

PREPARAÇÃO DE SAIS DO POLI[5,8-(5-METILENO NAFTALENOSSULFONATO)], E SUAS APLICAÇÕES EM PROCESSO DE RECURTIMENTO DE PELES DE ANIMAIS CURTIDAS AO CROMO

**Epaminondas Rodrigues Soares Junior*, Jayne Carlos de Souza Barboza,
 Antônio Aarão Serra**

Laboratório de Química Fina – Departamento de Engenharia Química
 Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL
 Caixa Postal – 116, CEP: 12.600-970 – Lorena/SP
 e-mail*: soaresep@dequi.fauenquil.br

Palavras-chave: Naftaleno, policondensação, recurtimento.

Área do Conhecimento: III – Engenharias

INTRODUÇÃO

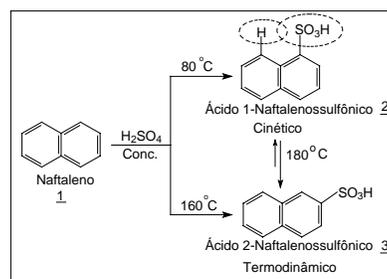
O poli[5,8-(5-metileno naftalenossulfo-nato de sódio)] é utilizado como curtente sintético e auxiliar de tingimento no recurtimento de peles animais ao cromo[1]. Sua característica principal reside no seu alto poder dispersante que favorece o atravessamento suave e uniforme de curtentes vegetais. A distribuição uniforme dos taninos no couro, resulta em maior uniformidade nos processos posteriores de neutralização e engraxe, proporcionando maior maciez ao couro e flexibilidade à flor (consistência ao couro). Seu poder dispersante se estende ao flobáfenos, evitando a formação de lodo; nos tingimentos, atua como excelente auxiliar de penetração e igualização; seu baixo índice de acidez e sua suave adstringência, proporciona couros cheios, de toque macio, que mantêm o caráter de couro ao cromo; regula ainda o pH dos banhos de curtimento vegetal; é empregado com vantagem na desacidulação, proporcionando clareamento da cor e firmeza da flor.

O interesse deste trabalho é melhorar as etapas do processo de obtenção do poli[5,8-(5-metileno naftalenossulfonato de sódio)] 6 a partir da sulfonação do subproduto naftaleno, oriundo de usinas siderúrgicas. Dentro desta linha de raciocínio foi também preparado diferentes sais, como de potássio e amônio, deste policondensado, para verificar se o comportamento destes é

semelhante ao sal de sódio no mesmo processo de recurtimento do couro ao cromo, buscando melhorar seu desempenho no recurtimento de peles de animais.

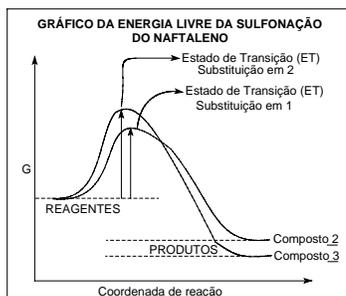
Os sais de ácidos naftalenossulfônicos monossustituídos são preparados a partir do naftaleno em três etapas distintas. Prepara-se o ácido 2-naftalenossulfônico 3, a partir de uma reação de sulfonação; faz-se a policondensação deste com formaldeído para obter o poli[5,8-(ácido 5-metileno naftalenossulfônico)] 5 e neutraliza-o com diferentes bases para fornecer diferentes sais[2-3].

Sulfonação do naftaleno 1:



No naftaleno 1, a posição 1 está mais ativada pelo núcleo benzênico adjacente. Contudo, esta mesma posição 1 é a mais impedida devido a proximidade deste segundo anel. O comportamento do naftaleno 1, frente a reação de sulfonação tem mostrado que, em baixas temperaturas, o hidrocarboneto aromático é sulfonado na

posição 1 e, em temperaturas mais elevadas



a sulfonação ocorre na posição 2. Controle cinético versus controle termodinâmico[4] na monossulfonação do naftaleno: composto 2 é formado mais rapidamente, controle cinético (menos estável) e o composto 3 é formado mais lentamente, controle termodinâmico (mais estável). A repulsão entre o H e o SO₃H, no composto 2 faz com que seja menos estável.

A sulfonação[3] ocorre mais rapidamente na posição 1 porque forma, nesse caso, um carbocátion intermediário mais estável, (produto cinético). Embora a sulfonação na posição 2 ocorra mais lentamente (produto termodinâmico), o ácido 2-naftalenossulfônico 3, uma vez formado, dificilmente dessulfona. Sua dessulfonação é 50 vezes mais lenta que a dessulfonação do ácido 1-naftalenossulfônico 2.

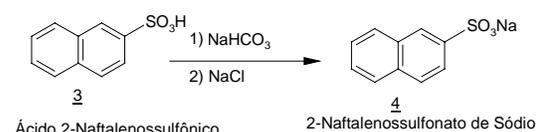
Geralmente os ácidos sulfônicos[5] são difíceis de serem isolados na forma livre, são utilizados em outras reações sem serem isolados.

A sulfonação[6] do naftaleno, a 80° C, produz principalmente ácido 1-naftalenossulfônico 2 e a 160° C produz principalmente ácido 2-naftalenossulfônico 3. O ácido 1-naftalenossulfônico 2, aquecido em presença de ácido sulfúrico a 180° C, transforma-se, majoritariamente, no isômero com o grupo sulfônico na posição 2. Estes fatos compreendem-se perfeitamente se recordarmos que a sulfonação é uma reação reversível.

Neutralização do ácido 2-naftalenossulfônico 3:

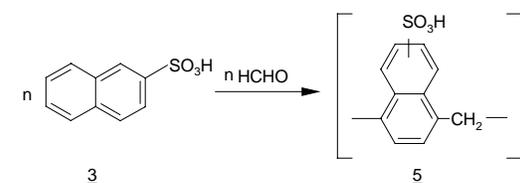
Geralmente, a neutralização[5,7] desses ácidos fornece o 2-naftalenossulfonato de sódio 4, com rendimento de 88% e o subproduto, 1-

naftalenossulfonato de sódio, com rendimento em torno de 5-10%.



Policondensação[7] do ácido 2-naftalenossulfônico 3 com formaldeído:

A policondensação do ácido 2-naftalenossulfônico 3, com formaldeído produz o poli[5,8-(ácido 5-metileno naftalenossulfônico)] 5. As ligações entre as n moléculas de ácido 2-naftalenossulfônico 3 são formadas por pontes de metileno.



- 3 Ácido 2- Naftalenossulfônico
5 Poli[5,8-(ácido 5-metileno naftalenossulfônico)]

Neutralização do poli[5,8-(ácido 5-metileno naftalenossulfônico)]

A neutralização do poli[5,8-(ácido 5-metileno naftalenossulfônico)] 5 com hidróxido de sódio, quando conduzida a temperatura máxima de 70° C, produz o poli[5,8-(5-metileno naftalenossulfonato de sódio)] 6, muito utilizado no curtimento de couro e como plastificante para concreto[8].

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Nos experimentos foram empregados reagentes de procedência industrial: naftaleno (subproduto de usinas siderúrgicas), ácido sulfúrico (subproduto da fabricação de SO₂(L)); formaldeído (estabilizado com 0,5% de metanol); hidróxido de sódio 50%, hidróxido de potássio, hidróxido de amônia (sol. a 25%) e ácido fosfórico.

Métodos

No processo industrial, as três etapas (sulfonação, condensação e neutralização) podem ser realizadas em um único reator de aço carbono vitrificado ou em reatores

diferentes. Se em um único reator, todas as reações são efetuadas em reator de aço carbono vitrificado. Quando em reatores diferentes, a primeira e a segunda etapas (sulfonação e policondensação) são realizadas em dois distintos reatores de aço carbono vitrificado e a terceira etapa (neutralização) em reator de aço carbono recoberto internamente com chumbo, teflon ou pedras especiais com serpentina e agitador de prata. Esta troca de reatores entre as etapas é feita para minimizar o tempo do processo e o custo do mesmo.

É importante salientar que em escala industrial não é aconselhável que a última etapa, a neutralização, seja efetuada em reator de vidro, porque durante a reação de neutralização, com NaOH, há formação de sulfato de sódio, o qual é bastante abrasivo. O próprio reagente de neutralização reage com o recobrimento vitrificado do reator, danificando-o. Toda a massa tem que ser transferida para um reator que seja recoberto por elementos especiais resistentes a alcalinidade e abrasividade, para evitar desgaste e ataque químico.

No processo de laboratório foi utilizado, como modelo, a reação clássica de sulfonação[4] e um único recipiente ("reator") para as três diferentes reações, sulfonação, policondensação e neutralização, buscando aproximar o máximo das condições das indústrias, pois a grande maioria utiliza um único reator.

Foram desenvolvidos experimentos utilizando as seguintes técnicas:

P1 – Modelo clássico de sulfonação[5].

P2 – Proporção industrial no modelo clássico de sulfonação,[5].

P3 – Proporção e técnica industrial.

Reação de sulfonação

Proc.	Naftaleno (mol)	H ₂ SO ₄ (mol)	Temp. (°C)	Tempo (min.)
P1	1	2,1	160	5
P2	1	1,4	160	5
P3	1	0,7	160	180

Na reação de sulfonação, foi estudada a estequiometria entre reagentes e o emprego de catalisador acelerar a reação[9].

Na segunda etapa, reação de policondensação, foi avaliada a quantidade

de solvente envolvido (água), para controlar a viscosidade do meio, a qual é diretamente proporcional ao peso molecular do produto e redução do tempo de reação.

Na terceira e última etapa, reação de neutralização, foram estudados, o emprego de diferentes bases (NaOH, KOH e NH₄OH); a estequiometria entre os reagentes; a quantidade de solvente envolvido (água), para controlar a viscosidade. Também foram medidas as características físico químicas do produto final.

O interesse na utilização destas bases é verificar se há melhoria na qualidade ao empregar o produto final poli[5,8-(5-metileno naftaleno-sulfonato de potássio ou amônio)], respectivamente, no recurtimento de peles de animais e melhoria na abrasividade nos reatores durante a neutralização.

As amostras, referentes aos experimentos usando os diferentes sais e estequiometrias, foram enviadas para avaliação na aplicação técnica, das mesmas, no laboratório especializado da empresa química BASF em Sapucaia do Sul, Rio Grande do Sul.

Procedimento experimental

Sulfonação(P1): Em um reator tritubu-lado de 500 mL, munido com condensador de refluxo, funil de adição, termômetro, banho de óleo para aquecimento e agitador mecânico, foi colocado 88,8g (0,686mol) de naftaleno 99% previamente fundido até 80° C e elevou-se a temperatura até 160° C. Adicionou-se, lentamente, 80mL (1,470mol) de Ácido Sulfúrico 98%. A agitação foi mantida, nesta temperatura, por 5 minutos. Retirou-se amostra para analisar o título 5 g.

Condensação (P1, P2, P3): No mesmo reator, o produto sulfonado foi resfriado para 120° C. Adicionou-se, lentamente, 42mL de água, para diminuir a viscosidade do produto. A temperatura final do sulfonado chegou a, aproximadamente, 80° C. Nestas condições, foi adicionado, lentamente (ca. de 2 horas), 34,6mL (0,468mol) de Formaldeído 37 %. Após a adição, a temperatura foi corrigida para 99° C e a reação foi mantida sob agitação por 10 horas. O produto, policondensado, foi resfriado para 60° C e o restante da água

(43,0mL) foi adicionada. Retirou-se amostra para analisar o Peso molecular (GPC) e o Teor de formol livre.

Neutralização (P1, P2, P3): No mesmo reator, foi adicionado, lentamente (ca. de 1,5 horas), 59,2mL (1,125mol) de Soda Cáustica 50 %, mantendo a temperatura inferior a 80° C. Após a adição, a agitação foi mantida por mais 30 minutos, para completa homogeneização. Os 20% restantes do total de soda foram adicionados medindo o pH simultaneamente, até pH neutro. O mesmo procedimento foi utilizado com as outras bases. Retirou-se amostra para analisar o pH solução 20 %, densidade 25° C, Teor de Não volátil (TNV), Peso molecular (GPC) e Teor de sulfato (de sódio, potássio e amônio).

ANÁLISES

Título 5 g: O título 5 g foi determinado através da neutralização de 5 g de produto, titulado com soda cáustica 1 N até pH neutro.

Formol Livre: O teor de for-mol livre foi determinado através da titulação do formol que não participou da reação de condensação. A 30g de amostra foi diluída em 100 mL de água destilada. Ajustou-se o pH para 9,5 com sol. 0,1N de NaOH ou HCl (pHmetro Metrohm 691 com Pt 100), adicionou-se 30mL de sol. de Na₂SO₃ 10%, previamente preparada (pH=9,5). A presença de formol aumenta o pH da amostra. Titulou-se com ácido clorídrico 0,1N[10] (Metrohm 672 Titroprocessor).

Peso Molecular médio Mw-(GPC): A metodologia utilizada aplica-se, exclusivamente, para determinação de Peso Molecular Médio-Mw (GPC) dos produtos de condensação a base de Ácido Naftalenossulfônico.

A amostra, 0,25g, foi dissolvida em 25mL de fase móvel contendo 2% de acetona, filtrada e 0,4mL foi injetada no cromatógrafo. (Cromatógrafo de Fase Líquida da Waters, marca DIGITAL, GL 6233; fase estacionária composta de 4 colunas de 10µ; fase móvel composta de solução previamente preparada contendo 60% de sol. de Nitrito de Sódio 0,1 M, 30% de

Tetrahidrofurano grau p. a. e 10% Acetonitrila grau HPLC)[11].

Teor de Não Voláteis (TNV): Confeccionou-se um “pratinho” de alumínio, pesou-se a amostra neste, colocou-os sobre o prato da lâmpada LP-15 ou LP-16 e ajustou-se a temperatura de trabalho da lâmpada (120°C). Aguardou-se a secagem até estabilização. Os resultados foram expressos em “%” de produto desidratado[12].

Teor de Sulfatos de Sódio, Potássio e Amônio: Este método aplica-se na determinação de ácido sulfúrico livre e Sulfatos de Sódio, Potássio e Amônio. Durante a titulação, os íons sulfato são precipitados em forma de sulfato de chumbo. Trata-se de uma titulação potenciométrica com nitrato de chumbo, usando ferro- e ferricianeto de potássio para a detecção do ponto final da titulação. Para diminuir a solubilidade do sulfato de chumbo, a titulação é efetuada em solução de álcool etílico e água.

A amostra, 1g, foi dissolvida em uma mistura de água destilada e álcool etílico (30 : 70mL). O pH (3,0-4,0) foi corrigido com Ácido Clorídrico 0,5 N ou Soda Cáustica 0,1 N. Adicionou-se 1,3mL de solução de ferro-/ferricianeto de potássio e titulou-se (Metrohm 672 Titroprocessor). Os resultados são expressos em %. Cálculos:

$$\text{Teor de Na}_2\text{SO}_4 (\%) = \frac{EP1 \cdot f \cdot 0,9985^*}{m}$$

EP1 = Volume gasto, em mL da solução de nitrato de chumbo (II) 0,0703 M; f = Fator de correção da solução de nitrato de chumbo (II); m = Peso da amostra em g; * = Fator base peso molecular para % Na₂SO₄., % K₂SO₄ e % (NH₄)₂SO₄

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sulfonação do Naftaleno:

Nos experimentos P1 e P3 foram obtidos a mesma quantidade de produto recristalizado. Entretanto, neste último, reduziu-se em, aproximadamente, 37 % a quantidade de ácido sulfúrico e empregou-se maior tempo de reação. Considerando que, nas pequenas indústrias, o processo (com as 3 etapas de reação: sulfonação,

condensação e neutralização) é realizado no mesmo reator, pareceu importante tentar reduzir este tempo de reação. Os experimentos (P3) empregando como catalisador ácido bórico, para reduzir o tempo sulfonação de 180 para 90 min, forneceu o produto com peso molecular inferior a 8000.

No experimento P2, o baixo rendimento indica que a reação não se completou (baixa formação de ácido naftalenossulfônico)

Sal de Sódio do Policondensado do Ácido Naftalenossulfônico:

Na reação de sulfonação, o título estava de acordo com a literatura, uma vez que, o naftaleno e o ácido sulfúrico foram pesados. Na indústria, a informação que o título fornece é extremamente importante, porque o naftaleno e o ácido sulfúrico são adicionados, ao processo, através de medidores mássico para o naftaleno e volumétrico, tipo medidor magnético, para o ácido sulfúrico. O medidor mássico é preciso, portanto qualquer desvio é proveniente da quantidade de ácido sulfúrico adicionado.

O excesso de ácido sulfúrico presente no experimento P1, confirmado pelo título, ocasionou maior viscosidade no meio, obrigando adicionar água para controlá-la. Os resultados das análises, que forneceram as quantidades de formol livre, mostram que houve consumo praticamente total do formol adicionado, na policondensação. Estes resultados são importantes porque, mostram o término da reação e garantem a ausência de resíduo de formol no produto final e consequente ausência de cheiro no couro curtido. O peso molecular do produto no experimento P3, é maior, provavelmente, em consequência do maior tempo de reação na etapa de sulfonação, levando a maior quantidade de produto sulfonado para condensar na etapa seguinte.

Tentativas de redução do tempo de policondensação (10 horas para 7,5 horas e para 5 horas) forneceram o produto com peso molecular abaixo de 8000.

A dosagem de ácido presente após a reação de neutralização, confirma o excesso de ácido em P1 e a quantidade de ácido que não reagiu em P2, em decorrência do tempo de reação. Para melhor avaliar os dados, é necessário considerar os resultados da

aplicação do produto final no curtimento do couro.

Na análise final, observa-se maior teor de sulfato no experimento P1 e maior peso bruto final, devido ao excesso de ácido sulfúrico, o qual exigiu maior quantidade de água no meio de reação e maior quantidade de base para neutralizá-lo.

O custo total dos experimentos (P1, P2 e P3), em termos de matérias-primas, foi menor no experimento P1, porque a quantidade de naftaleno, que é a matéria-prima mais cara, entrou proporcionalmente em quantidade menor.

Sais de Potássio/Amônio do Policondensado do Ácido Naftalenossulfônico:

Nas etapas de sulfonação, condensação e neutralização observou-se o mesmo comportamento com relação aos experimentos para a preparação do sal de sódio. Entretanto, houve redução do peso molecular do produto.

Observa-se, também, maior teor de sulfato no experimento P1 e maior peso bruto final, devido ao excesso de ácido sulfúrico, o qual exigiu maior quantidade de água no meio de reação e maior quantidade de base para neutralizá-lo. O custo total dos experimentos, em termos de matérias-primas, também foi menor no experimento P1, pelos mesmos motivos.

Aplicação técnica do couro curtido ao cromo:

Avaliação das amostras após secagem e amaciamento - Avaliação do Tingimento sobre o couro:						
Amostra:	Sal	P	MW	% SO4	Uniformidade	Penetração
P1 - Sódio (C)	Sódio	P1	8966	15,8%	0	1
P3 - Sódio (K)	Sódio	P3	11597	9,3%	1	1
P3 - Potássio (I)	Potássio	P3	8737	10,5%	1	2
P2 - Sódio (H)	Sódio	P2	8272	8,3%	1	2
P1 - Potássio (A)	Potássio	P1	6193	17,8%	2	1
Tamol LB-M 0000570863 (D)					2	2
P1 - Amônio (B)	Amônio	P1	4803	15,4%	3	2
P2 - Potássio (F)	Potássio	P2	5065	11,7%	3	3
P3 - Amônio (J)	Amônio	P3	4743	7,7%	4	2
P2 - Amônio (G)	Amônio	P2	5391	9,9%	4	3
Prova em Branco (E)					5	5

Legendas: 0 = muito bem uniforme 0 = atravessado
5 = muito ruim 5 = superficial

Em princípio, o poder de dispersão, ou seja, de uniformização, tendeu a ser diretamente proporcional ao atravessamento do couro.

A prova em branco, dá uma idéia da influência do produto na dispersão do tingimento.

O experimento deveria ter sido efetuado com uma formulação completa de recurtimento (recurtimento mais abrangente)

contudo, o realizado foi suficiente para dar uma boa idéia do desempenho do produto, conforme observou-se na prova em branco. Tamol é o produto comercial fornecido pela empresa BASF.

Classificando por uniformidade, seguido de penetração: Os sais de amônio são os que tiveram o pior resultado; o produto do experimento P2 – potássio, mostrou resultado ruim devido, provavelmente, ao pedaço de couro ser próximo da cabeça, onde a penetração dos produtos é sempre mais dificultada.

Os sais de sódio tiveram um desempenho melhor que o restante. O experimento P3 – potássio, apresentou resultado satisfatório, junto com os sais de sódio. Observa-se que o peso molecular dos sais que forneceram melhor resultado situa-se acima de 8000; isto pode ser uma indicação de que o tamanho da molécula pode ter influência sobre a dispersão. Este efeito merece estudo mais detalhado para verificação do peso molecular médio ideal para a dispersão.

Classificando por tipo de sal, segundo a uniformidade: Observa-se desempenho levemente melhor dos produtos oriundos dos experimentos P1 em relação aos dos P2 para os respectivos sais.

Sabe-se que um maior teor de grupos SO₃ ligado ao naftaleno, ou seja, uma maior sulfonação, tende a aumentar a solubilidade da molécula, mas não se sabe até que ponto isto influencia na dispersão. Por outro lado, o teor de condensado, mostra claramente que o desempenho na aplicação não é diretamente proporcional, porém pode-se concluir que o teor de sulfato livre interfere na aplicação do couro.

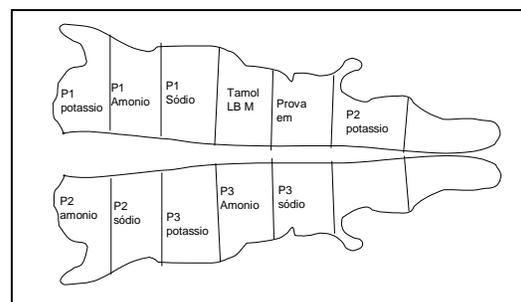
Avaliação do teor de condensado (HPLC)

Sal de Amônio P1	retos - 25,8%	trans - 8,92%	divos - 2,69%	condensado - 73,76%	resíduo - 0,36%
Sal de Amônio P2	retos - 4,86%	trans - 8,18%	divos - 8,12%	condensado - 79,79%	resíduo - 0,94%
Sal de Amônio P3	retos - 11,71%	trans - 1,96%	divos - 7,23%	condensado - 79,02%	resíduo - 0,14%
Sal de Potássio P1	retos - 36,88%	trans - 6,42%	divos - 1,91%	condensado - 88,91%	resíduo - 0,25%
Sal de Potássio P2	retos - 14,58%	trans - 4,94%	divos - 7,88%	condensado - 72,74%	resíduo - 0,82%
Sal de Potássio P3	retos - 27,21%	trans - 3,94%	divos - 8,58%	condensado - 88,22%	resíduo - 0,14%
Sal de Sódio P1	retos - 41,61%	trans - 2,36%	divos - 8,72%	condensado - 87,21%	resíduo - 0,55%
Sal de Sódio P2	retos - 11,04%	trans - 7,92%	divos - 8,91%	condensado - 73,87%	resíduo - 0,22%
Sal de Sódio P3	retos - 21,81%	trans - 8,86%	divos - 6,98%	condensado - 87,30%	resíduo - 0,15%

O experimento P1 em relação a P3, tendeu também a ser melhor, com exceção do sal de potássio, mas para este tivemos uma penetração do experimento P1 um pouco melhor do que para o experimento P3, ou seja, não se pode definir qual realmente é o melhor. Um estudo mais detalhado demandaria uma série de experiências aplicativas para determinar a real tendência. Considera-se que os experimentos P1 - potássio e P3 – potássio apresentaram resultados similares.

Classificando por tipo de processo, segundo a uniformidade e a penetração:

Observou-se, claramente, que para todos os tipos de processo, os sais de sódio apresentaram melhor desempenho do que os sais de potássio que, por sua vez, apresentaram melhor desempenho do que os sais de amônio.



CONCLUSÕES

O excesso de ácido sulfúrico ocasiona aumento do teor de sulfato final, o que também pode provocar o aumento da viscosidade durante etapa de condensação (risco de “endurecer” o produto dentro do reator).

O excesso de ácido sulfúrico, exige quantidade adicional de álcalis e de ácido fosfórico, provocando aumento do peso bruto final e tempo adicional de correção do pH e TNV, porém com custo mais baixo das matérias-primas.

O peso molecular dos experimentos P3 são maiores que os dos experimentos P1 e P2, provavelmente devido ao tempo maior na etapa de sulfonação.

O custo unitário do produto final, em termos de matérias-primas, é menor nos experimentos P1. No entanto, o custo de fabricação deve ser maior, devido ao tempo

adicional para correção das características físico-químicas do produto.

Os resultados da aplicação técnica dos produtos, mostram que os oriundos dos experimentos P1, apresentam desempenho levemente melhor do que os dos experimentos P2 e P3, isto pode ser devido ao excesso de sulfato.

Os experimentos com peso molecular médio acima de 8.000, apresentaram melhor aplicação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio técnico recebido da empresa química BASF S. A.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. INFORMAÇÕES TÉCNICAS PARA TAMOL[®] LB-M, *Produtos para Couro*, BASF, sem autor e data, 1 –2 p. [®] Marca Registrada BASF Aktiengesellschaft.
2. Tedder, J. M.; Jubb, A. H.; Nechvatal, A., *Basic Organic Chemistry*, Part 5, Industrial Products, John Wiley & Sons, New York, **1975**, 315 p.
3. Morrison, R. T.; Boyd, R. N., *Química Orgânica*, 5a. Ed., Addison-Wesley Iberoamericana, Argentina, **1990**, 1147 p.
4. Normam, R. O. C.; Coxon, J. M., *Principles of Organic Syntesis*, Third Edition, Blackie Academic & Professional, New York, **1993**, 69 p.
5. Vogel, A. I., *Química Orgânica Análise Orgânica Qualitativa*, Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, R. J., **1971**, 583 p.
6. Heinz, G. O. e Coll., *Organikum Química Orgânica Experimental*, 2^a. Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **1997**, 414 p.
7. Ullmann's Encyclopedia *Industrial Organic Chemicals starting Material and Intermediates*, Wiley-VHC, New York, U.S.A., Vol. 6, **1999**, 3362 p.
8. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3a. Edição, John Wiley & Sons, New York, U. S. A., Vol. 14, **1981**, 698 p.
9. Weygand, C., *Organic Preparations*, Interscience Publishers Inc., New York, U.S.A., **1945**, 306 p.

10. *Método ICI*, folha 26.

11. Millenium³²[®] Chromatography Manager – Waters, *Manual de Funcionamento*.

12. Secador Infravermelho Modelos LP15 e LP16M – Mettler, *Manual de Instruções*.