinco em pó, método que BAEYER acabava de introduzir com grande êxito na química orgânica para relacionar substâncias oxigenadas com os respectivos hidrocarbonetos aromáticos, descobriram com surpresa que o corante era transformado em antraceno e não em naftaleno como se supunha.

Em 1864 oxidando antraceno, depois fazendo actuar bromo sobre a antraquinona formada e finalmente saponificando a dibromo-antraquinona, conseguiram obter a dioxi-1,2-antraquinona, substância idêntica à alizarina extraída da ruiva. Pela primeira vez se sintetizava um corante de origem vegetal. Porém o processo, demasiadamente dispendioso, não permitia que o produto sintético concorresse com o corante natural. Foi pouco a pouco devidamente modificado:

- 1.º — A antraquinona passou a ser sulfonada e o ácido antraquinona-monosulfónico submetido à fusão alcalina para dar alizarina.



- 2.º — Adicionando ao alcali clorato de potássio ou salitre, favoreceram de tal modo a formação do hidroxilo em posição 1, antes dependente da acção do oxigénio do ar, que de 100 partes de antraquinona conseguiram 100-115 partes de alizarina.
- 3.º — O ácido sulfúrico fumante indispensável para a sulfonação, que era preparado por decomposição de sulfato férrico, passou a ser fornecido pela combinação catalítica do anidrido sulfuroso com oxigénio do ar, processo postô em prática por KNIETSCH, de acordo com os estudos de CLEMENS WINKLER.
- 4.º — O antraceno comercial, com 40-50 % de antraceno, extraído do alcatrão da hulha, pôde ser substituído pelo naftaleno, visto este se oxidar, em presença de sulfato de mercúrio e de ácido sulfúrico fumante, para anidrido ftálico, <sup>1</sup> o qual por condensação com o benzeno pode dar antraquinona.



<sup>1</sup> Esta interessante reacção foi descoberta acidentalmente, quando se procedia a estudos na sulfonação do naftaleno. Sucedeu partir-se um termómetro e misturar-se o mercúrio com os reagentes. Começou a destilar uma substância cristalina que verificou-se ser anidrido ftálico.

## Abandono das plantações de garança

Os efeitos do produto sintético sobre as plantações foram desastrosos (5):

PRODUÇÃO SINTÉTICA			COLHEITA DA GARANÇA	
Peso	Preço do kg		Peso das raízes	Preço do kg (Corante extraído)
1870	20 ton.	34 fr. fr.	16.000 ton.	76 fr. fr.
1872	250 »	34 » »	25.000 »	73 » »
1874	625 »	11 » »	23.000 »	49 » »
1876	2.000 »	6 » »	14.750 »	27 » »
1878	4.500 »	3 » »	2.500 »	15 » »
1892	12.500 »	2,10 fr. fr.	—	—

Em 1891 as plantações de ruiva tinham desaparecido. A exploração do produto sintético, sempre crescente, atingia 8.168 t no valor de 12,9 milhões de marcos.

Algumas dezenas de anos antes escrevera JUSTUS LIEBIG (1803-1873): «Acreditamos que amanhã ou depois de amanhã alguém encontre um processo para fazer do alcatrão da hulha o belo corante da garança ou o benéfico quinino ou a morfina.

## ANIL OU ÍNDIGO

Há milhares de anos que na Índia se utiliza um composto azul proveniente de Papilionáceas do género *Indigofera* (*I. tinctoria*, *I. anil*, *I. argentea*) como matéria corante. Os antigos egípcios conheceram-no e deram-no a conhecer aos gregos e aos romanos. Do nome *indicum* deve ter derivado a palavra índigo por que é designado em França, na Inglaterra e na Alemanha. Em 1516 passou a ser transportado do Oriente para a Europa por via marítima, pelos portugueses que o denominavam anil, da palavra indiana nila, azul.

### Obtenção do anil

Nas anileiras existe um glucosido, o indican, que pela acção de ácidos ou de fermentos se decompõe em glucose e indoxilo. O indoxilo, amarelo, em presença do oxigénio do ar transforma-se no corante azul.

As principais plantações de anileiras encontravam-se na Índia (Bengala), em Java e na Guatemala. A Índia Inglesa manteve até 1897 o monopólio com 4/5 da produção mundial. As plantações ocupavam uma área relativamente grande (1):

1891	492.000 ha
1892	468.100 »
1893	536.000 »
1894	621.900 »
1895	690.900 »
1896	635.800 »
1897	641.400 »

No último dos anos indicados a área das plantações de café na Índia limitava-se a 59.600 ha e a das de chá (excluindo as de Ceilão) a 17.170 ha.

Alguns meses depois da sementeira, na época da floração das anileiras, procedia-se ao corte das plantas, para as manter em depósitos, durante 12-15 horas, debaixo de água, a fim de ser extraído todo o indican. Durante este espaço de tempo o glucosido desdobrava-se totalmente pela acção dos fermentos existentes nas folhas. O soluto amarelo intimamente misturado com ar, em recipientes de madeira, por meio de pás agitadas mecânicamente, dava flocos azuis que se iam reunindo no fundo do depósito. Eram a seguir mantidos durante horas em água ebuliente (para não serem alterados por microorganismos e conservarem as suas propriedades tintoriais), depois filtrados, comprimidos e finalmente lenta e cuidadosamente secos ao ar. Assim se obtinha o anil natural na Índia, com cerca de 60 % de corante. De um modo geral o rendimento oscilava de 1,5 a 2 % em relação ao peso da planta considerada seca.

Na refinação, reduziam o anil bruto com glucose em soluto alcalino e insuflando ar, transformavam o anil branco em anil azul. Tinha este tratamento por fim libertá-lo da maior parte dos produtos secundários e impurezas e levar o teor em corante azul a 90-95 %. Conservava algum anil vermelho, anil castanho e cola de anil.

### Aplicação em tinturaria

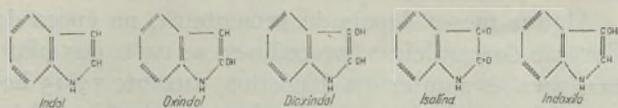
A alizarina, composto com oxidrilos fenólicos, é empregada para tingir algodão, lã e seda, por ter a propriedade de formar sobre a fibra, com sais de alumínio ou de crómio, uma laca vermelha. O anil é de tipo diverso. Insolúvel em água precisa de ser previamente reduzido em meio alcalino para anil branco. A fibra impregnada com este soluto, exposta ao ar, passa de incolor a azul, cor resistente à luz, à lavagem, aos alcalis e aos ácidos. A redução antiga do corante, por processos fermentativos, deu lugar à redução química com hidrosulfito de sódio ou sulfoxilato de aldeído fórmico (rongalite).

### Estrutura do anil

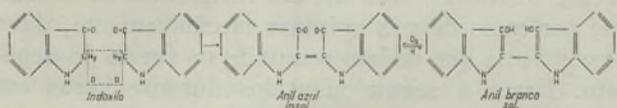
Muitos anos de intenso labor (1865 a 1880) foram precisos a BAEYER para esclarecer a constituição do anil a ponto de podê-lo sintetizar. Da isatina  $C_8H_5O_2N$ , produto de oxidação do corante, conseguiu por redução dois compostos,  $C_8H_7O_2N$  e  $C_8H_7ON$ , que denominou respectivamente dioxindol e oxindol e considerou, assim como o anil, derivados do indol, substância então hipotética, isenta de oxigénio. Esta substância viu depois que se formava na destilação do oxindol com zinco em pó.

A síntese do indol permitiu-lhe estabelecer a res-

pectiva fórmula química, da qual partiu para as do oxindol, dioxindol, isatina e indoxilo,



e, finalmente, (1883) para a do anil azul que derivava por oxidação do indoxilo e também por oxidação do anil branco:

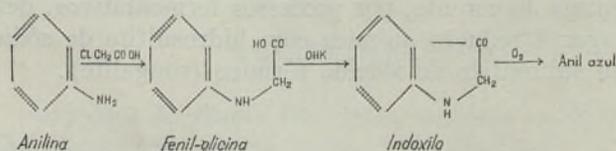


### Sínteses do anil

Não foi dado a BAEYER o colher os frutos do seu grandioso trabalho. Coube a NEUMANN a glória de completar a obra de BAEYER sem que chegasse a ver o fim do seu empreendimento industrial, pois morreu com 43 anos em 1893.

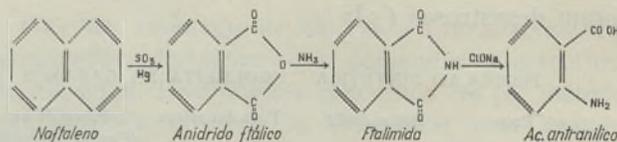
**Sínteses de Baeyer:** Antes de ter estabelecido definitivamente a estrutura do anil, já BAEYER conseguia prepará-lo por diversos processos. Em 1880, quinze anos depois de iniciados os seus estudos sobre a estrutura do corante, apresentou a primeira síntese que consistia em reduzir em meio alcalino, ácido o-nitro-fenil-propiólico. Seguiu-se um segundo processo, simples e elegante, o do aldeído o-nitro-benzóico e da acetona. Devido ao seu elevado preço o «anil artificial de Baeyer» não chegou a ser fabricado em larga escala. Também o tolueno, matéria-prima inicial nos dois processos, não se encontrava em quantidade suficiente, mesmo se fosse canalizado nesse sentido todo o tolueno disponível do alcatrão da hulha.

**Sínteses de Neumann:** Temos duas. Na primeira, a anilina (preparada a partir do benzeno) é transformada com ácido monoclora-acético em fenil-glicina e esta por fusão alcalina em indoxilo:



O rendimento na fusão alcalina mantinha-se baixo (15 %) porque a temperatura a que a mistura tinha de ser aquecida (280°) era tão elevada que uma parte do indoxilo se alterava e também porque a água formada na reacção ia hidrolisar a fenil-glicina (6). Decidira-se NEUMANN pela sua segunda síntese, quando verificou que na fusão da fenil-glicina com amideto de sódio (NH<sub>2</sub>Na), já a 180-200° se libertava amoníaco, em vez de se formar água, atingindo o rendimento 75 %. Para produções maciças de anil havia porém o receio de ser insuficiente o benzeno disponível.

Na segunda síntese escolheu NEUMANN para matéria-prima o naftaleno:



Neste processo o ácido antranílico é tratado do mesmo modo com ácido monoclora-acético e o produto da condensação fundido com alcali. Por descarboxilação do ácido indoxílico forma-se igualmente indoxilo.

A preparação do ácido monoclora-acético, trouxe consigo a indústria do cloro líquido.

Os rendimentos das diferentes reacções são bons, mas o número de manipulações é agora maior que no processo anterior que se tornou de todos o mais económico com o emprego do amideto.

O produto industrial foi denominado «anil puro» por não conter os outros corantes que sempre se encontram no anil natural.

### Declínio das plantações

A luta nos mercados internacionais foi enérgica. Começaram por dizer que não se tratava de anil sintético mas sim de anil natural refinado. Depois tornaram suspeita a sua boa qualidade, alegando que os corantes secundários existentes no produto natural, favoreciam a tonalidade da cor e a solidez do tinto, ideia que teve grande número de partidários, por ser um facto, o não se fixar o anil sintético tão bem sobre a fibra como o natural. Quando se descobriu que a deficiência provinha da falta das colas, que acompanham o corante no anil natural, bastou juntá-las ao composto sintético para que logo desaparecesse a diferença.

O resultado final foi desfavorável para as plantações. Tiveram de sofrer restrições cada vez maiores, apesar do cuidado que houve em valorizá-las, seleccionando as plantas e aumentando os rendimentos (1):

PLANTAÇÕES DE ANILEIRAS NA ÍNDIA		EXPORTAÇÃO DA ÍNDIA	
		ton.	libras
1897	641.400 ha	1896	18.700 3.569.700
1902	320.500 »	1899	13.500 1.980.300
1906	155.300 »	1902	8.900 1.235.000
1911	91.300 »	1905	4.900 556.400
1914	61.900 »	1908	3.300 424.800
1915	47.200 »	1911	1.700 225.000
1916	114.500 »		
1917	306.300 »		

O acréscimo depois de 1915, devido à guerra, foi efémero, podendo considerar-se ultimamente as plantações de anileiras como completamente substituídas por outras culturas.

As vantagens para a Alemanha foram bem sensíveis. Enquanto que em 1896 tinham de ser pagos 14,32 milhões de marcos ao estrangeiro pelo anil, em 1913 não só ficaram satisfeitas as exigências do mercado interno como ainda foi exportado anil no valor aproximado de 53 milhões de marcos (1):

	IMPORTAÇÃO DE ANIL NATURAL			EXPORTAÇÃO DE ANIL SINTÉTICO		
	Ton.	1.000 M	M/kg	Ton.	1.000 M	M/kg
1896	1.973	20.720	10,5	581	6.391	11
1899	1.107	8.309	7,5	1.364	7.845	6
1902	526	3.687	7	5.284	18.462	3,5
1905	197	1.202	6,1	11.165	25.721	2,3
1908	108	882	8,1	15.456	38.655	2,5
1911	70	446	6,3	21.618	41.830	1,9
1913	58	389	6,7	33.353	53.323	1,6

## QUININA

Tornar-se-ia demasiadamente longa a nossa exposição se nos ocupássemos ainda detalhadamente da quinina, alcalóide que é extraído das cascas das quinas e aplicado no combate ao paludismo. O leitor encontrará no livro do PROF. ALOÍSIO FERNANDES COSTA (7) minuciosas informações, sobre a origem das quinas, acerca das principais plantações, incluídas as portuguesas, sobre as razões do monopólio nas Índias Orientais Holandesas e também sobre a extracção e purificação deste alcalóide. Ser-lhe-á recordado, que foi o investigador português BERNARDINO ANTÓNIO GOMES, o primeiro a isolar a cinchonina (1810) e que, com mais um pequeno impulso, teria também isolado a quinina, o alcalóide nobre das quinas.

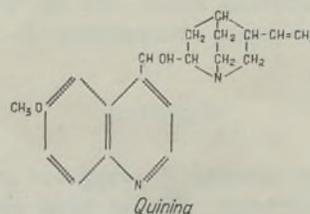
Do referido livro limitar-nos-emos a transcrever esta lenda:

«Caminhava um índio ardente de febre quando depara com uma poça de água; sequioso debruça-se e bebe com avidez. Alquebrado pela fadiga, permanece estendido no solo durante certo tempo até recuperar algum vigor físico. Só depois repara que a água tem um notável sabor amargo. Se de início julgou que as virtudes residiam na água em breve verifica que se deviam atribuir às árvores que rodeiam o charco, algumas caídas em consequência de forte temporal. Foram elas que lhe comunicaram o sabor e propriedades curativas, pelo que os índios passaram a designá-las pelo qualificativo de *árvores da saúde*.»

Pergunta-se: ofereceu a Natureza ao índio o melhor remédio para a cura do seu mal?

Vários séculos decorreram entretanto sem que seja possível afirmar-se categoricamente o contrário.

A fórmula da quinina é conhecida (8):



A sua complicada estrutura não impediu que fosse em 1944 (9) sintetizada pelos dois químicos americanos, WOODWARD e BOERING, a partir da 7-hidroxi-isoquinoleína e do quininato de etilo. A preparação industrial deste último, com fenol ordinário, tem ocupado a atenção de químicos alemães, ingleses e americanos.

A vida das plantações de quinas começa a estar dependente do preço da substância sintética.

Entretanto vão aparecendo no mercado vários substitutos, também sintéticos, Atebrina, Plasmoquina, Cloroquina e o mais novo de todos a Paludrina inglesa, sem que se dispense por completo o emprego da quinina, que continua a aplicar-se sob a forma de sais, com o nome de quinino.

Como ficou dito, no próximo número ocupar-nos-emos do petróleo, da resina, do caucho e da cânfora, para podermos tirar então algumas conclusões que talvez interessem os portugueses.

## OBRAS CONSULTADAS

- (1) Enzyklopädie der technischen Chemie von Fritz Ullmann.
- (2) Vorlesungen über die Geschichte der Chemie von Richard Meyer.
- (3) Tratado de Química Organica por el Dr. Pablo Karrer.
- (4) Lehrbuch der organischen Chemie von Victor Meyer und Paul Jacobson.
- (5) Cours de Chimie Industrielle par G. Dupont.
- (6) Precis de Technologie et de Chimie Industrielle par Pierre Carré.
- (7) O problema das quinas — Biblioteca Cosmos n.º 73 — pelo Prof. Aloisio Fernandes Costa.
- (8) Química General por el Dr. Enrique Calvet.
- (9) Farmacoterapia actual I n.º 5 Nov. 1944.

# RESINA (2)

Os exemplos apresentados na primeira parte deste nosso artigo (publicada no N.º 3 de *Pinhal e Resina*), devem ter sido suficientes para dar uma ideia, ainda que imprecisa, da enorme importância que adquiriram alguns dos constituintes do alcatrão da hulha, graças aos esforços intensos, coordenados e persistentes de várias gerações de investigadores. Nesta segunda parte, referir-nos-emos às tentativas feitas para valorizar o petróleo sob o ponto de vista químico e ao valor da nossa resina, que debaixo de todos os pontos de vista é uma verdadeira riqueza.

## PETRÓLEO

Este óleo que escorre das fendas das pedras, donde o seu nome, foi citado por Erodoto (450 anos A.C.) como existindo na região da Babilónia. Plínio (23-79) e Plutarco (50-125) também a ele se referem nos seus escritos.

Os gases da região petrolífera de Bakú, emanados do solo, foram desde remotas épocas aproveitados para manterem fogos considerados sagrados. Na América do Norte (1) os índios atribuíam ao óleo que brotava à superfície da terra propriedades milagrosas, aplicando-o no tratamento das mais variadas doenças, crença que os brancos aceitaram, contribuindo para o aumento do consumo. Lembrou-se então Drake de ir procurá-lo, por perfurações, ao seio da terra, ideia tão frutífera que em 1859 obrigou a procurar novas aplicações para o óleo extraído. Apresentada a questão ao químico Silliman, chegou este à conclusão, após os necessários ensaios laboratoriais, de que a fracção de 100° a 300° devia ser aplicada na iluminação, problema para o qual nessa época se procurava uma solução. Passou o petróleo

a ser refinado. Retirada a fracção indicada, o resto, tudo que destilava antes de 100° e o resíduo da destilação, ou seja quase metade, era simplesmente deitado fora. Primeiro foram aproveitados os resíduos, depois, em 1870, começou a fracção mais volátil a ser utilizada como combustível. O aparecimento dos automóveis trouxe consigo o integral aproveitamento do petróleo e um aumento tão inesperado no consumo da gasolina que a escassez em 1910 teve de ser compensada com novas fontes deste combustível.

## Distribuição geográfica

Encontra-se o petróleo em bolsas, em estratos da época terciária ou secundária. Na Europa é extraído principalmente no Cáucaso, na Rumania e na Galícia. Na Ásia existem abundantes jazigos no Iraque, no Irão, na Arábia, nas Índias Holandesas, na Índia Inglesa, no Japão, na Sibéria e na China. Na América do Norte encontra-se nos Estados Unidos, no México e no Canadá. Na América do Sul aparece no Perú, na Venezuela, na Colombia, no Equador, na Argentina e, segundo recentes notícias, no Brasil.

Temos petróleo em Timor e em Angola.

## Origem

As hipóteses, cósmica e vulcânica, não se fundamentam em bases científicas para poderem ser aceitas. (2).

Segundo uma teoria mais recente de MENDELEJEFF, ter-se-ia formado a matéria-prima de que nos ocupamos, pela acção da água sobre carbonetos de metais pesados, de ferro por exemplo, no interior da Terra. Conquanto o acetileno, produto da decom-

posição dos carbonetos, nela não se encontre, é possível com este gás, conforme SABATIER e SENDE-RENS mostraram, pela acção do hidrogénio e do níquel finamente dividido, preparar cataliticamente líquidos semelhantes ao petróleo. MOISSAN decompondo carboneto de urânio e outros carbonetos metálicos chegou a resultados semelhantes.

Desfavorável à hipótese de Mendelejeff, apresenta-se:

- a) — ser difícil explicar a acção da água ou melhor do vapor de água, sobre carbonetos, formados na parte ígnea da Terra;
- b) — não se ter observado a presença de petróleo ou dos gases respectivos, em águas termais, de origem profunda;
- c) — nunca haver sido encontrado petróleo nas camadas mais antigas do globo terrestre, mas sim nas que contêm fósseis;
- d) — serem muitos petróleos ópticamente activos.

Posta de lado por estas razões a origem inorgânica, tomou vulto a orgânica, que após diversas evoluções é hoje correntemente aceita, admitindo-se ter-se formado petróleo a temperaturas não muito elevadas, no decorrer de milhares de anos, por decomposição, sob fortes pressões, de organismos animais ou vegetais inferiores, que em épocas remotas constituíram o plancton das águas salgadas, juntamente com seres de organização superior. Devem ter tomado parte nessa lenta e longa decomposição, as substâncias albuminóides, os hidratos de carbono e sobretudo as substâncias gordas, desses seres. Das últimas teriam resultado em primeiro lugar, ácidos gordos e glicerina, que pela acção do hidrogénio igualmente libertado, originaram hidrocarbonetos relativamente simples, os quais numa segunda fase se transformaram parcialmente em moléculas mais complexas. As condições diversas de temperatura, de pressão e de duração nas transformações, foram a causa da formação das diferentes espécies de produtos.

A favor da teoria indicada, temos:

- a) — a água salgada sob as camadas de petróleo;
- b) — a existência de compostos azotados e sulfurados;
- c) — a actividade óptica, atribuída por NEUBERG à decomposição dos ácidos aminados e que MARCUSSON, na mesma época, em 1907, fazia depender da colessterina animal levógira, embora geralmente os petróleos sejam dextrógiros;
- d) — os trabalhos de ENGLER, que provaram ser possível pelo aquecimento de gorduras animais ou vegetais, sob pressão, formarem-se produtos análogos aos da matéria-prima considerada;
- e) — a descoberta feita por A. TREIBS (3), em 29 espécies de petróleo, de algumas etio-porfirinas derivadas da clorofila e de outras

provenientes da hemina, o que prova terem contribuído para a formação, tanto vegetais possuidores de clorofila, como animais com hemoglobina e serve de argumento para se afirmar não ter havido durante toda a transformação, nem destilações, visto estas etio-porfirinas não serem destiláveis, nem elevação de temperatura acima de 250°.

### Extracção

Nas bolsas, em geral, a camada de óleo assenta sobre outra de água salgada, suportando as duas a pressão dos gases libertados. Conforme o ponto em a broca entra numa destas cavidades naturais, podem aflorar à superfície do terreno gases, petróleo ou água salgada. A pressão algumas vezes obriga o líquido a subir no ar a 50 ou 60 metros de altura. Quando insuficiente, tem o óleo de ser retirado por meio de bombas.

Na América do Norte as profundidades máximas atingidas nas perfurações aumentam de ano para ano: 853 m em 1900; 2.231 m em 1924; 3.897 m em 1935 e 4.953 m em 1945.

Para a perfuração dum poço deve contar-se com uma despesa de 500.000\$00 a 12.500.000\$00, consoante a profundidade e a natureza do terreno. A construção de uma refinaria orça por 50.000\$00 para cada m<sup>3</sup> de petróleo da capacidade de laboração diária (4).

### Produção

A produção mundial cresce continuamente, devido à abertura de mais poços nas antigas regiões petrolíferas e a novas perfurações em outras regiões.

### PRODUÇÃO MUNDIAL (4)

(EM MILHARES DE TONELADAS)

1857 — 0,275		1920 — 96.600
1860 — 66,7	1890 — 10.200	1930 — 196.500
1870 — 786	1900 — 19.800	1940 — 294.000
1880 — 4.100	1910 — 44.900	1945 — 357.000

Contribuição dos principais produtores em milhares de toneladas (4 e 5):

	1903	1938	1944
Estados Unidos .....	13.160	164.102	226.723
Venezuela .....	—	28.059	38.340
U. R. S. S. ....	9.902	29.700	23.000
Irão .....	—	10.359	13.407
México .....	—	5.460	5.500
Iraque .....	—	4.364	4.271
Rumania .....	381	6.610	3.530
Argentina .....	—	2.450	3.470
Outros .....	2.193	23.037	23.051
Total .....	25.636	274.141	341.292

A Argentina ocupa o 8.º lugar (entre 24 países produtores).

O petróleo bruto, decantada a areia que quase sempre arrasta, apresenta-se como um líquido de cor variável, que pode ir do amarelo ao preto, de cheiro, umas vezes etéreo e agradável, outras vezes alíáceo e repugnante. O seu peso específico oscila entre 0,75 e 0,94. Não é miscível com a água.

As percentagens dos elementos que entram na composição das diferentes espécies, dadas pela análise elementar,

83 a 86 %	de carbono
11 a 13 "	de hidrogénio
0,01 a 3 "	de oxigénio
0 a 3 "	de enxofre
0 a 1 "	de azoto

mostram serem constituídas por hidrocarbonetos, misturados com pequenas quantidades de compostos oxigenados, sulfurados e azotados.

Os do Texas apresentam 1 % de azoto e percentagens de enxofre, dissolvido ou combinado, às vezes de 3 %. Nos da Califórnia chegam a encontrar-se 20 % de bases piridínicas. Outros não contêm nem azoto nem enxofre.

Os hidrocarbonetos pertencem às várias séries de fórmula geral (2):

1) —  $C_n H_{2n+2}$  (forménica)

O componente mais simples, o metano, é o principal constituinte (até 99,2 %) do gás que se liberta. São citados, como tendo sido isolados, compostos desde  $CH_4$  a  $C_{12}H_{26}$  e das parafinas comerciais, os componentes sólidos,  $C_{24}H_{50}$ ,  $C_{31}H_{64}$ ,  $C_{32}H_{66}$ ,  $C_{34}H_{70}$  e  $C_{35}H_{72}$ , além de outros.

São desta natureza, isto é, saturados, os hidrocarbonetos predominantes no petróleo americano da Pensilvânia.

2) —  $C_n H_{2n}$

Há a considerar os etilénicos, com uma dupla ligação e os polimetilénicos ou nafténicos, com um ciclo ou anel.

a) — Os etilénicos não se encontram nas fracções de baixo ponto de ebulição. Aparecem nas mais elevadas, talvez devido à decomposição de hidrocarbonetos saturados.

b) — Nos nafténicos o anel é constituído por 5 ou 6 átomos de carbono. Estes hidrocarbonetos entram numa percentagem de 80 % nos petróleos do Cáucaso, que costumam ser ricos em derivados do ciclo-pentano e do ciclo-hexano. Considera-se deste grupo o petróleo argentino.

3) —  $C_n H_{2n-2}$

São produtos do cracking, os compostos da série acetilénica e as diolefinas (butadieno). Outros têm estrutura bicíclica e ciclo-olefínica.

4) —  $C_n H_{2n-4}$

Com três duplas ligações ou com um anel e duas ligações etilénicas receberam o nome genérico de terpénicos. Ainda há a considerar neste grupo o ciclo-pentadieno e seus derivados, além dos hidrocarbonetos com 3 anéis distintos.

5) —  $C_n H_{2n-6}$

Encontram-se hidrocarbonetos benzénicos, tais como benzeno, tolueno, cimeno, o, m e p-xilenos, etil-benzeno, em quase todos os petróleos, embora dalguns destes componentes só vestígios. Em quantidades notáveis existem hidrocarbonetos aromáticos nos provenientes das Índias Holandesas.

6) —  $C_n H_{2n-8}$ ,  $C_n H_{2n-10}$ , etc.

Fazem parte das fracções menos voláteis. Admite-se a existência de naftaleno, de fenantreno, pireno, criseno, reteno e de vários outros hidrocarbonetos aromáticos de estrutura complexa, com cadeias saturadas e não saturadas, unidas a anéis aromáticos e nafténicos.

A existência da maior parte dos compostos apontados é admitida sem que tivessem sido isolados e muito menos determinada a respectiva estrutura.

*Ação dos reagentes*

Vimos que os componentes aromáticos mais importantes do alcatrão da hulha podiam ser obtidos com elevado grau de pureza e transformados por halogenação, nitração, sulfonação, oxidação, etc., em variadíssimas outras substâncias. Nos petróleos, dos constituintes dos três principais tipos, forménico, nafténico e aromático, os da série forménica e os naftenos, são à temperatura ordinária resistentes à acção dos reagentes usuais. Em todo o caso esta estabilidade é função da concentração do reagente, da temperatura e da estrutura do composto considerado.

Dos halogénios, cloro, bromo e iodo, o primeiro reage porém, em determinadas condições, com hidrocarbonetos saturados, transformando-os por substituição em derivados clorados, embora os três halogénios facilmente sejam adicionados aos compostos não saturados.

Da acção do ácido sulfúrico podem resultar ácidos sulfónicos, solúveis em água (com os hidrocarbonetos aromáticos), polimerizações e formação de sulfatos de alquilos (com os não saturados), ou oxidações diversas.

O ácido azótico além de derivados nitrados (ao actuar sobre hidrocarbonetos aromáticos), pode dar origem a ácidos gordos, ao oxidar hidrocarbonetos não saturados ou naftenos.

É muito difícil encontrar métodos para separar dos petróleos substâncias puras, a não ser para as mais simples, metano, etano, etileno, propano, propileno, butano, butileno, isobutano e isobutileno. Recorrendo aos métodos físicos e aos químicos, quase sempre só se separam grupos de componentes. Por meio de lavagens com solutos alcalinos diluídos, eliminam-se os constituintes com propriedades ácidas; com soluções diluídas de ácidos minerais (clorídrico ou sulfúrico) os componentes básicos.

Submetido o líquido assim purificado à destilação fraccionada (à pressão ordinária, a pressão reduzida, no vácuo) ou ao arrastamento por meio de vapor de água, recolhem-se sempre fracções complexas. Nos laboratórios é possível retirar duma dada fracção, hidrocarbonetos não saturados, saturando-a com bromo, isolando por fraccionamento os derivados bromados, de ponto de ebulição mais elevado, e regenerando a dupla ligação com zinco em pó.

Também com ácido sulfúrico se separam os hidrocarbonetos não saturados, juntamente com os aromáticos e os hidro-aromáticos, dos hidrocarbonetos saturados, dos naftenos e dos polinaftenos.

Com ácido azótico, têm sido isolados para a caracterização, derivados mono- di- ou tri-nitrados de hidrocarbonetos aromáticos.

Tem-se recorrido igualmente à dissolução parcial em diferentes dissolventes, por exemplo, em álcool etílico e em misturas de dissolventes, álcool e clorofórmio, ou à precipitação fraccionada da solução em álcool amílico ou em tetracloreto de carbono, com um precipitante que nos dois casos citados pode ser o álcool etílico.

Mas todos estes processos, quer físicos quer químicos, não conduzem a uma substância pura. Por haver de cada série de hidrocarbonetos (no petróleo há várias) inúmeras substâncias, as complicações tornam-se tanto maiores quanto maior é o intervalo dentro do qual a fracção separada destila e mais elevadas as temperaturas de destilação.

Tomemos para exemplo a série forménica. Em  $C_1$  temos o metano, em  $C_2$  o etano, em  $C_3$  o propano, em  $C_4$  o butano e o metil-propano, em  $C_5$  os três isómeros, pentano, metil-butano e dimetilpropano. A seguir o número de isómeros sobe rapidamente. Em  $C_6$  há 5 isómeros, em  $C_7$  temos 9, em  $C_8$  18,  $C_9$  35, em  $C_{10}$  72, em  $C_{11}$  159, para  $C_{12}$  355, para  $C_{13}$  802, para  $C_{14}$  1855, etc., sem tomarmos em consideração a actividade óptica. Na série etilénica além das variações nas cadeias, há a acrescentar os isómeros resultantes das diferentes posições da dupla ligação.

Por este motivo, numa fracção recolhida a temperatura quase constante, encontram-se geralmente vários isómeros duma dada série ou misturas de isómeros de séries diferentes com variável número de átomos de carbono e isto com tanta mais probabilidade quanto mais elevado o ponto de ebulição.

A primeira destilação do petróleo bruto destina-se a desdobrá-lo nas três fracções:

- I — Benzina bruta : até 150°
- II — Petróleo iluminante : de 150° a 300°
- III — Resíduo

Os hidrocarbonetos gasosos libertados durante a destilação, não condensáveis pelo arrefecimento, servem de combustível.

No quadro seguinte indicamos as percentagens das três fracções em diferentes petróleos (5):

Petróleos	Peso específico	I	II	III
Pensilvânia	0.79 - 0.82 %	10 - 20 %	55 - 75 %	10 - 20 %
Cáucaso...	0.85 - 0.90 "	até 5 "	25 30 "	60 - 65 "
Gália...	0.82 - 0.90 "	5 - 20 "	35 - 40 "	30 - 55 "
Ohio.....	0.80 - 0.89 "	10 - 20 "	30 - 40 "	35 - 50 "

Estas fracções sofrem depois novos fraccionamentos.

Da I derivam (6):

- 1) — Cimogénio : até 18° (gases)
- 2) — Rigoleno : 18° a 37°
- 3) — Canadol ou óleo de Sherwood : 37° a 50°
- 4) — Eter de petróleo : 50° a 60°
- 5) — Gasolina : 60° a 80°
- 6) — Ligroina : 80° a 120°
- 7) — Petrolina : 120° a 150°
- 8) — Resíduo, que é adicionado a II

Dos gases, o butano (p.e. = 1°) é entre nós aplicado com a designação de «Gas Cidla», em fogões.

O éter de petróleo de peso específico 0,660 a 0,670 é constituído essencialmente por hidrocarbonetos em  $C_5$  e em  $C_6$ . Na gasolina os constituintes, com 6 e 7 átomos de carbono, são, nos petróleos americanos, o hexano, o heptano e respectivos isómeros, nos petróleos do Cáucaso, o metil-ciclo-pentano, o ciclo-hexano, os dimetil-pentanos e o metil-ciclo-hexano.

Servem estas fracções de dissolventes para óleos, gorduras ou resinas (cimogénio e rigoleno), de combustível em motores de explosão (gasolina) e para limpeza de tecidos (petrolina).

A fracção II, por conter diversos produtos de cheiro desagradável e ter cor amarela, antes de aplicada na iluminação, sofre uma purificação com 1 a 3 % de ácido sulfúrico, concentrado ou fumante, sendo a seguir lavada com água, com solutos alcalinos diluídos, outra vez com água, para finalmente ser fraccionada. Havendo enxofre é este retirado, por passagem dos vapores do destilado sobre uma mistura de óxidos, de cobre, de chumbo e de ferro.

Fazem parte do petróleo para iluminação, hidrocarbonetos desde  $C_9$  a  $C_{15}$ . Distinguem-se três qualidades a de 1.ª, recolhida de 150° a 200°, a de 2.ª, de 200° a 250° e a de 3.ª, de 250 a 300°. Segundo cál-

culos feitos, o consumo mundial de óleo iluminante distribuía-se em 1910, como a seguir indicamos (2):

	Habitantes	Consumo	Kg/hab.
Europa .....	446 milhões	3.914.000	8,78
Ásia .....	956 "	1.971.000	2,06
África .....	138 "	197.000	1,42
América .....	175 "	3.117.000	17,41
Austrália .....	7,5 "	80.000	10,66
		9.279.000 (20 %)	

Em 1938 para uma produção mundial de 271 milhões de toneladas de petróleo o consumo do petróleo iluminante desceu a 7 % ou se quisermos subiu para 19 milhões de toneladas.

O resíduo III, denominado mazute, umas vezes é injectado com ar nas fornalhas para servir de combustível, outras é fraccionado e dele aplicado o gásóleo em motores Diesel, ou sofre o cracking (palavra inglesa que significa rotura violenta) para fornecer petróleo iluminante e gasolina, conforme as necessidades e a sua natureza. Quando purificado quimicamente, do modo indicado para a fracção II, destina-se à preparação de óleos lubrificantes, de vaselina e de parafina. A vantagem da vaselina sobre as gorduras animais ou vegetais está, em não secar e em não rançar, visto não conter ácidos.

O último produto da destilação é, conforme a qualidade do petróleo, o coque ou o asfalto de larga aplicação na pavimentação das estradas.

#### Gasolina artificial

A partir de 1909 o preço da gasolina, devido à procura, subiu a tal ponto (2),

#### PREÇO DA GASOLINA

(MARCOS/100 KG.)

1909 Janeiro .....	25,00
1910 Janeiro .....	27,00
1911 Novembro .....	28,50
1912 Fevereiro .....	39,00
1912 Novembro .....	43,00
1913 Dezembro .....	45,00
1914 Janeiro .....	46,50

que tornou-se urgente preparar mais gasolina do que a fornecida pelo simples fraccionamento. De dois modos foi alcançado tal fim, pelo cracking e pela liquefacção do carvão.

#### Cracking

Em 1910 era conhecido o facto de provocar a destilação destrutiva (cracking) a decomposição de hidrocarbonetos de peso molecular elevado, com formação de compostos voláteis. Durante os anos 1913-1917, os Estados Unidos conseguiram aumentar em 25 milhões de hectolitros os produtos volá-

teis, destilando à pressão de 5 atmosferas, a fracção recolhida de 200° a 350°.

Prestam-se melhor para o cracking, os hidrocarbonetos de cadeia aberta do que os cíclicos. Geralmente um hidrocarboneto de cadeia linear saturado, dá no cracking dois hidrocarbonetos mais simples, um saturado, outro etilénico, pela rotura da cadeia num ponto dependente das condições em que é operada a transformação. Os naftenos de anel hexagonal sofrem uma desidrogenação, transformando-se em compostos benzénicos.

Na tabela que segue, vê-se o aumento contínuo na percentagem da gasolina produzida pelos Estados Unidos, ao lado do decréscimo na do petróleo iluminante, derivados em parte do cracking (4):

	Gasolina	Petróleo iluminante	Lubrificantes	Restante
1880	10,3 %	75,2 %	2,1 %	-
1899	12,9 "	57,6 "	9,1 "	14,0 %
1914	18,2 "	24,1 "	6,6 "	46,5 "
1920	26,1 "	12,7 "	5,7 "	48,6 "
1930	42,0 "	5,3 "	3,7 "	40,2 "
1938	44,2 "	5,5 "	2,6 "	36,3 "
1945	46,5 "	4,7 "	2,8 "	39,1 "

Por ter interesse apresentamos uma análise dos gases produzidos no cracking, em percentagens moleculares:

CH <sub>4</sub>	-	58
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-	7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-	13
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-	11
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	}	5
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		

#### Liquefacção do carvão

Gigantescos têm sido os esforços dispendidos para transformar o carvão em produtos análogos aos do petróleo. O problema é interessante para dele nos ocuparmos.

No Congresso Geológico Internacional, reunido em 1913 no Canadá, foram avaliados os jazigos de carvão, até uma profundidade de 1.800 m, em 7.307.553 milhões de toneladas, assim repartidas (1):

Europa: Alemanha...	5,7 %	Ásia: China .....	13,5 %
Inglaterra...	2,6 "	Sibéria .....	2,3 "
Rússia .....	0,8 "	Índia .....	1,2 "
Austria .....	0,8 "	Restantes ...	0,3 "
França .....	0,2 "		
Bélgica .....	0,2 "		17,3 %
Restantes ...	0,3 "	África .....	0,8 %
	10,6 %		

América: Estados Unidos .....	51,8 %
Canadá .....	16,4 "
Restantes .....	0,7 "
	68,9 %
Austrália .....	2,4 %

Para os três principais produtores damos as produções em milhões de toneladas (1):

Períodos	Estados Unidos	Inglaterra	Alemanha
1900-1904	288,2	226,8	112,5
1905-1909	400,5	256,0	139,8
1910-1914	519,2	269,9	168,3

Admitindo que as produções anuais, inglesa e alemã estacionassem em 400 milhões de toneladas e a americana num bilião, concluiu-se que as reservas de carvão chegariam na Inglaterra para 450 anos, na Alemanha para 1.000 anos e nos Estados Unidos para 4.000 anos.

Quanto ao petróleo houve sempre a impressão de serem os horizontes bem mais sombrios, conquanto seja muito difícil avaliarem-se as quantidades de futuro disponíveis, pois há regiões em Java, na China, no Japão, etc., que estão longe de produzirem o máximo e deve certamente haver mais jazigos, além dos explorados, em muitos outros pontos do globo, possivelmente cobertos pelos gelos ou pelas águas dos mares. Apesar desta incerteza, admitiu-se em 1921 que, no caso da produção americana se conservar estacionária (o que não sucedeu), em 1953 deveriam estar esgotadas as respectivas reservas de petróleo. Cálculos mais optimistas, avaliam as reservas mundiais dos poços em 9,5 biliões de m<sup>3</sup>, pertencendo 4 biliões de m<sup>3</sup> aos Estados Unidos, conforme estatística americana de 1945 (4). Tere-mos combustível líquido natural até 1975, provavelmente.

O petróleo por ser líquido é mais manipulável do que o carvão. Não apresenta humidade nem cinzas, o que com os 13 % de hidrogénio que possui, eleva o seu poder calorífico acima do dos melhores carvões.

#### PODERES CALORÍFICOS

Carbono puro.....	8.080 Cal.
Hidrogénio (água como vapor)	28.800
Hulha.....	7.600 a 7.900
Antracite.....	8.600
Coque.....	7.000
Petróleo.....	10.000 a 10.300

Com o fim de poupar petróleo, propunha VAN HISE, que não fosse aplicado na iluminação, para o que havia a luz eléctrica, nem como combustível, visto haver carvão em abundância. Para pequenos motores aconselhava o emprego do álcool.

Não é porém de admirar que as aplicações continuem aumentando sempre, quando a aviação recebe constantemente novos impulsos e a adaptação dos motores aos óleos pesados progride.

Forçados pelas necessidades, os possuidores de carvão, sem petróleo, procuram por todos os meios substituir este, por produtos com características semelhantes.

Do proto-alcatrão tiraram benzina, óleos lubrificantes e parafinas. Por extracção da hulha com anidrido sulfuroso líquido, conseguiram 0,5 % dum óleo mineral amarelo. Aquecendo naftaleno e cloreto de alumínio, prepararam óleos análogos aos dos petróleos.

Resultados muito úteis, durante a última guerra, deram os processos de BERGIUS e de FRANZ FISHER (3). No primeiro processo, no de BERGIUS, a hulha ou a linhita, finamente divididas e em suspensão em óleo pesado, aquecidas em presença de catalisadores a 450°, com hidrogénio à pressão de 150-200 atm., transformam-se em líquidos com as características da gasolina. O carbono é neste processo hidrogenado.

No processo de FRANZ FISHER a liquefacção do carvão é conseguida indirectamente. Pela acção de água sobre carvão ao rubro, prepara-se gás de água, mistura de óxido de carbono e hidrogénio, que em presença de catalisadores com cobalto, a altas temperaturas, sem elevadas pressões, dá origem a misturas de hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição.

#### Aplicações químicas

Quase todo o petróleo consome-se como combustível. A percentagem do que é aproveitado para a preparação de compostos químicos é ainda relativamente insignificante e dependente dos seus componentes mais simples.

Do metano, com vapor de água e catalisadores, pode ser retirado o hidrogénio, para a preparação de amoníaco, por exemplo. Também pode ser separado o carbono, para dar negro de gás, semelhante ao negro de fumo. Em 1944, 1.200 biliões de m<sup>3</sup> de gás deram nos Estados Unidos 398.000 toneladas de negro de gás, destinado ao fabrico de pneus, em que entra na proporção de 40 % em relação ao caucho. Nos primeiros tempos da indústria automobilista um pneu durava no máximo 2.000 milhas. A adição de determinados pigmentos permitiu que suportasse um percurso de 5.000. Hoje com negro de gás a duração aumentou para 30.000 milhas (4).

O metano por pirólise a alta temperatura também é transformável em acetileno.

Dos gases do cracking, o etileno dá álcool etílico e cloreto de etileno. Na cloração tem-se em vista a obtenção do glicol etilénico.

O propileno fornece, álcoois, propílico e isopropílico, acetona e glicerina. Entra na preparação do cumeno.

O butano, buteno, butadieno e isobutileno, aplicam-se na fabricação de cauchos artificiais.

Os ácidos nafténicos, derivados do ciclo-pentano, extraídos dos petróleos com solutos alcalinos, são aproveitados pelo seu poder germicida e fungicida.

Para os derivados azotados faz falta uma aplicação industrial semelhante.

Julgamos inútil repetir o que em *Pinhal e Resina* tem sido escrito e desvantajoso tratar incompletamente novos assuntos referentes aos produtos resinosos. Limitar-nos-emos a focar um ou outro ponto mais interessante.

Das incisões feitas nos troncos dos pinheiros, escorre a resina ou melhor a gema, de composição variável segundo a espécie do pinheiro de que é extraída. Predomina entre nós a do pinheiro bravo. Dos detalhes da resinagem ocupou-se largamente José de Sousa Machado Fontes (7) mostrando os inconvenientes duma resinagem mal conduzida.

Na destilação, a gema perde a parte volátil, ficando o pez como resíduo. O aquecimento da cal-

- 2) — Em 1860 mandou a Fábrica da Resinagem à Exposição da Sociedade Agrícola do Porto, terebintina, óleo e gema, sendo-lhe conferida uma medalha de prata.
- 3) — Em 1862 concorreu à Exposição de Londres, recebendo uma medalha com louvor e em 1867 alcançou uma medalha de prata na Exposição Universal de Paris.

#### Essência de terebintina

Do estudo das nossas gemas e essências ocuparam-se, entre outros, o Eng. António de Sousa Monteiro, o Prof. Aloísio Fernandes Costa e na Junta Nacional dos Resinosos, em trabalho de colabora-



A primeira fábrica portuguesa de produtos resinosos  
«Fábrica da Resinagem» — Marinha Grande

deira pode ser a fogo directo ou pelo vapor. No vácuo a separação faz-se a uma temperatura mais baixa. Convém retirar da gema, antes da destilação, todas as impurezas, para que não prejudiquem a qualidade do pez. Sòmente nas fábricas rudimentares é a gema deitada directamente na caldeira. Nas mais aperfeiçoadas procede-se à terebintinagem, com o fim de retirar tanto quanto possível as matérias estranhas.

Numerosas são as fábricas de produtos resinosos em Portugal. Ao lado das mais primitivas encontramos o que há de mais moderno. Não devemos orgulhar-nos, sem reconhecer a muito útil contribuição dos técnicos franceses. Que nos seja permitido retribuir num futuro próximo, os ensinamentos recebidos!

Na Fábrica da Resinagem da Marinha Grande, a que está ligado o nome de Bernardino José Gomes, foi pela primeira vez em Portugal destilada gema, em escala industrial. A. Arala Pinto permite-nos sobre esta unidade industrial que serviu de padrão, apresentar algumas notas e fotografias (8):

- 1) — No relatório de contas do ano económico de 1858/59 é feita referência a um alambique e respectivos acessórios.

ção, os Eng.<sup>os</sup> António da Costa Cabral e Alexandre de Mascarenhas. O Prof. Aloísio Fernandes Costa (9) dedicou-se à análise da essência de terebintina portuguesa do *Pinus pinca* (pinheiro manso), que, de acordo com os resultados a que chegou, compõe-se de 83,6 % de limoneno, 10,4 % de pineno e 2 % de sesquiterpenos. Do Eng. António de Sousa Monteiro, temos diversas análises de gemas nacionais de pinheiro bravo (10), que nos esclarecem sobre as percentagens dos componentes:

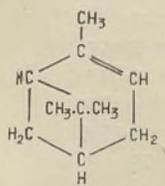
Essência.....	21,2 % a 23,2 %
Água.....	2,6 " a 5,5 "
Pez.....	70,8 " a 75,6 "
Impurezas.....	0,6 " a 3,0 "

Os outros dois Autores no seu trabalho (11), chegam à conclusão de que a essência de terebintina portuguesa é idêntica, quanto à composição e às características, à essência francesa.

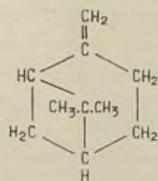
Nenhum porém se ocupou da análise química da nossa essência, faltando-nos análises desta nossa matéria-prima.

Por a essência portuguesa ser idêntica à francesa, não vemos qualquer razão para deixarmos de repetir com ela tudo que for sendo feito com a estrangeira.

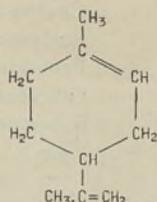
Apresentamos a seguir as fórmulas dos três terpenos, principais constituintes das essências, do pinheiro bravo e do pinheiro manso:



Pineno  $\alpha$   
(p.e. = 155-156°)



Pineno  $\beta$   
(p.e. = 164°)



Limoneno  
(p.e. = 176°)

Quanto às fórmulas dos pinenos somos de opinião de que devem ser mantidas como duvidosas, enquanto não tivermos uma síntese do ácido pinônico, que complete a síntese parcial do pineno realizada pelo Prof. RUZICKA.

#### Composição da gema

Múltiplos produtos derivam da gema. Deles trataram A. WEISS, R. UZAC e G. VASSILIEV em *Pinhal e Resina* (12), incluindo nas isomerizações da essência, o cimeno, composto benzênico.

Além da parte volátil, existem na gema, resenos, ou sejam, compostos insolúveis em solutos alcalinos, de constituição pouco conhecida e os ácidos resínicos, melhor estudados. São substâncias facilmente alteráveis pela ação do ar, da luz, do calor, de ácidos mesmo orgânicos, tais como o acético, o que muito tem dificultado a sua purificação.

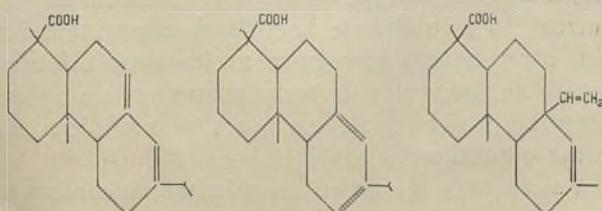
Dos ácidos da gema foram isolados no estado puro: os ácidos, levopimárico e dextropimárico, possivelmente o ácido dextrosapínico de LOMBARD (13), o ácido proabiético de KRAFT, caracterizável pelo seu sal de amônio muito solúvel e talvez os ácidos alépico e pineico de DUPONT.

O ácido abiético não existe inicialmente na gema, forma-se por isomerização de outros ácidos, entre os quais temos o levopimárico e dextrosapínico.

#### Estrutura dos principais ácidos resínicos

Para minuciosos detalhes, aconselhamos, mesmo aos leitores mais exigentes, a leitura da dissertação do Prof. Antônio Andrade de Gouveia (14), fonte valiosa de informações que aproveitamos.

Recentes investigações estabeleceram para os ácidos resínicos melhor estudados, as fórmulas:



Ac. abiético

Ac. levopimárico

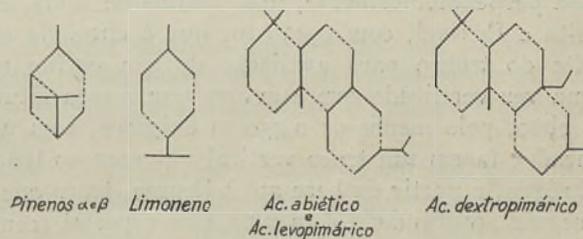
Ac. dextropimárico

Os ácidos, levopimárico e dextropimárico, ainda que os nomes queiram indicar o contrário, não são enantiomorfos. Melhor seria dar ao levopimárico outro nome, o de ácido sapiético, já proposto.

No ácido dextrosapínico as duas duplas ligações encontrar-se-iam, como no ácido levopimárico também no anel B, porém nas posições 13-5 e 7-8.

Convém-nos acrescentar que o ácido abiético e o levopimárico transformam-se na desidrogenação com enxofre, selênio ou com carvão paládio, em reteno, metil-1-isopropil-7-fenantreno, substância com núcleos benzênicos condensados. O ácido dextropimárico dá pimantreno, ou seja, dimetil-1,7-fenantreno.

Desejamos finalmente frisar que nenhum dos componentes dos nossos produtos resinosos foi totalmente sintetizado e que por estarem relacionados ou pertencerem ao grupo dos terpenos, obedecem, quanto à estrutura, a um princípio bastante geral: as suas moléculas resultam do agrupamento de várias moléculas de isopreno.



#### CAUCHU

Do latex de várias espécies de plantas, é extraído o caucho. No Brasil da *Hevea brasiliensis* e da *Manihot Glaciiovii*, na Guaiana de Siphonias, na Índia da *Ficus elástica*, em Madagascar de Euphorbias e na África da *Funtumia elastica*.

O maior produtor era o Brasil, com o seu caucho silvestre do Pará, de renome mundial. No final do século passado, grandes quantidades de sementes de Hevea, apesar de proibição formal, foram transportadas do Brasil para outras regiões. Durante anos ficou no povo brasileiro a firme esperança de que em nenhuma outra parte do mundo a árvore poderia desenvolver-se e produzir como no local onde espontaneamente nascia, sem ver portanto qualquer prejuízo em plantações novas.

Feitas estas na Malásia, na Indochina e mais recentemente também no Brasil e na Califórnia, a importância do caucho silvestre decaiu imenso.

#### PRODUÇÃO DE CAUCHU

(EM TONELADAS)

	1900	1905	1910	1915	1925	1935
Silvestre	—	—	—	—	—	—
Brasil . . . . .	28.300	35.000	40.800	37.220	30.000	30.000
África, etc. . . . .	25.000	27.000	21.000	13.600	—	—
Plantações . . . . .	—	145	8.200	107.867	452.000	1.120.000
Total . . . . .	53.300	62.145	70.000	158.687	482.000	1.150.000

No último dos anos indicados (1935), a produção das plantações repartia-se do seguinte modo:

Malásia.....	546.500 ton.
Índias Holandesas.....	406.400 "
Ceilão.....	80.300 "
Saravak.....	28.400 "
Borneu.....	13.200 "
Índia Inglesa.....	8.400 "
Birmânia.....	6.900 "
Sião.....	15.000 "
Indochina.....	15.000 "

#### Extracção do latex

Nas plantações de *Hevea brasiliensis*, as árvores começam a ser sangradas entre o 5.º e o 7.º ano. Para verificarem se o tronco tem o desenvolvimento exigido, encostam-lhe uma régua de madeira com mais de um metro de comprimento, a qual tem a 0,450 m do extremo que assenta sobre o solo, fixada perpendicularmente, uma lâmina de folha, estreita e flexível, com 0,450 m, que é enrolada em volta do tronco para avaliação do seu perímetro. Uma vez verificado que a árvore tem a essa altura do chão, pelo menos os 0,450 m exigidos, com um traçador fazem um traço vertical na casca ao longo da régua, a partir da base até à lâmina, traço que é a seguir aprofundado com uma faca especial recurvada (15). Outro traço vertical no lado oposto (ou a um terço do perímetro) limita o campo da 1.ª zona de incisões. Depois da primeira incisão, em cada dia é feita mais uma, por baixo da anterior, de modo a ficarem todas paralelas, distantes entre si de um milímetro, com uma inclinação de 30º a 45º em relação à horizontal e terminando no traço vertical aprofundado. Passados 15 meses, procedem do mesmo modo na face oposta da árvore, na 2.ª zona. A seguir começam a sangrar por cima da 1.ª zona, a 1 metro do solo, numa 3.ª zona com 0,550 m de casca virgem, donde extraem latex durante os 18 meses seguintes. Ao fim de 15 + 15 + 18 = 48 meses é alcançada a primeira incisão feita na casca da árvore, já completamente cicatrizada, descendo então as incisões seguintes pela 1.ª zona até à base do tronco. A 4.ª zona do lado oposto à 3.ª acabará de ser sangrada decorridos 15 + 18 + 15 + 18 = 66 meses a contar do início das feridas na 2.ª zona, podendo os entalhes continuarem até ao chão, visto nessa altura toda a casca desta região estar totalmente renovada.

Algumas vezes é preferida à incisão simples, a incisão em V.

O latex escorre ao longo das feridas, desce pelo sulco vertical e é conduzido por bicas em zinco, para recipientes de vidro, porcelana ou alumínio. A quantidade diariamente recolhida, expressa em matéria seca, varia com a idade da árvore. Uma de 5 a 6 anos dá 1,4 a 2,1 g. Aos 10-11 anos a produção alcança 7 g por dia ou seja uma produção anual (em 320 dias) de 2,240 kg por árvore.

#### Tratamento do latex

O latex contém (16):

Cauchu.....	27 — 41 %
Resinas.....	0,62 — 3,44 "
Proteínas.....	1,47 — 2,80 "
Glucidos.....	0,36 — 4,17 "
Substâncias minerais.....	0,20 — 3,25 "
Água.....	52 — 70 "

A coagulação das partículas de caucho, em suspensão coloidal, com 1 a 3,5 milésimos de milímetro de diâmetro, era outrora provocada pelo fumo de madeira verde. Modernamente é feita com ácidos, sulfúrico ou acético. Impurezas do coágulo são afastadas por meio dum jacto de água morna, durante a laminagem entre cilindros que giram a diferentes velocidades. O caucho reduzido a folhas finas, finda a laminagem, é seco em estufas ou exposto ao ar durante 3 ou 4 semanas, para perder os 12 a 15 % de água que retém.

É um produto mole, mais leve que a água, oxidável facilmente ao ar, solúvel nos dissolventes orgânicos, éter, benzina, benzol e em sulfureto de carbono. Insolúvel em álcool. A sua elasticidade varia com a temperatura. Abaixo de 0º mantém-se duro e quebradiço; a 30º torna-se mole e a 50º pegajoso.

O emprego do próprio latex tem ultimamente aumentado consideravelmente. A concentração é feita por evaporação ou por centrifugação, sendo impedida a coagulação pela adição de estabilizantes, amoníaco (0,3-0,5 %) ou solução diluída de sabão.

#### EXPORTAÇÃO DE LATEX DA MALÁSIA, CEILÃO E SUMATRA (15)

(EM TONELADAS DE CAUCHU SECO)

1922.....	362
1925.....	2.810
1930.....	5.000
1939.....	43.000

A principal aplicação é a impregnação de tecidos por imersão.

#### Vulcanização

A vulcanização consiste em fixar sobre as duplas ligações das moléculas do caucho  $(C_5H_8)_n$  menos de 2 % de enxofre, directamente com enxofre a 160-180º ou com cloreto de enxofre à temperatura ordinária. Os pedaços de caucho, com este tratamento perdem a propriedade de se soldarem uns aos outros e a solubilidade nos dissolventes indicados. Em compensação tornam-se muito mais elásticos, dentro de intervalos de temperatura mais amplos e adquirem maior resistência às acções mecânicas, térmicas e químicas.

Vulcanizado o caucho ao máximo, incorporados 25-30 % de enxofre, correspondentes à fórmula  $(C_5H_8S)_n$ , torna-se duro e constitui a ebonite.

O consumo mundial de caucho bruto repartia-se em 1938 do seguinte modo (17):

Estados Unidos .....	411.200 t. ou	44 %
Inglaterra.....	106.900 " "	12 " "
Alemanha .....	80.000 " "	9 " "
França .....	64.000 " "	7 " "
Japão .....	60.000 " "	6,5 " "
Canadá .....	35.000 " "	4 " "
U. R. S. S. ....	30.000 " "	3 " "
Itália .....	18.000 " "	2 " "
Bélgica .....	12.000 " "	1 " "
Outros .....	110.000 " "	11 " "

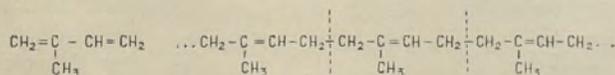
Os Estados Unidos aplicaram-no no ano de 1939 em (17):

Pneumáticos e câmaras de ar..	333.000 t. ou	76 %
Pequenos artigos de forma....	41.000 " "	9 " "
Calçado .....	16.000 " "	4 " "
Saltos e solas .....	13.000 " "	3 " "
Isolamento de fios e cabos ....	6.000 " "	1,5 " "
Tecidos impregnados.....	5.000 " "	1 " "
Borracha esponjosa.....	5.000 " "	1 " "
Artigos medicinais .....	4.000 " "	1 " "
Ebonite .....	2.500 " "	0,6 " "
Diversos artigos .....	8.000 " "	2 " "

Cerca de 3/4, portanto, exclusivamente em pneus e câmaras de ar.

### Estrutura do caucho

Dentre os diversos produtos da destilação seca do caucho, isolou C. P. WILLIAM em 1860 um composto que denominou isopreno. W. A. TILDEN em 1884 verificou que o isopreno era o metil-butadieno-1,3, o que W. IPATIEW (1897) e W. EULER (1898) confirmaram por síntese, a partir da  $\beta$ -metil-pirrolidina. Estabelecido que o caucho era um polímero do isopreno  $(C_5H_8)_n$  não foi possível estabelecer o valor de  $n$ . Baseando-se na degradação pelo ozono, que o transforma em aldeído e em ácido levúlicos, HARRIES (1905-1913) chegou à conclusão de que a molécula elementar devia ser pequena, provavelmente resultante da ciclização de cinco moléculas de isopreno. O caucho seria para Harries um polímero deste composto elementar. Actualmente admite-se que várias moléculas de isopreno, não se sabe quantas, estão ligadas regularmente, constituindo longas cadeias, com duplas ligações e radicais metílicos:



Isopreno

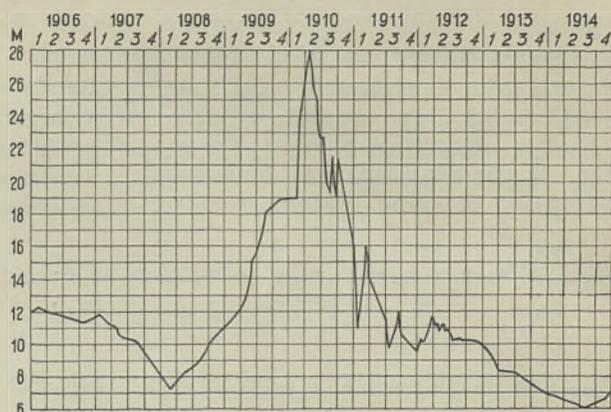
Caucho

### Caucho sintético

Considera-se como caucho sintético aquele que preparado com isopreno tenha todas as propriedades

do caucho natural. A sua preparação, pode dizer-se, não foi ainda conseguida. Várias outras espécies de cauchus, cauchus artificiais, têm sido obtidas, polimerizando compostos diferentes do isopreno.

Os motivos que levaram ao estudo dos cauchus, sintético e artificial, encontram-se nos preços excessivamente elevados do produto natural em 1910,



e na curta duração dos objectos que antigamente eram feitos, sensíveis à acção de dissolventes como a gasolina, à acção dos óleos, do calor e do oxigénio do ar.

Se nos últimos anos não tivessem sido descobertos novos estabilizadores para o caucho natural, este estaria hoje em posição muito desfavorável.

Tomando para base um preço de 15 marcos-ouro por quilo, em 1910 o valor da produção (70.000 t) elevava-se a 1.050 milhões de marcos, ao passo que o total da indústria de matérias corantes alemãs não ultrapassava 560 milhões. Iniciaram-se então os estudos sobre a possibilidade de se preparar industrialmente caucho sintético.

G. BOUCHARDAT parece ter sido o primeiro (1875) a conseguir com isopreno e ácido clorídrico gasoso, polímeros com certa elasticidade. W. A. TILDEN descreveu em 1892 um caucho de isopreno guardado durante muito tempo, mas não conseguiu repetir a transformação. F. HOFMANN ensaiou vários processos, polimerizando em solução e em emulsão, tais como, submeter o isopreno a elevadíssimas pressões, aquecê-lo a 200°, tratá-lo com aceleradores, neutros, ácidos ou alcalinos, fazê-lo reagir com oxigénio ou com enxofre. Os melhores resultados conseguiu na polimerização em emulsão a quente. C. HARRIES também preparou caucho aquecendo isopreno em tubo fechado com ácido acético glacial a 100°.

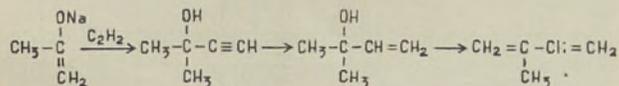
Os produtos preparados eram muito elásticos, porém pouco resistentes à tracção, provavelmente por não estarem reunidas as moléculas do isopreno do mesmo modo que no caucho natural, visto darem por decomposição do respectivo ozoneto, além de aldeído e ácido levúlicos, sempre acetil-acetona e ácido succínico. Em vista dos resultados pouco satisfatórios foi posto de lado o isopreno como matéria-prima. Em todo o caso vamos indicar os processos que poderiam ser industrialmente aproveitados na preparação e como foi polimerizado.

## A — Preparação do isopreno

A obtenção do isopreno em quantidades grandes e por baixo preço não perdeu todo o interesse. Há várias maneiras de o preparar em larga escala:

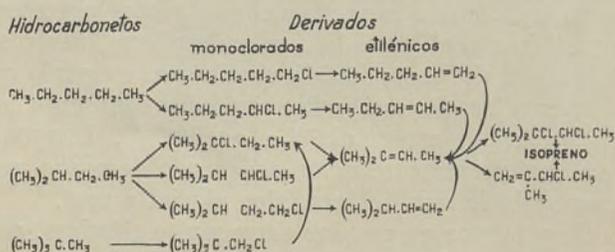
### 1) — Partindo da acetona.

Deve ser o mais barato. Neste processo a acetona é tratada em soluto etéreo com amideto de sódio. Ao produto da reacção, ao sal de sódio da isoacetona, pulverulento, é adicionado acetileno, resultando o metil-butinol-3, que por hidrogenação é transformado no correspondente butenol. É este por perda de água que dá o isopreno.



### 2) — Com componentes do petróleo (síntese de PERKIN) (18).

Existem nos petróleos, especialmente nos do tipo da Pensilvânia, três hidrocarbonetos em C<sub>5</sub>: pentano, metil-butano e dimetil-propano. Os Estados Unidos em 1913 podiam dispor anualmente de 310.000 t desta mistura, para a transformarem em isopreno. Na cloração formam-se os seis derivados monoclorados a seguir indicados. O do dimetil-propano, por simples destilação, passa a metil-cloro-2-butano. Por eliminação de ácido clorídrico nos cinco compostos clorados restantes (aquecimento com cal), temos quatro compostos etilénicos. Desta mistura somente o trimetil-etileno adiciona ácido clorídrico a frio, propriedade que permite isolá-lo. O resto da mistura, pela acção a quente de catalisadores, dá nova quantidade de trimetil-etileno, sendo assim possível, repetindo o tratamento, transformar neste, toda a mistura. Tratado no vácuo com cloro, origina dicloro-2, 3-metil-butano e cloro-3-buteno-1, os quais aquecidos com cal sodada se transformam, com um rendimento de 90 %, em isopreno.



### 3) — Com álcool amílico de fermentação (18).

Nos alcoóis amílicos do fusel, pela acção do ácido clorídrico, podem os hidroxilos ser substituídos por átomos de cloro. Pela acção seguinte de cloro, sob a acção da luz solar ou de raios ultravioletas, consegue-se o dicloro-2, 4-metil-butano. No estado de vapor, conduzido através de cal sodada a uma dada temperatura, dá, com bom rendimento, isopreno.

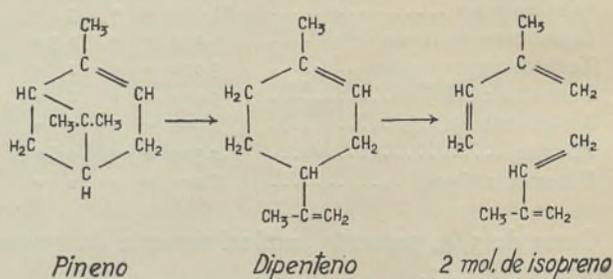
### 4) — Com cresóis (do alcatrão da hulha).

a) — Do p-cresol, por hidrogenação catalítica, temos o metil-1-ciclo-hexanol-4, que por oxidação passa a ácido β-metil-adípico. A respectiva diamida submetida à degradação de Hofmann, transforma-se na β-metil-tetra-metileno-diamina. Por metilação intensa fornece o isopreno desejado.

b) — É mais fácil o emprego do o-cresol. Depois de hidrogenado para metil-1-ciclo-hexanol-2 perde água pelo aquecimento, transformando-se em tetrahydro-tolueno. Aquecido mais, desdobra-se, com formação de isopreno.

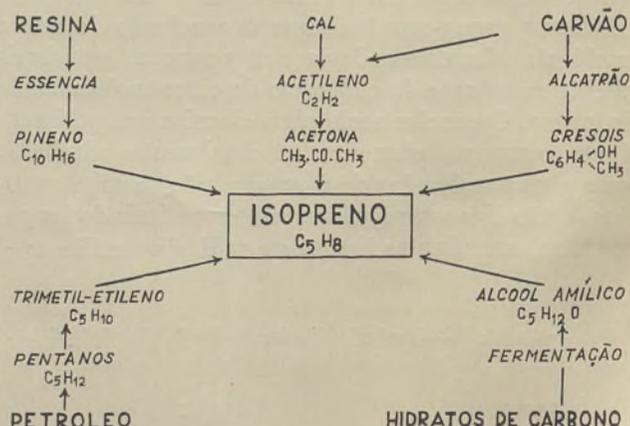
### 5) — Com essência de terebintina.

Por pirólise (decompondo os vapores com um fio de platina ao rubro) forma-se facilmente isopreno.



Os melhores rendimentos (60 %) exigem que os vapores sejam misturados com azoto ou que se trabalhe a uma pressão de 2-3 mm (princípio de Le Chatelier). Mesmo se os rendimentos fossem óptimos e fosse possível preparar caucho sintético, na Alemanha não teria sido utilizada a essência de terebintina para esse fim. Um processo desta natureza só pode ter interesse para os que possuam em quantidade e a baixo preço a referida matéria-prima.

## PREPARAÇÃO DO ISOPRENO



## B — Polimerização do isopreno

Foi feita pela acção do sódio e por aquecimento. Neste último caso a duração é de 5 meses a 70° ou de 10-14 dias a 95°. A adição de ácido acético a 100°

redu-la a 8 dias. Porém o caucho formado é tanto melhor quanto mais baixa a temperatura. Além disso a polimerização deve ser feita ao abrigo do ar, por ser o polímero muito sensível à oxidação.

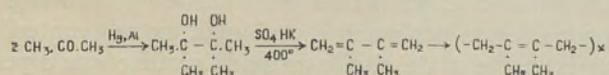
### Cauchus artificiais

Muitas outras substâncias de carácter não saturado são susceptíveis de sofrer uma polimerização. Houve sempre o desejo de encontrar uma que desse um caucho com nítidas vantagens sobre o natural. Industrialmente aproveitam-se:

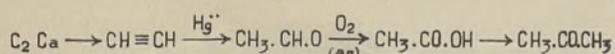
- 1) — O dimetil-butadieno (metil-cauchu)
- 2) — O butadieno-1,3 (buna e perbunans)
- 3) — O cloro-2-butadieno-1,3 (neopreno)
- 4) — Os polisulfuretos de etileno (tiocol)

#### 1) — Metil-cauchu

Em 1900 foi preparado por KONDAKOW o dimetil-butadieno, líquido à temperatura ordinária (p.e. = 69°). A partir desta substância conseguiu F. HOFMANN (1909) o chamado metil-cauchu, do qual durante os anos de 1914-1918 foram preparadas 2.350 toneladas. Na preparação industrial recorreu-se à acetona:



Estudou-se a preparação da acetona utilizando o amido. Na fermentação enérgica de batatas com *Bacillus macerans*, a quantidade produzida era de 1/3 da do álcool simultâneamente formado. Foi tal processo abandonado, por diversas razões, dentre as quais, a sensibilidade das necessárias bactérias. Preferiu-se o carboneto:



O ácido acético conduzido, no estado de vapor, através de catalisadores aquecidos a alta temperatura, desdobra-se em anidrido carbónico, água e acetona.

O metil-cauchu, homólogo do natural, conquanto não tivesse, quando vulcanizado com baixa percentagem de enxofre (cauchu W), no que diz respeito à elasticidade, as valiosas propriedades deste último, tornava-se porém duro pela adição de mais enxofre (cauchu H), apresentando então propriedades dieléctricas superiores às da ebonite. O caucho W era pouco resistente à rotura, susceptível de grande desgaste e muito oxidável. O preço antes da primeira grande guerra desceu a 6 marcos o quilo. Custava nessa altura a melhor qualidade de caucho silvestre sòmente 5 marcos e o das plantações 2 a 3 marcos. Preços de 28 marcos cada quilo, como em 1910, tornaram-se desde então inadmissíveis.

### 2) — Buna e perbunan

Depois da guerra, foram retomados em 1926 os trabalhos interrompidos. Apareceram as qualidades *buna* e *perbunan*. Buna por se formar na polimerização do butadieno com sódio, um derivado sodado (Butadien-Natrium), intermédio.

#### A — Preparação do butadieno-1,3

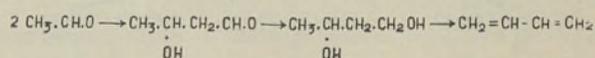
Há vários processos para preparar este gás:

##### 1) — A partir do benzeno.

Neste caso o benzeno é hidrogenado cataliticamente e o ciclo-hexano resultante, decomposto pela acção do calor, em butadieno, etileno e hidrogénio.

##### 2) — Com carboneto.

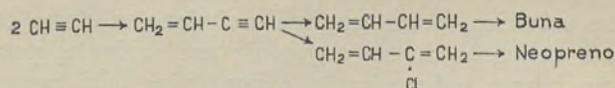
###### a) — Processo alemão:



Por adição de água ao acetileno, vimos que industrialmente do carboneto de cálcio se obtém aldeido acético. Os alcalis provocam a aldolização. O aldol tem de ser reduzido a dioxi-1,3-butano para por perda de água resultar o butadieno.

###### b) — Processo americano:

O processo que vamos agora indicar é mais simples que o anterior. Proposto por NIEWLAND, consiste em fazer passar uma corrente de acetileno através duma solução dum sal cuproso. O vinil-acetileno é depois reduzido para butadieno:



Na América é preferida a fabricação do neopreno.

##### 3) — Com produtos do petróleo (processos russos).

###### a) — Por intermédio do álcool etílico:

Segundo LEBEDEW os vapores de álcool são conduzidos sobre óxido de alumínio, de zinco ou de manganês ou ainda sobre hidrosilicatos. Dos gases produzidos, é retirado o butadieno por lavagem a 0°, com essência de terebintina, petróleo ou com o álcool. O álcool pode ser obtido na fermentação do amido, de batatas ou de cereais, mas é muito mais racional utilizar o etileno do petróleo submetido previamente ao cracking. A adição indirecta de água ao etileno transforma-o facilmente em álcool etílico. Consta ser assim fabricado o caucho SKB.

###### b) — Com butano:

O gás do cracking do petróleo é rico em butano. Este hidrocarboneto é transformado

em buteno e por nova desidrogenação em butadieno. Supõe-se ser este o método seguido na preparação do caucho SKA. Em todo o caso a remoção do hidrogénio pelos métodos conhecidos, catalíticos ou não, considera-se como bastante difícil.

Em resumo (17):

### PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DO BUTADIENO



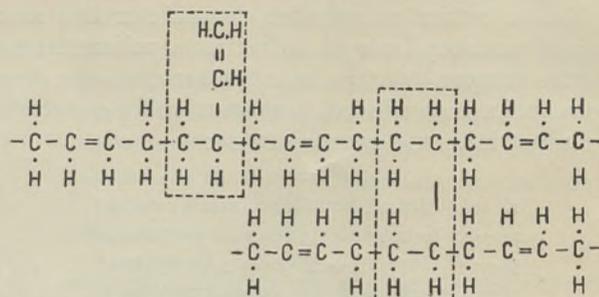
### B — Polimerização do butadieno

A polimerização com sódio, descoberta em 1910 por HARRIES e pelos ingleses MATHEWS e STRANGE, foi substituída pelo método da emulsão, encontrado em 1912 e proposto por K. GOTTLÖB e F. HOFMANN para a polimerização mista. No processo da emulsão, além do butadieno, em suspensão coloidal aquosa, intervêm: um colóide protector (cola, gelatina ou albumina) para melhor dispersar e estabilizar a emulsão; um molhante (sabão alcalino, ácido oleico ou esteárico, ácido isopropil-naftaleno-sulfónico ou um sulfonato de ácido gordo); um oxidante, para provocar a polimerização (água oxigenada, perborato, persulfato ou ozoneto); um regulador, para dirigir a polimerização e interrompê-la no momento desejado (mercaptan, tetracloreto de carbono); um inibidor, que impede polimerizações anormais (fenil-β-naftil-amina) e finalmente um sal tampão para manter num dado nível a concentração hidrogeniônica.

A polimerização com sódio ou em emulsão conduz a cauchos de estrutura diferente da do caucho natural. Em vez de longas moléculas filiformes, formam-se agregados fortemente reticulados (16). Ao lado de adições normais em posição 1,4 estabelecem-se ligações anormais em 1,2. Além disso, num ou noutro ponto, as cadeias principais ligam-se umas às outras, constituindo agrupamentos tridimensionais, que explicam a fraca solubilidade destes polímeros nos dissolventes correntes e também a maior resistência de tais cauchos ao desgaste, consequência duma estrutura mais compacta. Além disso as cadeias principais contêm menos duplas ligações que as do caucho natural, causa do seu difícil tratamento mecânico, não se formando facilmente na laminação

folhas finas e lisas. É tal desvantagem em todo o caso compensada por uma melhor duração e uma maior estabilidade em relação ao calor e ao ozono.

### Estrutura dos polímeros do butadieno



Polimerizando simultaneamente mais do que uma substância, mais do que um monómero, temos a polimerização mista. As propriedades do polímero não se podem deduzir das dos componentes, porque em vez duma mistura de polímeros há a considerar um polímero misto de propriedades especiais. Recorrendo à polimerização mista, conseguem-se reticulações menos numerosas, com apreciáveis vantagens. Os bunas S e SS (com o dobro do estireno que o primeiro), o perbunan e perbunan extra (contendo mais um terço de nitrilo do ácido acrílico que o perbunan), são polímeros mistos derivados do butadieno.

Uma propriedade especial do perbunan: a menor alteração em relação à gasolina, aos óleos e às gorduras, animais ou vegetais. O perbunan extra apresenta a referida propriedade em maior grau, devido provavelmente à percentagem mais elevada de nitrilo.

### 3) — Neopreno

O neopreno, primeiramente denominado dupreno, produto de polimerização do cloropreno, cloro-2-butadieno-1,3, líquido de p.e. = 59°, foi preparado por NIEWLAND, adicionando ácido clorídrico ao monovinil-acetileno, anteriormente mencionado. Polimeriza mais rapidamente do que o butadieno. A elevada percentagem de cloro torna o neopreno ininflamável. Uma adição de 5 a 10 % de magnésia tem por fim fixar vestígios de ácido clorídrico que sempre se libertam.

Parece ser o caucho mais interessante dos fabricados. O seu preço elevado, não exclui a utilização em artigos para extinção de incêndios, em tubos resistentes à gasolina e aos óleos minerais, além das aplicações em pneus, camaras de ar, saltos e solas.

### 4) — Tiocol

O tiocol faz parte dum novo grupo de cauchos polisulfurados, produtos de condensação de hidro-

carbonetos polihalogenados, das séries, alifática e aromática, com polisulfuretos alcalinos. Nas cadeias, entre átomos de carbono, encontram-se grupos  $-S_x-S_y-$  que elevam o teor em enxofre a cerca de 80 %. O enxofre torna o tiocol insolúvel nos solventes usuais e protege-o contra a absorção de diversas substâncias.

É preparado industrialmente a partir do cloreto de etileno e duma solução aquosa de polisulfureto de sódio. O cheiro do tiocol quando quente desagradável.

#### Outras espécies de cauchus

Muitos outros cauchus estão a ser preparados, sem terem alcançado ainda aplicação prática. Os americanos (15), na polimerização mista de olefinas com muito pouca diolefina (butadieno), conseguiram um produto, o butil-cauchu, que em relação ao cauchu natural somente possui 1 a 2 % das duplas ligações, quantidade ainda suficiente para a vulcanização. De natureza saturada apresenta uma óptima conservação.

#### Produção e preços dos cauchus artificiais

Foi calculada em 120.000 toneladas a produção mundial de cauchu artificial em 1939, cerca de 10 % da quantidade de cauchu natural consumido. Os preços por libra de peso, eram, para o neopreno de 65 centavos, para o tiocol, de 35 a 70 centavos e para o perbunan de 1 dólar, enquanto que o cauchu natural se vendia a 15-20 centavos a libra. Nestas condições os produtos artificiais só encontram mercados nos países onde haja falta da matéria-prima natural ou aplicação em artigos, nos quais possam ser tomadas em consideração as suas propriedades especiais, tais como, resistência aos óleos e boa conservação.

### CÂNFORA

A cânfora existe em árvores, canforeiras, da família das Lauráceas, que se desenvolvem espontaneamente no Japão, em Java e em Borneu. Há grandes florestas de canforeiras na ilha Formosa.

O Japão é, há muitos anos, o principal exportador de cânfora (55 % da exportação mundial), posição que vem mantendo apesar das novas plantações, feitas em diversas regiões, ultimamente na América do Norte.

A produção mundial anual de cânfora era em tempos normais cerca de 4.000 toneladas, das quais o Japão fornecia perto de 2.200, sendo 1.600 da ilha Formosa.

Os preços que nos primeiros anos do nosso século, oscilavam, alcançando algumas vezes valores elevados, com o aparecimento da cânfora sintética com um preço de custo de 2 marcos o quilo, estabeleceram-se em 3 a 3<sup>1/2</sup> marcos.

### Extracção

A cânfora retira-se das canforeiras (*Laurus camphora*) por destilação com vapor de água. É o principal constituinte da essência do *Cinnamomum camphora*. Calcula-se em 2 a 3 % a percentagem da cânfora na madeira das árvores mais velhas e em 4 % o rendimento em essência. Das mais novas, assim como dos ramos e das folhas obtém-se 2 % de essência. São preferidas as árvores maiores, de 200 anos e mais, com 12 m de perímetro, raras nas florestas. Uma de 4 m fornece uns 300 kg de cânfora. Os processos de extracção até 1930 mantiveram-se em estado rudimentar. Fervia-se o lenho das canforeiras directamente com água, em caldeiras de ferro, ou fazia-se passar vapor de água através de pequenos fragmentos, colocados em recipientes de fundo crivoso. A cânfora arrastada pelo vapor recolhia-se em recipientes de barro, cheios de palha de arroz ou de juncos, sobre os quais se condensava em forma de pó granuloso. Era separada e comprimida mecânicamente para lhe retirarem a água e a essência. Por destilação fraccionada podia fornecer a essência ainda quantidades apreciáveis de cânfora.

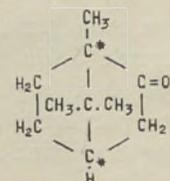
A refinação realizava-se na Europa, por sublimação, depois de misturada a cânfora bruta com carvão, areia, cal viva ou limalha de ferro, para fixar a água e os ácidos. O aquecimento dos recipientes de vidro em banho-maria, mantinha-se primeiro a 120°. Retirada toda a humidade, subia depois gradualmente a 190°, terminando a 200°. A cânfora sublimada reunia-se na parte superior dos recipientes, em massas compactas cristalinas.

Tais processos primitivos deram lugar a outros modernos que fornecem cânfora refinada na própria origem.

Na Guiné francesa ensaiou-se o aproveitamento da cânfora existente na essência das folhas.

A cânfora do Japão quando pura apresenta-se em cristais brancos como a neve, de p.f. = 178-179°, de poder rotatório específico  $[\alpha]_D = +44,2^\circ$  e cheiro intenso, característico.

A cânfora da matricária (*Matricaria Parthenium*), é levógira e antípoda da anterior. São estas



Cânfora

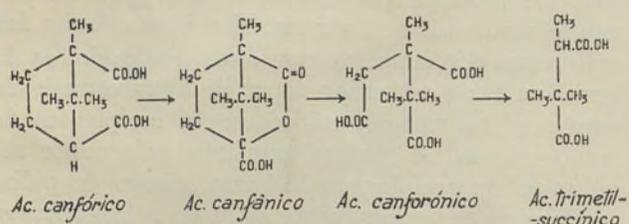
duas formas as únicas conhecidas, das 4 teoricamente admissíveis na fórmula química, onde vemos os dois átomos de carbono assimétricos, marcados com asteriscos.

Devem ser as duas formas «cis». Consideram-se

de existência pouco provável as outras duas «trans», nas quais um dos anéis ciclo-pentânicos deve estar condensado ao outro sob grande tensão.

### Estrutura da cânfora

BREDT esclareceu totalmente a constituição da cânfora, degradando-a, por oxidação com ácido azótico, para ácido canfórico, que pôde oxidar para ácido canfânico, para ácido canforónico e finalmente para ácido trimetil-succínico.



HALLER transformou inversamente o ácido canfórico em cânfora.

A síntese total deve-se a KOMPA, levada a efeito com ester oxálico e ester  $\beta\beta$ , dimetil-glutárico.

### Cânfora sintética

Em todos os métodos industriais parte-se da *essência de terebintina*, quer dizer dos pinenos  $\alpha$  e  $\beta$ . Mencionaremos dois deles:

1.º — Os pinenos são transformados em canfeno, este em isoborneol, que é oxidado finalmente a cânfora.

a) — Ao pineno  $\alpha$ , assim como ao  $\beta$ , é fixado ácido clorídrico, sofrendo simultâneamente uma das ligações da ponte uma transposição com formação de cloreto de isobornilo, também denominado cloridrato de pineno. A saturação com ácido clorídrico bem seco, é feita, mantendo-se a massa sempre fundida, o que exige um aumento gradual da temperatura até 50°. O cloreto bruto é depois tratado em autoclave a 160-180° com fenato de sódio. Não se forma como seria de esperar, isoborneol, pois perde ácido clorídrico para dar canfeno, que é a seguir purificado pelo arrastamento por meio de vapor de água. Por rectificação elimina-se algum dipenteno formado.

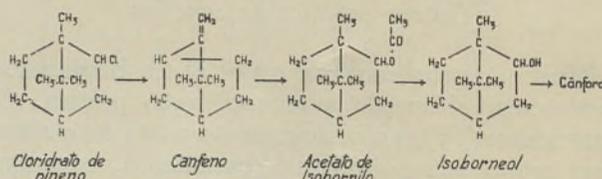
Catalisadores, tais como, ácido boro-fosfórico, sulfato de magnésio ou de níquel, ao actuarem a quente sobre os pinenos, transformam-nos directamente em canfeno.

b) — Ao canfeno de p.f. = 48-50° adiciona-se ácido acético, utilizando ácido sulfúrico como catalisador. Na saponificação do acetato de isobornilo em autoclave, forma-se o isobor-

neol que é separado por centrifugação, no estado cristalino.

c) — A oxidação do isoborneol, para dar bons rendimentos deve ser feita com a quantidade teórica de bicromato, em meio levemente ácido, a 60°.

Em presença de cobre, o ar provoca a oxidação a 250-280°. Também foi oxidado directamente o canfeno para cânfora com ácido crómico.



2.º — É possível adicionarem-se directamente ácidos orgânicos aos pinenos, por exemplo, oxálico, acético ou salicílico. Obtêm-se logo ésteres do isoborneol. Os rendimentos são baixos. Era deste tipo o processo, posto de lado, numa fábrica de La Rochelle, no qual o ácido tetracolor-ftálico depois da saponificação se regenerava.

A fabricação da cânfora sintética para ser remuneradora, exige que o preço da cânfora natural atinja um nível suficientemente elevado. Por outro lado a cânfora artificial não permite que esse preço ultrapasse determinados limites. Trata-se duma indústria de funcionamento intermitente. Umas vezes em plena actividade, outras parcial ou completamente parada.

### Produção e consumo da cânfora

O consumo da cânfora tem dependido das aplicações do celulóide, produto constituído por 10 partes de nitro-celulose e 4 partes de cânfora. Dois terços a três quartos de toda a produção tem esse destino. O resto serve para a preparação de pólvora sem fumo e para produtos medicinais. No interior do organismo é aplicada a cânfora natural como tonico-cardíaco. Para uso externo aproveita-se a cânfora sintética, racémica.

Em 1913 a produção mundial de celulóide era de 21.000 toneladas:

Alemanha.....	8.000 t
Estados Unidos .....	5.000
França .....	4.000
Inglaterra.....	1.500
Outros países .....	2.500

Como se vê o principal produtor, a Alemanha, não dispondo da matéria-prima, tinha os lucros dependentes simultâneamente da procura do celulóide e da oferta de cânfora ou de essência de terebintina.

Em 1937 a capacidade mundial de produção do

celulóide deve ter ultrapassado 40.000 t, quantidade superior às necessidades do mercado, invadido pelas modernas matérias plásticas.

## CONCLUSÕES

Resumamos o que acabamos de apresentar:

- 1.º — Uma colaboração íntima da investigação com a indústria, pode trazer benefícios imprevistos.
- 2.º — Trabalhos de investigação, relacionados com uma dada matéria-prima, feitos pelos que a não possuem, pouca ou nenhuma vantagem têm trazido aos que dela dispõem.
- 3.º — A tendência para recorrer a substitutos (que aparecem facilmente), ou ao produto sintético, acentua-se tanto mais quanto mais sobe nos mercados internacionais o volume global da matéria-prima em questão e mais alto se eleva o preço.

### Decisivo é no final o preço de custo.

- 4.º — A resina, constituída por componentes quimicamente muito maleáveis, tanto se pode transformar em compostos com núcleos benzénicos, do tipo dos de mais valor do alcatrão da hulha, como em compostos não saturados, úteis como os do petróleo.
- 5.º — Ao estudarmos a estrutura dos produtos resinosos, aproximamo-nos mais da Natureza, do que se nos ocupássemos da hulha ou do petróleo. Constituídos por moléculas de isopreno, podem os produtos resinosos ser uma inesgotável fonte dessa unidade, que nas plantas é tão engenhosamente aproveitada em variadas sínteses, para nós desconhecidas.  
Dissemos inesgotável por não serem necessários milhares de anos para a sua formação e por, dentro de largos limites, poderemos regular a produção.
- 6.º — Das três matérias-primas nobres, sob o ponto de vista químico, a resina é a única que aparece bem às claras. Não está como a hulha, de que deriva o alcatrão, nem como o petróleo, escondida no seio da Terra. Pelo contrário brilha à luz do sol. Dela não devemos portanto recear aquelas vantagens que conduzem à ruína (19).
- 7.º — A resina é debaixo de todos os pontos de vista, uma verdadeira riqueza.

*Pinhal e Resina*, duas palavras intimamente unidas, símbolos de duas épocas:

da época, pertencente ao passado, iniciada com a plantação do Pinhal do Rei, fornecedor da matéria-prima para a construção das naus dos descobrimentos;

da época, bem mais recente, inaugurada quando, na Fábrica da Resinagem se separou industrialmente da resina, a aguarrás e o pez.

Quanto ao futuro?

Os portugueses quiseram ir por mar à Índia, então largamente conhecida e foram, sem terem previsto a glória do descobrimento do Brasil.

## OBRAS CONSULTADAS:

- (1) Die Chemie und das moderne Leben — Svante Arrhenius.
- (2) Enzyklopädie der technischen Chemie IV — Dr. Fritz Ullmann.
- (3) Tratado de Química Orgânica — Dr. Pablo Karrer.
- (4) Modern Petroleum Technology — Published by the Institute of Petroleum, London.
- (5) Lehrbuch der organischen Chemie — Victor Meyer e Paul Jacobson.
- (6) Química General — Dr. E. Calvet.
- (7) A resinagem do pinheiro bravo — José de Sousa Machado Fontes.
- (8) O Pinhal do Rei — 1939 — A. Arala Pinto.
- (9) Notícias Farmacêuticas — 1939, 6, 39.
- (10) Os Produtos Resinosos em Portugal — 1932 — Eng. António de Sousa Monteiro.
- (11) Algumas considerações sobre as características físico-químicas da essência de terebintina portuguesa e seus métodos de análise — Eng.º António da Costa Cabral e Alexandre de Mascarenhas.
- (12) Os derivados dos produtos resinosos e particularmente os da essência de terebintina — *Pinhal e Resina*, N.º 2.
- (13) Produits résineux — 1946 — René Lombard.
- (14) Contribuição para o estudo das oleorresinas portuguesas do *Pinus pinaster* e do *Pinus pinea* — António Jorge Andrade de Gouveia.
- (15) Les progrès de la technologie du caoutchouc — Dr. F. Kirchhof.
- (16) Précis de technologie et de chimie industrielle — Pierre Carré.
- (17) Chemie und Technologie der Kunststoffe — R. Houwink.
- (18) Enzyklopädie der technischen Chemie VI — Dr. Fritz Ullmann.
- (19) Sobre as verdadeiras e as falsas riquezas — Padre António Vieira



Composto e impresso na  
IMPRESA PORTUGAL-BRASIL  
R. da Alegria, 30 — LISBOA

UNIV. DE COIMBRA  
Lab. Quím.

 **RÓMULO**  
CENTRO CIÊNCIA VVA  
UNIVERSIDADE COIMBRA



\*1329704080\*

