EMBRAPABOLETIM TECNICO

# LITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

N.º 31

Junho de 1956

# ESGOTAD

### SUMÁRIO

Estudo químico de plantas amazônicas, por R.F.A. Altman. Introdução geral.

- I Identificação microquímica dos alcaloides do grupo Cinchona.
- II Plantas contendo Sapogeninas esteroidais.
- III Análise do leite de "maçaranduba" (Manilkara Huberi (Ducke) A. Chev.).
- IV Breve estudo tecnológico da Balata de "maçaran-duba" (por Hilkias B. de Souza).
  - V O "algodão de formigas" (Parinarium rudolphii Hb.).

VI - O caroco de "açai" (Euterpe oleracea Mart.). Latex de Landolphia paraensis, por Hilkias Bernardo de Souza.

A ação de diversos cations sôbre a borracha, por Hilkias Bernardo de Souza.

- O cipó babão (Cissus gongylodes Baker) Um agente coagulante do latex de Hevea, por Hilkias Bernardo de Souza.
- O óleo de uchi (Seu estudo químico), por Gerson Pereira Pinto.
- Contribuição ao estudo químico do óleo de andiroba, por Gerson Pereira Pinto.
- Contribuição ao estudo tecnológico e econômico da neutrali-ção do óleo de Babaçú, por Gerson Pereira Pinto. A defumação do latex de seringueira, por Alfonso Wisniewski.
- Observações sôbre a borracha do gênero Sapium, por Alfonso Wisniewski.
- Borrachas amazônicas pouco conhecidas, por Alfonso Wisniewski.

BELÉM - PARÁ - BRASIL

1956





# MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

Ministro — BENTO MUNHOZ DA ROCHA CENTRO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS Diretor Geral — João Quintiliano de Avellar Marques SERVIÇO NACIONAL DE PESQUISAS AGRONÔMICAS Diretor — Felisberto Cardoso de Camargo — Agrônomo

## INSTITUTO AGRONÓMICO DO NORTE

Diretor — Rubens Rodrigues Lima — Agrônomo Diretor Interino — ARCHIMAR BITTENCOURT BALEEIRO — Agrônomo

그 그 그 사람들이 아니는 아이를 하는데 하는데 하는데 하는데 되었다.	
secções técnicas	ESPECIALIZAÇÃO
Melhoramento de Plantas e Experimentação Abnor Gondim, Agr. — Chefe Rubens R. Lima, Agr. Milton Albuquerque, Agr. José Maria Conduru Jr., Agr. José S. Rodrigues, Agr. Sebastião Andrade, Agr. Virgilio Libonatti, Agr.	Experimentação Experimentação Experimentação Experimentação Experimentação Experimentação Experimentação
Botânica João Murça Pires, Agr. — Chefe Paul Ledoux, Prof. Dr. em Ciências George A. Black, B. A. Ricardo de Lemos Frões Humberto Koury, Agr.	Botânica Botânica Botânica Botânica Botânica
Limnologia Vago.	
Fitopatologia August M. Gorenz, Ph. D (U. S. D. A., colaborador) Resp. pela Chefia José R. Gonçalves, Agr.	Fitopatología Fitopatología
Química R. F. A. Altman, Ph. — Chefe Hilkias Bernardo de Souza, Q. I. Elias Zagury, Agr.	Química orgânica Química orgânica Química orgânica
João Pedro S. O. Filho, Q. I. — Chefe	Química dos solos Química dos solos Química dos solos
Tecnologia da Borracha Alfonso Wisniewski, Q. I. — Chefe	Quím. da borracha
Biblioteca Paulo Plinio Abreu, Bch. D. — Chefe Zulla de O. Motta Consuelo B. Alves Stelio Lima Girão	Biblioteconomia Biblioteconomia Biblioteconomia Biblioteconomia
Secretaria Luiz Lopes de Assis, Of. adm. — Chefe Alcenor Moura, Escrit. Newton Sampaio — Enc. Material	Administração Administração Administração
Estações Experimentais  Belém (Pará) — Batista Benito G. Calzavara — Chefe.  Maiçurú (Pará) — Casimiro Junqueira Villela — Chefe.  Tefé (Amazonas) — Manoel Milton da Silva — Chefe.  Porto Velho (Guaporé) — Jorge Coelho de Andrade — Chefe.  Amapá — Em instalação.  Pedreiras (Maranhão) — Em instalação.  Manáus (Amazonas) — Em instalação.	
Plantações de Belterra e Fordlândia Casimiro Junqueira Villela, Adm. substituto Charles Townsend — Setor Agricola	-h-5
Colaboradores Adolfo Ducke — Naturalista (Serv. Florestal) Michael H. Langford, Ph. D. (U. S. Dept. Agr.) Richard Evans Schultes, Ph. D. (U. S. Dept. Agr.) Lawrence Beery (U. S. Dept. Agr.) Locke Craig (U. S. Dept. Agr.)	Botânica Fitopatologia Botânica Heveacultura Heveacultura

0. 109 - 111

# BOLETIM TÉCNICO

# INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

N.º 31

Junho de 1956

### SUMÁRIO

Estudo químico de plantas amazônicas, por R.F.A. Altman. Introdução geral.

- I Identificação microquímica dos alcaloides do grupo Cinchona.
- II Plantas contendo Sapogeninas esteroidais.
- III Análise do leite de "maçaranduba" (Manilkara Huberi (Ducke) A. Chev.).
- IV -- Breve estudo tecnológico da Balata de "maçaranduba" (por Hilkias B. de Souza).
  - V O "algodão de formigas" (Parinarium rudolphii Hb.).
- VI O caroço de "açaí" (Euterpe oleracea Mart.).
- Latex de Landolphia paraensis, por Hilkias Bernardo de Souza.
- A ação de diversos cations sôbre a borracha, por Hilkias Bernardo de Souza.
- O cipó babão (Cissus gongylodes Baker) Um agente coagulante do latex de Hevea, por Hilkias Bernardo de Souza.
- O óleo de uchí (Seu estudo químico), por Gerson Pereira Pinto.
- Contribuição ao estudo químico do óleo de andiroba, por Gerson Pereira Pinto.
- Contribuição ao estudo tecnológico e econômico da neutralização do óleo de Babaçú, por Gerson Pereira Pinto.

  A defumação do latex de seringueira, por Alfonso Wisniewski.
- Observações sôbre a borracha do gênero Sapium, por Alfonso Wisniewski.
- Borrachas amazônicas pouco conhecidas, por Alfonso Wisniewski.

BELÉM — PARÁ — BRASIL 1956

# ESTUDOS QUÍMICOS DE PLANTAS AMAZÔNICAS

#### POR

## R.F.A. ALTMAN, Ph.D.

### INTRODUÇÃO GERAL

- I. IDENTIFICAÇÃO MICROQUÍMICA DOS ALCALOIDES DO GRUPO CINCHONA
- II. PLANTAS CONTENDO SAPOGENINAS ESTEROIDAIS
- III. ANÁLISE DO LEITE DE "MAÇARANDUBA" (Manilkara Huberi (Ducke) Stand.)
- III A. BREVE ESTUDO TECNOLÓGICO DA BALATA DE "MAÇA-RANDUBA" por HILKÍAS BERNARDO DE SOUZA
  - IV. O "ALGODÃO DE FORMIGAS" (Parinarium rudolphii, Hub.)
    - V. O CAROÇO DE "AÇAÍ" (Euterpe oleracea, Mart.).



# ESTUDOS QUÍMICOS DE PLANTAS AMAZÔNICAS

INTRODUÇÃO GERAL

Temos, com êstes estudos, um só objetivo: tentar valorizar os vários produtos vegetais da Hiléia. Devido à riqueza fantástica da flora amazônica, o campo dêstes estudos é imenso — qualitativa e quantitativamente.

Por isso, não é possível fazer os estudos químicos completos e o nosso programa terá que se limitar às análises fitoquímicas de orientação. Porém, qualquer produto vegetal, por uma ou outra razão, considerado como "interessante" será incluído neste programa. Além disso, se os resultados da análise orientadora derem indicações de que o material em estudo contenha componentes valiosos, uma investigação mais ampla será executada, até chegarmos a um resultado satisfatório, não importando o tempo e o esfôrço que dispendermos na mesma.

Quais os produtos vegetais que podem ser considerados como "interessantes"?

São a nosso ver, primeiramente os produtos comerciais, i.é., produtos já conhecidos, mas insuficientemente avaliados. Pode-se, neste sentido, pensar nos óleos vegetais que desaparecem quasi completamente nas fábricas de sabão, embora vários dêles, com grandes vantagens, pudessem ser refinados ou transformados em outros produtos valiosos, como remédios, cosméticos, ácidos graxos, etc., bem como nos óleos essenciais, na maioria valorizados fora da região, por distilação fracionada.

Vão mais além os outros produtos apreciados no estrangeiro, como o leite de maçaranduba que nos fornece uma

balata; os látices, matéria prima da fabricação do chiclete, o óleo de copaíba, que perdeu o seu valor depois da descoberta dos antibióticos (sulfa, penicilina, etc.), a castanha do Pará, que uma parte considerável está se estragando dum ano para o outro, devido ao mau armazenamento, etc., etc.

Por outro lado, vários outros produtos ainda não comerciais, merecem ser estudados. São as plantas aplicadas com sucesso na medicina popular, sem entretanto se conheceram quais os seus componentes ativos; as que contêm os famosos venenos de flecha dos índios e os outros alcaloides, igualmente valiosos; os refugos de vários produtos amazônicos como as grandes quantidades de casca de castanha, de caroço de açaí, de polpa de cumarú, de casca de bacurí e outros frutos cheirosos, enfim, todos os refugos que poderiam ser aproveitados.

Na Amazônia, encontram-se ainda muitas plantas comestíveis que — quimicamente falando — ainda não são perfeitamente conhecidas. Seria interessante investigar a constituição química das verduras, dos frutos, das batatas, dos capins, das várias outras forrageiras, etc.

Do acima exposto, vê-se que o programa desenvolvido, embora limitado é ainda bastante extenso. Será necessário porém, um grande número de químicos para, numa pesquisa constante, conseguir a realização do programa apresentado.

Queremos, nesta oportunidade, animar os colegas do sul do país a nos ajudar a resolver esta parte do grande problema amazônico. O assunto é interessantíssimo para qualquer fitoquímico e seria impossível que os trabalhos executados não obtivessem sucesso. Nem sempre, é claro, conseguiremos um sucesso de valor prático, mas os resultados negativos ou positivos, tem um valor científico garantido.

Tentaremos, por enquanto, numa escala modesta, realizar o nosso programa de trabalho. Neste programa, não há escala de urgência dos assuntos, sendo os últimos, escolhidos arbitràriamente por nós mesmos, com a colaboração valiosa das outras Secções dêste Instituto, particularmente da Secção de Botânica.

Além disso, consultamos vários médicos, nos quais encontramos sempre a maior boa vontade em nos ajudar. Como guia valiosíssimo dos nossos trabalhos, consultamos o livro de Paul Le Cointe — "Amazônia Brasileira — III — Árvores e Plantas Úteis".

De início, apresentamos neste número do Boletim, os artigos seguintes:

- I. Identificação microquímica dos alcaloides do grupo Cinchona
- II. Plantas contendo sapogeninas esteroidais
- III. Análise do leite de "Maçaranduba" (Manilkara Huberi) (Ducke) Stand.)
- III A. Breve estudo tecnológico da balata de "Maçaranduba" por HILKÍAS BERNARDO DE SOUZA
  - IV. O "Algodão de Formigas" (Parinarium rudolphii, Hb.)
    - V. "O Caroço de Açaí" (Euterpe oleracea, Mart.)

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Sr. Paulo Plinio Abreu, pela cooperação prestada na correção dos manuscritos, bem como aos funcionários da Secção de Química, que colaboraram na execução dos nossos trabalhos.

# BREVE ESTUDO TECNOLÓGICO DA BALATA DE MAÇARANDUBA (Manilkara Huberi (Ducke) A. Chev.)

POR

#### HILKIAS BERNARDO DE SOUZA

### 1. INTRODUÇÃO

A balata proveniente do latex de "maçaranduba" (Manil-kara Huberi Ducke) A. Chev. não teve, até então, nenhum estudo químico ou tecnológico. Segundo a análise atual (1), seu teôr é de apenas 25 % sôbre o latex, constituindo-se a fração mais importante, depois do cinamato de amerino. Não dispomos, por outro lado, de nenhuma investigação estrutural da mesma, razão porque, para os ensáios adiante, consideraremos semelhante à balata comum (Mimusops balata), isto é, com o polipreno modificado na configuração CIS, quando a borracha o apresenta na forma TRANS (6).

STAUDINGER e BONDY (5) observaram que a balata é muito sensível à oxidação, como aos solventes orgânicos, "que lhe

modificam a estrutura", recomendando, por isso, o tratamento em atmosfera de CO<sub>2</sub>, na completa ausência de ar. Supondo ser a nossa amostra semelhante às estudadas pelos autores citados, não será inoportuno admitir a possibilidade de alterações estruturais, considerando a fase analítica de separação dessa fração. O "extrato acetônico" elevado e contendo gotículas "oleosas" insolúveis no álcool, fez-nos mais acreditar na possibilidade admitida.

Finalmente, consideremos a vulcanização. Até 1921 (3), não se conseguia vulcanizar balata. Decorrente disto, seu emprêgo era limitado no revestimento de materiais diversos (cintos, polias, cabos, etc.), impregnações (dissolvendo-a em solventes orgânicos), etc. (2) Há poucos anos, porém, a dificuldade foi banida, havendo literatura bastante sôbre o assunto. Quanto à escolha do acelerador — o problema principal podemos citar resumidamente alguns dos mais aconselhados, todos de "péga" rápida como sejam: insopropilxantatos, dialcoilditiocarbamatos, benzenosulfonamidas, mercaptoarilenotiazois e outros, cuja ação é mais pronunciada em presença de S<sub>2</sub>C (4). Como pretendemos vulcanizar a balata de maçaranduba comparando-a com a borracha de Hevea, empregaremos o Captax (mercaptobenzotiazol), recomendado para borracha pelo A.S.T.M. Uma segunda prova será realizada com Ethasan (dietilditilcarbamato de zinco), fazendo, em ambas as necessárias correções de tempo, temperatura e fórmula, por considerarmos a mais importante no caso.

Dada, contudo, a inexistência de trabalhos sôbre a presente espécie, furtar-nos-emos, às considerações anteriores, dirigindo o estudo tecnológico, como damos a seguir.

# 2. VULCANIZAÇÃO

Foi-nos impossível colher bibliogràficamente dados técnicos sôbre condições de vulcanização da balata, além do que temos exposto, talvez, constituindo patentes industriais.

Uma prova preliminar de vulcanização seria o mais aconselhável. Assim procedendo, várias amostras compostas foram colocadas em estufa elétrica a várias temperaturas. Incluziu-nos a isso o cuidado de evitar uma possível "scorching" por ser o acelerador de "péga" rápida, e, principalmente, pela quantidade de amostra disponível para as provas básicas. Grosseiramente (não fizemos prensagem de nenhuma delas), serviu-nos, simplesmente, para estimarmos o limite do tempo que foi de 15 a 25 minutos o melhor.

A composição nos cilindros lisos pode ser praticada com relativa facilidade, contanto que os mesmos estejam aquecidos prèviamente a uns 125°F.

Podemos resumir, conforme a amostra obtida, que esta balata purificada vulcaniza bem em condições especiais de tempo, temperatura e pressão. (\*) E' possível a mistura de balata e borracha, dando, segundo as porcentagens empregadas, artefatos de considerável resistência à abrasão, bem como à rutura e pequena elasticidade.

O seu emprêgo na manufatura de correias de polias e afins é, sem dúvida, excelente, dados os característicos retro apresentados.

Torna-se imperioso observar que, aquem ou além das condições "ótimas" de vulcanização, não se consegue produto algum de viável aplicação. No primeiro caso, dá-se uma semivulcanização e o artefato se apresenta inelástico e quebradiço; no segundo caso, torna-se pegajoso, altamente elástico e de fácil rutura. Será entretanto interessante experimentar outros aceleradores na vulcanização da balata em estudo.

## 3. PROVAS QUÍMICAS COM A BALATA CRÚA

A balata purificada por extração alcoólica foi laminada em moinho de cilindros lisos, a uma temperatura de 1250 por Nota-se durante essa fase, uma forte eletrização de suas partículas (consequência do atrito recebido). Deixada esfriar ao ambiente, uma parte foi reduzida a pequenos fragmentos sêcos (exceto a porção para a determinação de umidade que foi

<sup>(\*)</sup> Damos, a seguir, com bastante reserva, as condições verificadas. Obriga-nos, proceder assim uma vêz que dispúnhamos de pouca amostra para uma necessária repetição de provas. Contudo, como informação, podemos adianta que, elevando à 312°F (65 lbs /s.q.in.) a temperatura, o melhor tempo foi de 16 minutos.

conservada ao ambiente por 72 horas), para verificação das seguintes provas:

Umidade	$2,\!40~\%$	
Cinza	1,05 %	
Proteinas (Kjeldahl)	0,94~%	
Hidrocarboneto (Donaldson-Baty-		
Burger)	92,00 %	(?)
"Extrato acetônico"	6.03 %	

Como se vê, retém umidade relativamente significativa, como o é também a % do extrato acetônico (a amostra não foi extraída com acetona no processo de obtenção — vêr  $\alpha$  esquema I do trabalho anteriormente citado (1).

O método de Donaldson-Baty-Burger para determinação do hidrocarboneto, baseado na ação oxidante do ácido crômico e transformação daquele em ácido acético, forneceunos resultados verdadeiramente discrepantes. 75 %, 98 %, 82 %, etc., são alguns observados. Podemos, com reserva, admitir a inaplicabilidade do método à balata de maçaranduba. Contudo, uma investigação mais intensiva ou repetições numerosas podem dizer, sumàriamente, da suspeição admitida. Oportunamente diremos algo em definitivo, pois, pretendemos estudar química e tecnològicamente as balatas amazônicas, inclusive a presente.

### 4. CONCLUSÕES:

- 1.º) A balata crúa de maçaranduba (o produto comercial) sem uma prévia purificação torna quasi impossível proceder-se a sua vulcanização.
- 2.º) Quando purificada, tem aspecto fibroso, coloração branca, pode ser laminada (crepada) com facilidade, sujeitando-se muito bem à vulcanização.
- 3.º) E' essencial, à vulcanização, conduzi-la com rigor aos "ótimos" de tempo, temperatura e pressão para se obter um produto de franco aproveitamento na indústria, fóra dos

quais, ao nosso vêr, não terá aplicação, dada as propriedades indesejáveis apresentadas.

4.º) Acreditamos que na manufatura de correias de polias, etc. o produto purificado tenha a sua maior aplicação.

### SUMMARY

From a preliminary technological study of the crude comercial balls (see Altman, photograph 2) and of a purified sample of balata separated from the fresh latex of Maçaranduba 1) *Manilkara Huberi* (Ducke) A. Chev. (see photograph 1) the following conclusions can be drawn:

- 1) It appeared almost impossible to vulcanize the commercial product in the non-purified state.
- 2) The purified balata separated in a special way from the fresh latex 1), on the other hand, can be excellently vulcanized. Optimum vulcanization results with captax were obtained at 312° F (65 lbs./sq. in.) during 16 minutes. Because of lack of material no further vulcanization data can now be given.
- 3) It is believed that the purified product is principally used for the manufacture of pullies, transmission-belts, etc.

### RESUMÉ

On peut tirer les conclusions, énumérés ci-après, d'une étude technologique préliminaire des balles bruites de balata du commerce (cf. photo 2: Altman supra) ou d'une échantillon purifié de balata obtenu par séparation à partir du latex frais de "Maçaranduba" (1) (Manilkara Huberi (Ducke) Chev. cf. photo 1):

- 1) Il semble qu'il soit à peu près impossible de vulcaniser le produit commercial à d'état impur.
- 2) La balata purifié séparée d'une manière spéciale du laiex frais (1), d'autre part, peut être vulcanisée d'une façon parfaite.

On a obtenu une vulcanisation optimum par l'emploi de captax à 312° F (155.6° C°) 65 lbs/sp.in (4,579 Kg/Cm²) en 15 minutes.

Faute de matériel d'étude, on ne peut fournir actuellement d'autres données sur la vulcanisation.

3) L'auteur croit que le produit purifié est surtout utilisé dans la fabrication de courroies de transmission et de matériel similaire.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Dr. R. F. A. Altman a doação das amostras purificadas e aos funcionários da S.T.B. a colaboração prestada, especialmente ao Sr. Waldemar de A. Batista.

#### BIBLIOGRAFIA

- 1 ALTMAN, R. F. A. O coágulo do latex de Maçaranduba (Inédito). Rel. Cient. S. Q. I. A. N. 1/55.
- 2 HASKINS, H. The India Rubber World, 60, 418-19, 1919.
- 3 India Rubber World, 63: 237-38, 1921.
- 4 Paul, P. T. Chem. Abstr., 40: 2032<sup>3</sup> e <sup>4</sup>); 1946 Chem. Abstr., 35: 4996<sup>7</sup>); 1941 Chem. Abstr., 38, 3163-64<sup>1</sup> e <sup>2</sup>), 1944.
- 5 STAUDINGER, H. and BONDY, H. F. Rubber Chem. Techn., 3: 589, 1930.
- 6 STAUDINGER, H. and Bondy, H. F. Ob cit., 512-13.

