

# Resinas Naturais

## *Natural Resins*

Bárbara Gigante

INETI, Departamento de Tecnologia de Indústrias Químicas  
Estrada do Paço do Lumiar, 22, 1649-038 Lisboa, Portugal

### Resumo

Apresenta-se uma descrição sucinta sobre a origem, propriedades físicas, classificação e composição química das resinas naturais de origem vegetal mais abundantes. Faz-se também referência às resinas com origem em insectos. Salienta-se a sua aplicação, ao longo dos tempos, como adesivos e na composição de tintas e vernizes ou na manufactura de objectos de interesse museológico que interessa preservar. Jóias e pequenas esculturas são feitas com resinas fósseis (âmbar) ou com resinas duras de copal, enquanto que alguns artigos em borracha têm interesse como artefactos de arqueologia industrial.

### Palavras-chave

Resinas naturais; Origem; Classificação; Composição química.

### Abstract

A short description of the origin, physical properties, classification and chemical composition of the most abundant natural resins from trees and plants is presented, some of which have been used since immemorial times as adhesives and coatings. It is in this form that they occur most commonly as museum materials. Fossil resins such as amber and hard copals have also been used to make objects such as jewellery or small sculptures, while articles of rubber have increasing interest as artefacts of industrial archaeology.

### Keywords

Natural resins; Origin; Classification; Chemical composition.

## ■ Introdução

As resinas naturais são matérias-primas, conhecidas desde tempos remotos, com múltiplas aplicações, que envolvem protecção de superfícies, preservação e mumificação, uso como isolantes e adesivos, emprego com fins medicinais e cosméticos, e, ainda, são materiais com utilização em rituais e cerimónias.

Com excepção da goma-laca, que é de origem animal, todas as outras resinas naturais são de origem vegetal.

A maior parte das resinas de origem vegetal têm origem no metabolismo secundário de árvores ou arbustos das espécies dos grupos das gimnospérmicas e das angiospérmicas. São obtidas sob a forma de líquidos espessos (gemas) a partir de cortes nos troncos, que podem ser provocado por agentes naturais (vento, fogo, raios) ou de um modo bem dimensionado com fins comerciais.

As gemas, também chamadas oleorresinas ou bálsamos, ao perderem os seus componentes mais voláteis (óleos essenciais) por evaporação ou destilação, deixam um resíduo sólido pouco duro (a resina), insolúvel em água mas solúvel em álcool e em hidrocarbonetos, que com o tempo, devido à oxidação e polimerização de alguns dos seus componentes, se vai tornando mais duro e insolúvel.

As resinas naturais são substâncias amorfas, inodoras ou com um ligeiro aroma; translúcidas ou transparentes; brilhantes, cuja cor vai do amarelo ao castanho escuro. Quando sólidas fracturam como o vidro, quando aquecidas amolecem e finalmente fundem, podendo inflamar-se e arder com chama fuliginosa. O aroma das oleorresinas deve-se a alguns dos componentes dos óleos essenciais que fazem parte da sua constituição.

Devido ao desenvolvimento industrial e à elevada procura deste tipo de materiais, as resinas naturais foram sendo substituídas por produtos e resinas sintéticas. Contudo, algumas resinas naturais, devido às suas propriedades físicas e químicas, mantêm ainda importância industrial, tanto nas indústrias de cosméticos e farmacêutica, como nas de tintas e vernizes.

Os termos resina, oleorresina, bálsamo e, até mesmo, terebintina têm sido muitas vezes utilizados com o mesmo significado, mas de uma forma rigorosa correspondem a materiais diferentes que se distinguem pela sua fluidez ou pela sua origem vegetal.

A maior ou menor fluidez das resinas, deve-se à presença de componentes de peso molecular baixo (mono- ou sesqui-terpenos) que são líquidos e dissolvem os componentes de peso molecular mais elevado (di- ou tri-terpenos) que fazem parte da sua constituição. Conhecer a composição das resinas naturais é importante para a compreensão dos fenómenos de degradação, assim como na escolha dos processos de intervenção adequados e necessários à conservação de muitos dos objectos cujo valor artístico e patrimonial interessa preservar.

## ■ Composição química

A composição química das resinas naturais é variada, mas de um modo geral pode dizer-se que a maioria dos compostos são ácidos, alcoóis ou cetonas pertencentes a uma classe muito extensa de compostos químicos: os terpenos.

Os terpenos são compostos muito abundantes na Natureza, tanto nas plantas como nos animais, e podem ser considerados como polímeros do isopreno ( $C_5 H_8$ ) (Fig. 1)

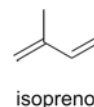


Fig. 1 Isopreno.

De acordo com o número de átomos de carbono, os terpenos agrupam-se do seguinte modo:

- $C_{10}$  - monoterpenos
- $C_{15}$  - sesquiterpenos
- $C_{20}$  - diterpenos
- $C_{25}$  - sesterterpenos
- $C_{30}$  - triterpenos
- $C_{40}$  - carotenos
- $(C_5)_n$  - poliisoprenos

As resinas naturais mais abundantes contém sobretudo mono-, sesqui-, di- e tri-terpenos. É interessante notar que os di- e os tri-terpenos, em conjunto, nunca são componentes da mesma resina.

A composição química das resinas naturais pode sofrer alteração ao longo do tempo, devido a isomerização, oxidação e também polimerização, por exposição ao ar e à luz ou aos diferentes tipos de processamento a que são submetidas. Estas alterações traduzem-se visualmente em alterações da cor com progressivo escurecimento, perda de transparência e de brilho.

## ■ Classificação

As resinas podem ser classificadas de acordo com a sua composição química, a espécie que lhes deu origem ou a sua idade.

Dado que as resinas mais abundantes e importantes do ponto de vista económico e tecnológico são essencialmente constituídas por di- e tri-terpenos e estes dois tipos de compostos não fazem parte de uma mesma resina, do ponto de vista químico as resinas podem classificar-se em diterpénicas e triterpénicas.

Como as resinas diterpénicas são segregadas, essencialmente, por um número restrito de famílias vegetais, a sua sub-divisão faz-se de acordo com os nomes daquelas famílias e sub-famílias. Isto já não acontece com as resinas triterpénicas, segregadas por espécies vegetais muito variadas.

As resinas naturais são classificadas ainda, de acordo com a sua idade, como recentes, recentes-fósseis e fósseis, característica básica à qual se pode associar outras para as diferenciar melhor.

As resinas fósseis são as resinas que tiveram origem em plantas já extintas. Algumas resinas fósseis sofreram variação considerável na sua composição química devido não só ao envelhecimento, mas também ao modo como foram recolhidas, o que pode ter acontecido há muitos anos.

As resinas recentes são extraídas de plantas vivas. Estas são particularmente interessantes do ponto de vista ecológico, pois são as únicas resinas que, pelo facto de se regenerarem, constituem matérias-primas renováveis.

A transição de recentes para recentes-fósseis é flexível. Estas últimas incluem resinas fossilizadas mas segregadas ou recolhidas a partir de espécies ainda existentes.

## ■ ■ Resinas Diterpénicas

Estas resinas são segregadas por árvores do grupo das *Coniferae* e da família das *Leguminosae*, sendo os diterpenos os componentes maioritários (Tabela 1).

As *Coniferae* subdividem-se ainda em três famílias: *Pinaceae*, *Cupressaceae* e *Araucariaceae*.

Tabela 1 Composição mineralógica das amostras obtida por difracção de raios X.

<b>Coniferae</b>			<b>Leguminosae</b>
<b>Pinaceae</b>	<b>Cupressaceae</b>	<b>Araucariaceae</b>	
<i>Pinus</i> spp. (colofónia) <i>Picea</i> spp. (pez de Burgundy)	<i>Tetraclinis articulata</i> (sandáraca)	<i>Agathis</i> spp. (cauri, copal de Manila)	<i>Hymenaea</i> spp. (copal de Zanzibar, copal do Brasil ou resina de jatobá etc.)
<i>Abies</i> spp. (terebintina de Estrasburgo; bálsamo do Canadá)	<i>Juniperus</i> spp.	<i>Araucaria</i> spp. (resina de pinheiro do Paraná ou araucária)	<i>Copaifera</i> spp. (bálsamos de copaibas)
<i>Larix</i> spp. (terebintina de Veneza)	<i>Cupressus</i> spp.		Guibourtia, Tessmannia, Daniellia (copal do Congo, copal de Benguela, etc.)
<i>Pseudotsuga menziessii</i> (bálsamo do Oregon)	<i>Thuja</i> spp.		

Para além destas há outras duas famílias, *Taxodiaceae* e *Podocarpaceae*, e outros géneros que não são aqui referidos por produzirem quantidades pouco significativas de resina.

No caso das oleorresinas da família das *Coniferae*, sobretudo no caso das diferentes espécies de *Pinus* (*Pinaceae*), o óleo essencial (óleo de terebintina ou aguarrás) é um componente muito importante e abundante que é extraído por destilação. Outros géneros de *Pinaceae*, sobretudo *Picea*, *Abies* e *Larix*, produzem também óleos voláteis como os *Pinus*, mas em quantidades reduzidas pelo que têm pouca aplicação.

Quimicamente o óleo de terebintina ou aguarrás é uma mistura de monoterpenos,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, limoneno,  $\Delta^3$ -careno,  $\beta$ -felandreno,  $\alpha$ - e  $\beta$ -mirceno e outros componentes minoritários (Fig. 2) cuja percentagem depende não só da espécie vegetal, como do

país ou da região de origem. Os monoterpenos oxigenados são os responsáveis pelo odor deste tipo de produtos.

Os ácidos resínicos do tipo abiético e do tipo pimárico (Fig. 3) são os compostos mais abundantes nas resinas da família *Pinaceae*, as quais são resinas pouco duras, insolúveis em água e solúveis em solventes orgânicos e não polimerizadas.

Os compostos com estrutura labdânica (Fig. 4) são sobretudo encontrados nas *Cupressaceae* enquanto nas *Araucariaceae* se encontram compostos dos três grupos, com maior incidência de compostos labdânicos polimerizados.

As *Leguminosae* dão resinas muito fluidas como, por exemplo, o bálsamo de copaíba, que contém compostos labdânicos, enantiómeros dos encontrados

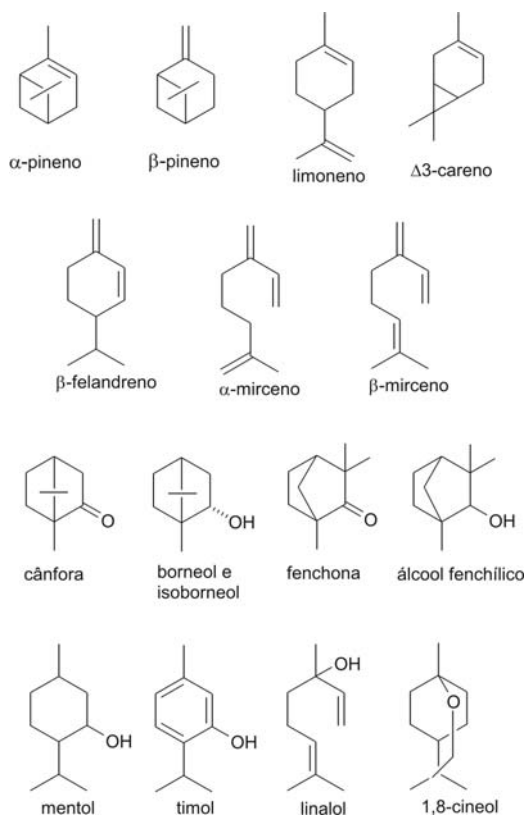


Fig. 2 Monoterpenos mais importante na composição da aguarrás.

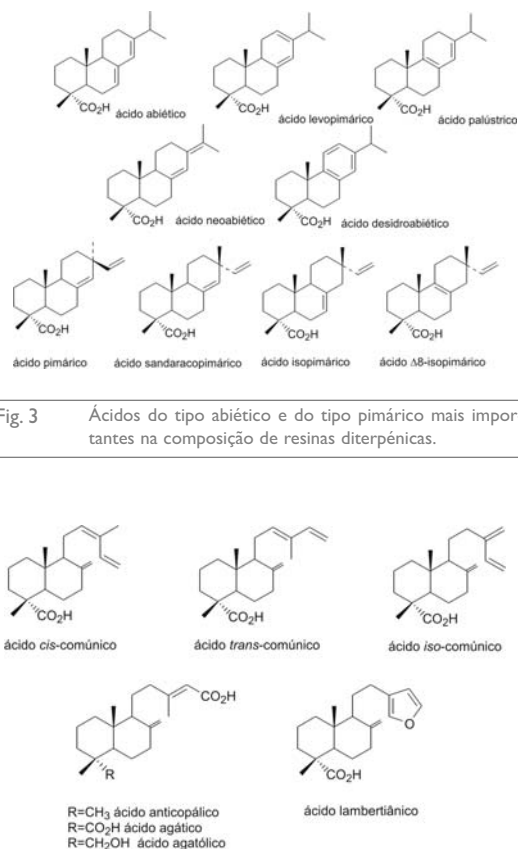


Fig. 3 Ácidos do tipo abiético e do tipo pimárico mais importantes na composição de resinas diterpénicas.

Fig. 4 Ácidos do tipo labdânico mais importantes na composição resinas das *Coniferae*.

nas *Cupressaceae*, dissolvidos em sesquiterpenos. Quando duras (resinas copal) os compostos estão polimerizados. Exemplos de alguns diterpenos deste tipo são apresentados mais à frente na figura 10.

### ■ ■ ■ Resinas Diterpénicas mais importantes

#### ■ ■ ■ ■ Resinas das Pinaceae

##### Colofónia ou Pez

A colofónia é a resina natural mais importante e abundante. Este nome é dado à resina obtida a partir de pinheiros (*Pinus* spp.) após destilação dos óleos essenciais, vulgarmente chamados terebintinas ou óleos de terebintina. Nalgumas regiões estas duas designações podem confundir-se e designar também a resina de outras espécies de *Pinaceae* (*Abies*, *Larix*, *Picea* e outras).

É uma resina utilizada desde a mais remota antiguidade. O termo colofónia deriva do nome de uma cidade da Jónia, na actual Turquia, chamada Colophon, onde esta resina era comercializada já no século I.

Das várias espécies de *Pinaceae* que produzem resina, os pinheiros, de que há 110 espécies diferentes, são as mais importantes. Abundam na zona temperada do hemisfério norte (Europa, Ásia e América do Norte) e também na Nova Zelândia e são a fonte mais abundante de oleorresina, que é segregada naturalmente do tronco. O pinheiro bravo da Europa (*Pinus pinaster*) produz cerca de 3 kg de resina por ano, mas há espécies na América do Norte que produzem 4 a 5 kg por ano. Por isso, as resinas de pinheiros são as mais abundantes e baratas resinas naturais.

Qualitativamente, a composição química das resinas das diferentes espécies é muito semelhante, havendo variações apenas do ponto de vista quantitativo. Na Tabela 2 apresenta-se a composição em diterpenos das resinas de vários pinheiros e de outras *Pinaceae*.

A importância da colofónia reside no facto de ser uma resina recente muito abundante, portanto um recurso renovável, com composição química que permite modificações e derivatizações de que resultam resinas com composições diferentes e propriedades físico-químicas melhor adaptadas às aplicações industriais a que se destinam.

##### Pez de Burgundy

Este é o nome dado na Europa à resina amarela brilhante obtida por destilação da gema segregada por coníferas (*Picea* spp.), em particular por uma epícea originária da Noruega (*Picea abies*), designada vulgarmente por pinheiro alvar ou abeto vermelho. É uma resina solúvel em álcool, acetona ou ácido acético e muito utilizada no restauro de objectos em talha. Na América do Norte, os indígenas utilizavam a resina das epíceas locais (*Picea glauca* e *P. sitchensis*) no revestimento dos barcos e como pastilha elástica.

##### Terebintina de Estrasburgo / Bálsamo do Canadá /

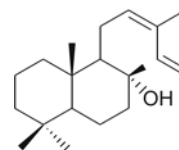
##### Bálsamo do Oregon

Estas são as designações pelas quais são conhecidas as resinas dos abetos (*Abies* spp.), coníferas que abundam sobretudo no hemisfério norte, em particular na Europa e América do Norte.

Na Europa o *Abies alba* segrega uma oleorresina conhecida como Terebintina de Estrasburgo, que os italianos chamam “*olio de abezzo*”, enquanto que na América do Norte o *A. balsamea* segrega o chamado Bálsamo do Canadá, muito conhecido pela sua utilização em microscopia.

A composição química das resinas destas diferentes espécies de abetos é semelhante quanto à sua composição de diterpenos (ácidos do tipo abiético e pimárico) e caracteriza-se por elevadas quantidades de *cis*-abienol (Fig. 5), um álcool labdânico que polimeriza facilmente e que pode ser responsável pelas características particulares desta resina.

Tal como a Terebintina de Estrasburgo, o Bálsamo do Canadá foi também muito utilizado na composição de tintas sobretudo no decurso do século XIX.



cis-abienol

Fig. 5 Cis-abienol.

Tabela 2 Composição em diterpenos da resina dos pinheiros e outras *Pinaceae*.

Origem	Ácidos do tipo abiético				Ácidos do tipo pimárico				Outros
	Levopim./palústrico	Abiético	Neo-abiético	Desidro-abiético	$\Delta^8$ -isopimárico	Pimárico	Sandaraco-pimárico	Iso-pimárico	
<i>Pinus pinaster</i> ( Colofónia)	39	14	18	4	0,2	8	2	12	
<i>Pinus halepensis</i>	37	10	1,5	4	-	1,2	10	39	
<i>Pinus sylvestris</i>	34	28	10	8	1	19	3	1,5	
<i>Pinus merkusii</i>	38	16	3	4	-	-	10	15	Ác. mercúrico (ác. desidroagático) 10 %
<i>Pinus elliotti</i>	38	9	3	8		4,5	1,5	21	Ác. comúrico 4%
<i>Pinus palustris</i>	52	9	13	8	1	5,5	1	10	
<i>Pinus ponderosa</i>	40	11	11	8		7,5	3	15	
<i>Pinus lambertiana</i>	4	4	2	8	0,5	-	3	22	Ác. lambertiânico 56%
<i>Pinus cembroides</i>	1	10	0,5	8	60	0,5	6	13	
<i>Pinus monticola</i>	1	1	0,5		1	1	3	13	Ác. anticopálico 60%
<i>Abies alba</i> (Terebintina de Estrasb.)	12	20	17	0,6	-	-	1	1,5	Abienol 46%
<i>Abies balsamea</i> (Bálsamo do Canadá)	20	20	20	0,7	-	-	1	3	Abienol 27%
<i>Larix decidua</i> (Terebintina de Veneza)	12,5	7,5	5,5	2	-	0,5	1	18,5	Larixol 3% Acetato de larixilo 33%

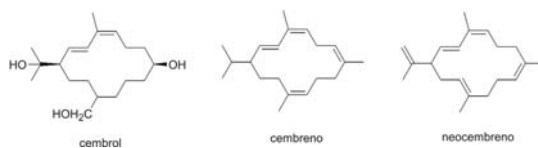


Fig. 6 Diterpenos monocíclicos característicos da composição química do bálsamo do Oregon.

O bálsamo do Oregon é segregado abundantemente pelo abeto de Douglas (*Douglas fir*, *Pseudotsuga menziesii*). Para além do seu teor em ácidos resínicos, a sua composição é caracterizada por conter um álcool diterpénico monocíclico (10%), o cembrol, e os seus produtos de desidratação, os cembrenos (Fig. 6).

*Terebintina de Veneza* ( ou *Terebintina de larício*)

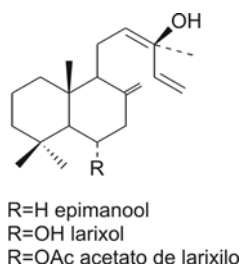


Fig. 7 Compostos labdânicos mais abundantes na resina de larício.

O larício (*Larix europaea* ou *L. decidua*) é uma espécie de conífera, que cresce na Europa e na América do Norte, cuja resina quando recente é semilíquida e conhecida por Terebintina de Veneza. Este nome leva a que a confundam com aguarrás. Também se pode obter aguarrás da oleoresina de larício, mas por ser pouco abundante tem reduzida aplicação. Quimicamente, para além dos ácidos resínicos do tipo abiético e pimárico, tem quantidades elevadas de compostos labdânicos, sobretudo epimanol, larixol e acetato de larixilo (Fig. 7). Estes dois últimos compostos não ocorrem em nenhuma outra resina, pelo que a sua presença indica a utilização deste tipo de resina.

A Terebintina de Veneza aparece citada na composição de perfumes e de vernizes utilizados por artistas nos séculos XVI e XVII. Depois de seca fica muito brilhante.

## ■ ■ ■ ■ Resina das Cupressaceae

### Sandárcaca

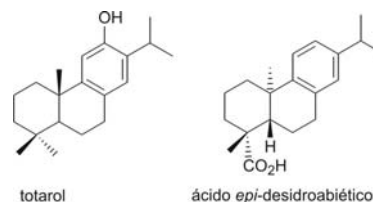
Sandárcaca é o nome dado à resina recente segregada pelos ciprestes, sobretudo dos géneros *Cupressus*, *Juniperus* e *Thuja*. A fonte mais abundante desta resina é o cipreste de Cartagena (*Tetraclinis articulata*, antigamente chamado *Callistris quadrivalvis*), que é encontrado no Norte de África e na Europa.

A sandárcaca, também chamada resina de tuia, é uma resina dura, com o aspecto de lágrimas de cor amarela clara muitas vezes coberta por pó branco; é facilmente solúvel em acetona e álcool.

A sua composição química varia com a espécie que lhe

deu origem, mas é caracterizada por conter sobretudo ácido comúnico (70 %), para além de ácido sandaracopimárico e fenóis como o totarol (Fig. 8).

A resina dos ciprestes da Austrália (*Callistris* spp.)

Fig. 8 Totarol e ácido *epi*-desidroabiético.

tem como componente característico o ácido *epi*-desidroabiético também chamado ácido calistrísico (Fig. 9).

Esta resina é muito utilizada no fabrico de vernizes utilizados na pintura a óleo e em trabalhos de litografia e de fotogravura, bem como em douraço. Fazia parte da composição do verniz mais comum nos séculos XVI e XVII.

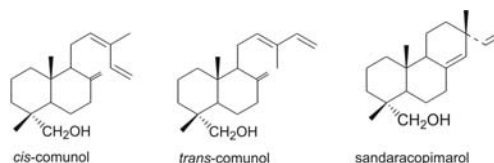


Fig. 9 Alcoóis característicos da composição da resina das Araucariaceae.

## ■ ■ ■ ■ Resina das Araucariaceae

As resinas segregadas pelas coníferas do género *Agathis*, principais produtoras de resina do hemisfério sul, particularmente na Austrália, Nova Zelândia, Malásia e Filipinas, são de um modo geral designadas por resina de copal cauri e de copal de Manila, ou simplesmente cauri e copal de Manila.

Copal é uma designação para uma grande variedade de resinas recentes ou recentes-fósseis com origem botânica e geográfica muito diferentes. A esta designação está sempre associado o nome da sua origem geográfica.

Coníferas do género *Araucaria* crescem na Argentina, Brasil, Chile e nas ilhas Norfolk. No Brasil a resina do pinheiro do Paraná ou pinheiro brasileiro (*Araucária angustifolia*) foi, até há cerca de 30 anos, utilizada no fabrico de vernizes.

A composição química da resina das *Araucariaceae* é análoga, variando com o facto de ser recente ou recente-fóssil. Para além dos ácidos resinicos, tais como os ácidos abiético, sandaracopimárico, agático, comúncio e policomúncio, na sua composição podem ser encontrados alcoóis, tais como o sandaracopimarol e os dois isómeros do comunol (Fig. 9).

A dificuldade em relacionar a composição química com a espécie vegetal que lhe deu origem advém das misturas que são feitas nos locais de recolha. Daí estarem em curso muitos estudos que têm em vista o esclarecimento desse assunto.

#### Cauri

Cauri, ou resina de copal de cauri, é a resina de copal mais importante. É um produto da *Agathis australis*, árvore emblemática da Nova Zelândia.

A oleoresina desta árvores é de tal modo abundante que antigamente caía dos troncos para o solo. Daí que possa ser encontrada também como uma resina recente-fóssil. No século XIX era recolhida e exportada para o fabrico de vernizes de elevada qualidade. Quando recente-fóssil é muito dura. A sua resistência e durabilidade faz com que seja muito utilizada em trabalhos de talha.

#### Copal de Manila

A copal de Manila é obtida de *Agathis dammara* (*Dammara orientalis*), espécie muito abundante na Indonésia e nas Filipinas.

Esta resina quando recente é fluida e solúvel em álcool, quando recente-fóssil é semidura e insolúvel em álcool. Tanto as recentes como as recentes-fósseis são conhecidas localmente por vários e diferentes nomes.

## Resinas das Leguminosae

### Resinas de copal e bálsamos de copaíbas

As árvores da família das Leguminosae que produzem resina são todas de origem tropical, pertencentes à tribo *Detarieae* da subfamília *Caesalpinioideae* (*Hymenaea* spp.). As resinas podem ser recentes ou recentes-fósseis e têm composição diferente conforme a sua origem botânica ou geográfica.

A origem de muitas destas resinas de copal e bálsamos de copaíbas é pouco clara pois desde a sua colheita até serem encontradas e utilizadas, são misturadas ou sofrem vários tratamentos. Quimicamente são as resinas menos estudadas, sobretudo as de origem africana.

O tipo de diterpenos é diferente do das resinas das coníferas, sendo quase todos enantiómeros dos ácidos labdânicos (Fig. 10) anteriormente referidos.

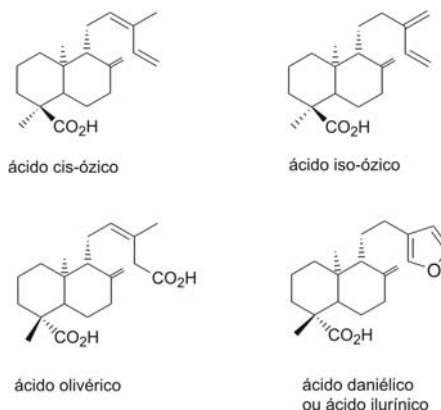


Fig. 10 Ácidos do tipo labdânico mais importantes na composição da resinas das Leguminosae.

As resinas de copal sólidas são constituídas essencialmente por um polímero do ácido óxico, que é um enantiómero do ácido comúncio com a diferença de que tem o grupo carboxílico em posição equatorial em vez de axial. A proporção deste polímero nas resinas de copal de origem africana varia entre 45 e 85%. Os valores mais elevados foram encontrados nas resinas de copal de Zanzibar, Serra Leoa e Accra.



As resinas de copal do Congo, Angola e Benguela têm composição diferente, sobretudo em termos quantitativos, embora as espécies botânicas em que têm origem sejam as mesmas. Nestas pode encontrar-se um isômero do ácido ózico, o ácido *iso*-óxico.

Os bálsamos de copaibas são obtidos a partir de diferentes espécies de *Copaifera* (*Hymenaea courbaril*), sendo recolhidos em larga escala na Amazónia. Estas resinas também são conhecidas pelo nome genérico de resina de copal do Brasil ou resina de jatobá. São muito utilizadas em medicina natural e no restauro de pinturas do período colonial, época em foram largamente utilizadas pelos pintores de certas escolas sul americanas. Dada a sua fluidez, em regiões mais remotas, fazem parte de misturas combustíveis para motores diesel. Há outros bálsamos análogos ao de copaiba da América do Sul. Assim o bálsamo de copaiba africana, antigamente conhecido como “óleo de madeira” é obtido em larga escala de uma árvore da savana, *Danielli oliveri* e contém elevadas quantidade de ácido daniélico (ácido ilurínico), que é um enantiômero do ácido lambertiânico que se encontra em resinas de pinheiro.

Outra resina desta família é a goma de cativa, que é extraída de uma árvore com o mesmo nome existente na América Central (*Prioria copaifera*), que, para além de outros diterpenos, tem como componente característica o ácido catívico (Fig. 11).

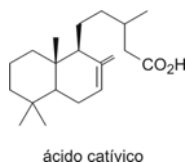


Fig. 11 Ácido catívico.

## Resinas Triterpénicas

As resinas triterpénicas têm origem em numerosas espécies ou famílias vegetais, predominantemente, mas não exclusivamente, de origem tropical.

Como o nome indica, os seus componentes maioritários são os triterpenos, compostos com 30 átomos de carbono e formados por ciclização do esqualeno ou do seu 2,3-epóxido (Fig. 12).

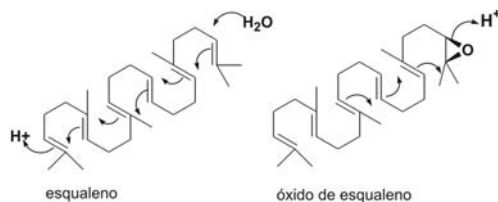


Fig. 12 Esqualeno e óxido de esqualeno.

O mecanismo da biossíntese dos triterpenos está bem definido, levando à formação de compostos tetra- e penta-cíclicos, embora também se formem alguns bi- e tri-cíclicos (Fig. 13).

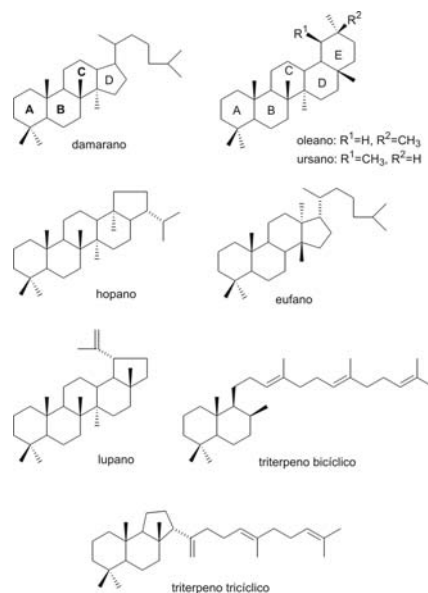


Fig. 13 Tipos de esqueleto dos triterpenos que ocorrem nas resinas triterpénicas.

Na Natureza todos os compostos têm um grupo funcional em C-3 e um grupo (ou ligação dupla) no outro extremo da molécula.

Os triterpenos encontrados nas resinas naturais não estão polimerizados mas são oxidáveis. Por estarem dissolvidos em sesquiterpenos e também em monoterpenos, estas resinas quando recentes são líquidos viscosos.

Nalgumas resinas, para além da fracção triterpénica solúvel em alcoóis, aparecem também alguns polímeros de hidrocarbonetos com peso molecular pouco elevado insolúveis em álcoois. Tradicionalmente, estas duas fracções denominam-se, respectivamente,  $\alpha$ - e  $\beta$ -resenos.

### ■ ■ ■ Resinas Triterpénicas mais importantes

Dâmara e mástiques são as resinas triterpénicas mais valiosas para utilização nos vernizes para tintas. Isto deve-se ao facto de amarelecem mais dificilmente do que as resinas das *Coniferae* e do que as resinas de copal das *Leguminosae*.

Inicialmente são muito claras amarelecendo com o tempo, mas nunca de um modo muito acentuado.

O resultado da oxidação é a formação de produtos mais polares, cuja remoção implica a utilização de solventes de polaridade mais elevada, como alcoóis e cetonas de peso molecular pouco elevado.

#### Dâmara

As dâmara, ou resinas de dâmara, são resinas recentes (Dâmara branca) ou recente-fósseis (Dâmara castanha fóssil e Dâmara negra) obtidas das árvores da família *Dipterocarpaceae* e subfamília *Dipterocarpoideae*, que compreende vários géneros e múltiplas espécies, a maior parte tropicais. Encontram-se nas Seychelles, Filipinas, Nova Guiné, Malásia e Indonésia, Índia e Tailândia. A produção de resina é muito variável, podendo ir de alguns quilograma até vinte ou trinta quilograma por ano.

Só algumas destas resinas continuam a ser exportadas para o Ocidente e a fazer parte da composição de muitos vernizes utilizados em belas-artes; outras, apenas conhecidas pelos nomes locais, podem ser encontradas como componentes de elementos etnográficos. Normalmente os nomes por que são conhecidas no Ocidente estão relacionados com o nome do porto por onde foram exportadas como, por exemplo, Padang e Singapura.

Nas dâmara recentes, a fracção insolúvel em álcool é constituída por um polímero que foi identificado como um policadineno (Fig. 14), enquanto que na fracção solúvel, para além de derivados com esqueleto oleanano, ursano e hopano (Fig. 13), se encontram triterpenos da

série dos damaranos (Fig. 15) a que deram o nome.

Há documentos que referem o conhecimento e utilização das dâmara desde 1829. Foi encontrada uma garrafa com esta resina, datada de 1851, no estúdio do pintor inglês Turner. Também há referências à sua utilização no verniz “resin V” inventado pelo químico francês, do século XIX, J. B. Vibert. Este verniz, comercializado durante muito tempo, tinha, para além de  $\beta$ -reseno, óleo de papoila diluído em aguardente.

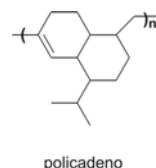


Fig. 14 Estrutura do policadino.

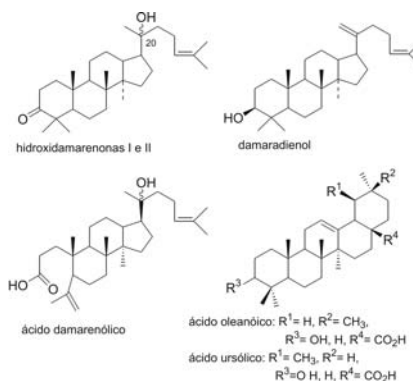


Fig. 15 Exemplos de alguns dos compostos triterpénicos que ocorrem nas dâmara.

Os **Bálsamos de Gurjun**, oleoresinas muito fluidas semelhantes aos bálsamos de copaibas, mas constituídas por triterpenos dissolvidos em sesquiterpenos, correspondem a uma variedade particular deste tipo de resinas. São utilizados tal e qual na composição de vernizes.

#### Mástique (ou resina de mástique)

Mástique (também chamada resina de mástique, resina de almécega ou resina de pistáquio) é o nome dado a uma resina recente, de cor amarela ou esverdeada, que é retirada do tronco de arbustos do género *Pistacia* da

família das *Anacardiaceae*. O mais importante é o lentisco (*Pistacia lentiscus*), muito abundante nas ilhas gregas.

Como o lentisco é uma planta mediterrânica, a sua resina é conhecida e utilizada desde a antiguidade, quer com fins terapêuticos, quer em vernizes. Um arbusto pode produzir um quilograma de resina por ano.

Dissolve-se muito bem em óleo de terebintina e em muitos solventes, sobretudo aromáticos, tais como o tolueno ou o xileno.

Quimicamente é semelhante às dâmara, mas com uma composição mais variada e ainda não completamente esclarecida. Tem ácidos da série eufano e compostos pentacíclicos da série oleano. Também se encontram polímeros de hidrocarbonetos insolúveis em álcoois.

Outras resinas do género *Pistacia* são a terebintina de Chipre (*P. terebinthus*) e a terebintina de Quios (*P. terebinthus*, var. *atlantica*), que se encontram na Turquia, Chipre e por todo o Médio Oriente, que também dão oleorresinas muito fluidas.

Dada a sua fluidez, estas resinas podem ter sido utilizadas em vernizes tal e qual. São deste tipo algumas das resinas encontradas em sarcófagos no Egipto. Em Chipre é também utilizada no fabrico de pastilha elástica.

Há outras resinas de pistáquio, como a chamada mástique indiano de Bombaim produzida pelas espécies *Pistacia khinjuk* e *P. cabulica*.

Nas mástiques a parte polimérica foi identificada como tendo a estrutura do *cis*-1,4-poli- $\beta$ -mirceno, como se pode ver na Figura 16. A fracção solúvel em álcool é constituída por compostos tetracíclicos com esqueletos do tipo eufano e damarano, embora também se encontrem triterpenos bicíclicos e tricíclicos (Fig. 17).

### Elemis

As elemis são resinas recentes, também de cor amarela ou esverdeada, opacas que ficam castanhas quando solidificam, segregadas por árvores da família das *Burseraceae*, principalmente dos géneros *Canarium*, *Bursera*, *Amyris* e *Protium*. A mais conhecida é a elemi de Manila, segregada pela *Canarium indicum* muito abundante nas Filipinas.

Há outras elemis como a elemi mexicana, que é um produto da *Amyris elemifera*, a elemi das Indias Ocidentais, extraída da *Dacryodes hexandra*, e outras.

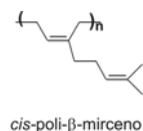


Fig. 16 Estrutura do *cis*-1,4-poli- $\beta$ -mirceno.

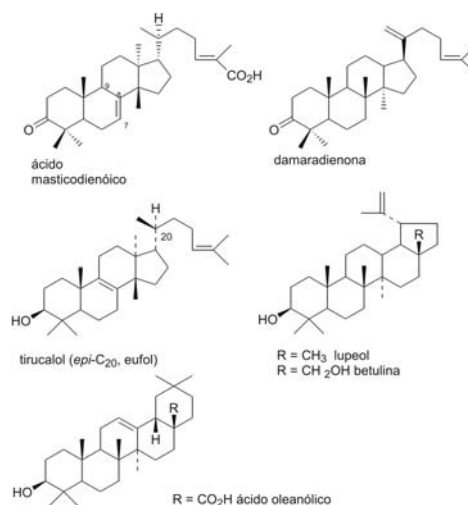


Fig. 17 Exemplos de alguns dos compostos triterpénicos que ocorrem nas resinas de mástique.

Nalgumas regiões, estes tipos de resinas são confundidos. Por exemplo, na Índia a oleorresina da *Canarium strictum* é erradamente chamada de dâmara.

Na sua composição química encontram-se compostos triterpénicos da série dos alcoóis pentacíclicos, tais como a  $\alpha$ - e a  $\beta$ -amirina (Fig. 18), e também ácidos da série eufano. Contêm sesquiterpenos em quantidades elevadas, o que as torna maleáveis e com agradável cheiro a citrinos.

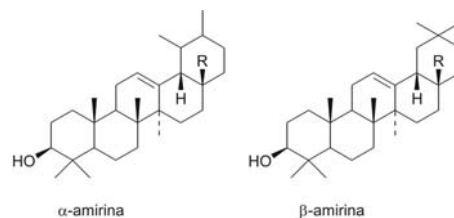


Fig. 18  $\alpha$ - e a  $\beta$ -amirina.

### Outras resinas triterpénicas

Exemplos deste tipo de resinas são o insenso, a mirra, a benzoína, os bálsamos do Peru e de Tolu. Estas resinas, para além de compostos triterpénicos contêm, como componentes maioritários, outros compostos químicos, tais como ésteres dos ácidos benzóico e cinâmico.

### ■ ■ Resinas Fósseis

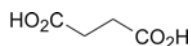
O termo “fóssil” não é exacto, pois é aplicado, de um modo geral, às resinas que endureceram com o passar dos anos e que, nalguns casos, se encontram incluídas em extractos geológicos ou em minas. Devido à erosão, as resinas fósseis podem ser arrastadas para os cursos de água e para o mar.

Dada a sua dureza, brilho e cor foram e continuam a ser muito utilizadas quer em vernizes quer na manufatura de artefactos sofisticados como as jóias.

#### Âmbar do Báltico

O âmbar ou succinite (nome mineralógico) é a resina fóssil mais conhecida e que tem origem em coníferas do período terciário (*Pinites succinifera*). É uma resina muito dura e insolúvel em todos os solventes, com colorações que vão do amarelo ao castanho. Apresenta excelentes propriedades dieléctricas e decompõe-se sem fundir a ca. de 370 °C. Pode dizer-se que tem características de substância polimérica de elevado peso molecular.

A composição química deste tipo de resinas tem sido muito difícil de estudar devido à sua baixa solubilidade. Os estudos sobre a fracção que é solúvel em éter mostra que contém ácido succínico (Fig. 19) livre e esterificado por alcoóis de cadeia longa e ramificada como o comunol.



ácido succínico

Fig. 19 Ácido succínico.

### Outros âmbares

Há outras resinas fósseis também chamadas âmbares com composição química muito diferente que depende

da área geográfica onde são recolhidas. Em comum têm o facto de serem muito duras e insolúveis, confirmando a sua estrutura polimérica. Exemplos de outros tipos de âmbares são: a simetite ou âmbar siciliano; a rumanite ou âmbar da Roménia; o âmbar espanhol; o âmbar de Chiapas; o âmbar colombiano e o âmbar japonês.

### ■ ■ Borracha

O termo borracha abrange hoje muitos materiais sintéticos, mas aqui vamos referir-nos à borracha natural.

A borracha resulta do tratamento dado ao líquido leitoso, látex, segregado pela *Hevea brasiliensis* (*Euphorbiaceae*), planta originária da América Central e do Sul.

Ainda antes dos europeus chegarem à América, já os nativos faziam artefactos, como bolas, solas para sapatos e outros objectos com o látex.

Quimicamente é um polímero do isopreno, composto por longas cadeias de carbono e hidrogénio com muitas ligações duplas (Fig. 20). É devido a esta estrutura que a borracha apresenta elevada elasticidade.

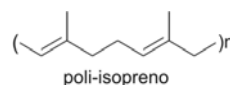


Fig. 20 Poli-isopreno.

Por outro lado, apresenta elevada solubilidade e oxida-se com perda de propriedades físicas devido à sua insaturação. O seu tratamento com enxofre (vulcanização), descoberto por Goodyear, permitiu a sua estabilização e endurecimento e originou um material com múltiplas aplicações.

Actualmente são já encontrados muitos objectos de arqueologia industrial feitos com este material.

### ■ ■ Laca

A laca é uma resina com características químicas e físicas diferentes das anteriores, sobretudo em termos de viscosidade. É uma emulsão segregada por árvores

de origem oriental da família das *Anacardiaceae*, em que a espécie mais importante é a *Rhus vernicifera* D.C. que cresce na China e no Japão. Esta resina quando espalhada em superfícies adquire a estrutura de um filme espesso, flexível e durável.

Este tipo de resina tem sido utilizado desde há mais de 6 000 anos como material de revestimento em trabalhos de talha e também na manufactura de objectos. Quando lhe são adicionados pigmentos ou metais em pó, adquire tonalidades e efeitos muito utilizados com fins decorativos.

Quimicamente, a laca em bruto, tal como é extraída das árvores, é constituída por um conjunto de compostos solúveis em álcool e insolúveis em água (65 %), água (20 - 25 %), polissacáridos (10 %), compostos azotados insolúveis em água, uma enzima, a lacase (~1 %), e metais, como o cobre, em quantidades vestigiais.

A fracção hidrófoba maioritária é constituída por "urushiol", que é uma mistura de compostos muito semelhantes de fórmula geral (Fig. 21):

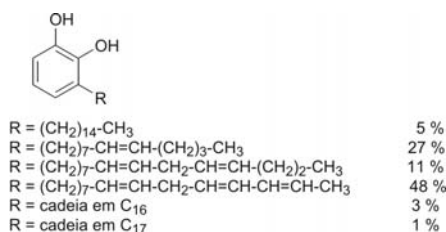


Fig. 21 "Urushiol".

A lacase é uma proteína coordenada a quatro átomos de cobre com peso molecular de 120 000. A variação do estado de oxidação do cobre é responsável pela oxidação dos fenóis que constituem a laca, tendo como consequência o seu endurecimento. A qualidade da laca está muito relacionada com as condições a que a secagem, e consequentemente a oxidação, se processa.

O estudo dos objectos de laca é muito difícil devido à sua insolubilidade após aplicação e endurecimento e à presença de materiais inorgânicos.

Há muitas variedades de laca (chinesa, japonesa, tailandesa, etc.), dependendo do país de origem e também do modo como foram ou são preparadas.

## ■ ■ Goma-Laca (Shellac – Resina De Insectos)

A goma-laca é uma resina natural de origem animal que ocorre na Índia e na Tailândia. É segregada e depositada nos ramos de árvores, como por exemplo a *Antea frondosa*, por um insecto, "*Coccus lacca* ou *Laccifer lacca*", de cuja seiva se alimenta. O termo deriva de "laksha", que significa 100 000, porque são milhares os insectos que cobrem os ramos das árvores. A colheita da resina é feita duas vezes por ano.

Esta resina é apresentada no comércio em torrões escuros e em finas escamas, semi-transparentes, com diversas tonalidades, indo do castanho ao amarelo pálido. Podemos encontrar no mercado a goma-laca indiana cor de limão ou cor de laranja, ou mais clara ou escura. Esta variação de cores é resultado da presença de corantes naturais presentes na seiva das árvores de que se alimentam os insectos ou das condições do tratamento posterior à colheita. Antes de ser comercializada, para além de um processo de limpeza, esta resina é muitas vezes sujeita a um processo de purificação por solubilização em solventes adequados e clarificação com hipoclorito de sódio ou com o uso de absorventes.

A goma-laca é solúvel em álcool absoluto (99%) em proporções variáveis de acordo com a utilização. É usada há pelo menos 2 500 anos. Tradicionalmente era utilizada para selar madeiras, cerâmicas, papelão e gesso. Actualmente também é empregue como verniz e isolante de moldes de gesso.

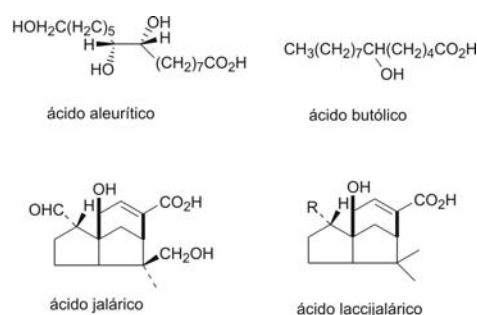


Fig. 22 Constituintes da goma-laca.

A composição química é complexa e depende muito do tipo de árvores de que se alimenta o insecto. De um modo geral é formada por polímeros de peso molecular pouco elevado (oligómeros) resultantes da esterificação entre si de poliácidos hidroxílicos. Estes ácidos são de dois tipos: compostos alifáticos relacionados com os ácidos gordos comuns, em que o maioritário é o ácido aleurítico (ácido tri-hidroxipalmítico), e o ácido butólico (6-hidroxitetradecanóico ou 6-hidroximirístico) (Fig. 22).

Os compostos alicíclicos são sequiterpenos derivados, como os ácidos jalárico e lacijalárico, que são ácidos carboxílicos, di-hidroxilados com um grupo aldeído.

A estrutura polimérica da resina de goma-laca é representada na Figura 23.

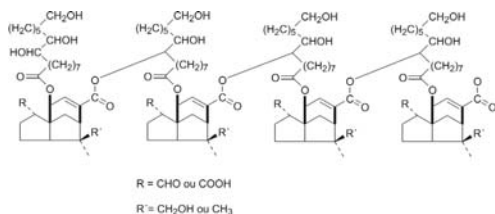


Fig. 23 Estrutura geral do polímero da resina de goma-laca purificada.

### Outra “resina” de insectos

Em certos estados do México, os indígenas utilizam na preparação das tintas e dos vernizes que aplicam em madeira, cerâmica e metal, um produto (axin ou aje) obtido a partir de insectos (*Coccus axin*) cuja composição química ainda é mal conhecida.

### ■ Agradecimentos

À Doutora Maria João Marcelo Curto pela revisão crítica deste trabalho e às minhas colegas Doutoradas M. Alexandra Esteves e M. Teresa Nogueira, respectivamente, pelas suas sugestões e revisão da terminologia botânica.

### ■ Bibliografia

Snell, F.; Snell, C.; “Natural Gums, Resins and Balsams”, *Dictionary of Commercial Chemicals*, D. Van Nostrand Company Inc., Amsterdam (1962) 578-597.

Fieback, K.; “Natural Resins”, *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, New York, vol A 23 (2002) 73-88.

Weaver, J. C.; “Natural Resins”, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, vol. 20 (1982) 197-206.

Mills, J. S.; White, R.; “Natural Resins and Lacquers”, *Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth-Heinemann, London, (1986) 83-110.

van der Doelen, G.A.; “Molecular Studies of Fresh and Aged Triterpenoid Varnishes”, Tese de Doutoramento, FOM-Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam (1999) 15-22.