



BOLETIM TÉCNICO
DO
INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

N.º 31

Junho de 1956

ESGOTADO

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 "açai" (*Euterpe oleracea* Mart.).

Latex de *Landolphia parsonsii*, por Hilkias Bernardo de Souza.
A ação de diversos cations sobre 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 ucuí (Seu estudo químico), por Gerson Pereira Pinto.

Contribuição ao estudo químico do óleo de andioba, 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 sobre a borracha do gênero *Sapium*, por Alfonso Wisniewski.

Borrachas amazônicas pouco conhecidas, por Alfonso Wisniewski.

BELEM — PARÁ — BRASIL

1956

ESGOTADO



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 AGRONÔMICO DO NORTE

Diretor — RUBENS RODRIGUES LIMA — Agrônomo

Diretor Interino — ARCHIMAR BITTENCOURT BALEEIRO — Agrônomo

SEÇÕES TÉCNICAS

ESPECIALIZAÇÃO

Melhoramento de Plantas e Experimentação

Abnor Gondim, Agr. — Chefe	Experimentação
Rubens R. Lima, Agr.	Experimentação
Milton Albuquerque, Agr.	Experimentação
José Maria Conduru Jr., Agr.	Experimentação
José S. Rodrigues, Agr.	Experimentação
Sebastião Andrade, Agr.	Experimentação
Virgílio Libonatti, Agr.	Experimentação

Botânica

João Murça Pires, Agr. — Chefe	Botânica
Paul Ledoux, Prof. Dr. em Ciências	Botânica
George A. Black, B. A.	Botânica
Ricardo de Lemos Fróes	Botânica
Humberto Koury, Agr.	Botânica

Limnologia

Vago.

Fitopatologia

August M. Gorenz, Ph. D (U. S. D. A., colaborador) Resp. pela Chefia	Fitopatologia
José R. Gonçalves, Agr.	Fitopatologia

Química

R. F. A. Altman, Ph. — Chefe	Química orgânica
Hilkias Bernardo de Souza, Q. I.	Química orgânica
Elias Zagury, Agr.	Química orgânica

Solos

João Pedro S. O. Filho, Q. I. — Chefe	Química dos solos
Humberto Dantas, Q. I.	Química dos solos
Lucio Vieira, Agr.	Química dos solos

Tecnologia da Borracha

Alfonso Wisniewski, Q. I. — Chefe	Quím. da borracha
---	-------------------

Biblioteca

Paulo Plínio Abreu, Bch. D. — Chefe	Biblioteconomia
Zuila de O. Motta	Biblioteconomia
Consuelo B. Alves	Biblioteconomia
Stelio Lima Girão	Biblioteconomia

Secretaria

Luiz Lopes de Assis, Of. adm. — Chefe	Administração
Alcenor Moura, Escrit.	Administração
Newton Sampaio — Enc. Material	Administração

Estações Experimentais

Belém (Pará) — Batista Benito G. Calzavara — Chefe.	
Maiguru (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 Forlândia

Casimiro Junqueira Villela, Adm. substituto.	
Charles Townsend — Setor Agrícola.	

Colaboradores

Adolfo Ducke — Naturalista (Serv. Florestal)	Botânica
Michael H. Langford, Ph. D. (U. S. Dept. Agr.)	Fitopatologia
Richard Evans Schultes, Ph. D. (U. S. Dept. Agr.)	Botânica
Lawrence Beery (U. S. Dept. Agr.)	Heveacultura
Locke Craig (U. S. Dept. Agr.)	Heveacultura

BOLETIM TÉCNICO
 — DO —
 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 “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 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

1 9 5 6

GERSON PEREIRA PINTO

Químico Industrial & Engenheiro Químico; Assistente da Secção de Química e Tecnologia Agrícola do IANe; Livre-docente da Cadeira de Tecnologia Orgânica da Escola Superior de Química da Universidade do Recife.

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO TECNOLÓGICO
E ECONÔMICO DA NEUTRALIZAÇÃO
DO ÓLEO DE BABAÇÚ**



Tése aprovada em Concurso para Livre-Docente da cadeira de Tecnologia Orgânica, Escola Superior de Química, Universidade do Recife, MEC, apresentada em Setembro de 1952.

BELEM DO PARÁ, AGOSTO DE 1952

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO TECNOLÓGICO E ECONÔMICO DA NEUTRALIZAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇÚ

POR

GERSON PEREIRA PINTO

ÍNDICE

- Préfacio
- I) Introdução
- II) Generalidades
- III) Acidez dos óleos vegetais (Noções)
- IV) Características do babaçú (*Orbignya speciosa* Mart.) Barb. Rod.
- a) Estatística da produção Nacional
- V) Neutralização dos óleos vegetais (Sistemas)
- 1) Refinação por hidratação
- 2) » usando álcalis
- a) Refinação em tacho (processo a seco)
- b) » » » (» » úmido)
- c) » semi-continua
- d) » continua
- e) » com outras substâncias alcalinas sem ser
 soda cáustica

- 3) Refinação usando reagentes não alcalinos
 - 4) » por meio de solventes
 - 5) » com arraste de vapor

 - A) Neutralização do óleo de babaçú
 - B) Instalação industrial
 - C) Contrôlo da neutralização
 - c₁) Dosagem da acidez livre
 - c₂) Contrôlo da acidez

 - D) Métodos modernos de refinação

 - VI) Perdas na neutralização
 - 1) Experiências efetuadas

 - VII) Economia da neutralização
 - 1) Preço para o óleo de babaçú neutralizado
 - 2) » » » » perdido na neutralização
 - 3) » da soda cáustica
 - 4) » do custo teórico da bôrra anidra
 - 5) » de fabricação da bôrra anidra
 - 6) Quantidade de água de hidratação da bôrra
 - VIII) Resumos e conclusões
 - IX) Summary, Resumé
 - X) Bibliografia
-

PREFÁCIO

O presente trabalho foi apresentado como dissertação escrita à banca examinadora do concurso para docente-livre da cadeira de Química Orgânica Tecnológica, da Escola de Química de Pernambuco da Universidade do Recife.

Versa sôbre o estudo tecnológico e econômico da neutralização do óleo de babaçu, principal matéria gorda manufaturada pelas indústrias do norte do país.

Nos primeiros capítulos, procuramos sintetizar ao máximo as noções gerais sôbre os inconvenientes apresentados pela acidez livre, por vêzes elevada, dos nossos óleos de babaçu e outros; sua formação e influência nos fenômenos da oxidação e rancificação das matérias graxas em geral, originando-se daí o interêsse fundamental da indústria, em re-

tirar a acidez, beneficiando enfim o produto bruto, a fim de melhorar suas condições de estabilidade frente aos agentes oxidantes naturais, como também aumentar suas qualidades alimentícias.

Logo depois, foram descritas as características de côcos da palmeira babaçu (*Orbignya martiana* (Mart.) Barb. Rodr.) provenientes do Estado do Pará, confrontando-as com as dos côcos procedentes do Maranhão, principal produtor. Mostramos a acidez média relativamente elevada que o óleo bruto apresenta, e a quanto se eleva a produção nacional.

Os diversos métodos de refinação foram citados rapidamente, a fim de darmos uma idéia sôbre as principais operações que envolvem; todavia, o método clássico de refinação, ainda muito difundido no Brasil, foi estudado em detalhe quando de sua aplicação à neutralização do óleo de babaçu.

Os métodos de contrôle das operações de neutralização foram descritos, sempre se procurando o modo mais prático de suas aplicações à indústria.

Estudamos, a seguir, as perdas na neutralização do óleo em aprêço. Deduzimos equações para relacionar perdas \times acidez bem como produção de bôrra \times acidez, e, com auxílio das mesmas, idealizamos um método de contrôle industrial por meio do qual é possível calcular “a priori” quais as perdas em material e em cruzeiros que se tem, segundo os vários graus de acidez livre apresentada pelo óleo.

Procuramos, durante todo o trabalho, nos cingir aos fatos principais dados pelas referências bibliográficas, sem nos estendermos em demasia; aquêles que estiverem interessados em qualquer assunto abordado terão à disposição inúmeras referências.

Conquanto não seja um trabalho completo, pois sôbre cada capítulo encontram-se dezenas de publicações escritas, pensamos ser o mesmo de interêsse para a indústria de refinação dos óleos em geral, quer por fornecer os métodos de trabalho, como pela noção do desenvolvimento de cada operação industrial empregada pelas técnicas clássicas e moderna e, finalmente, pelo nosso método de contrôle da economia da refinação.

As conclusões a que chegamos foram baseadas em dados colhidos durante várias viagens feitas aos Estados do nordeste e sul do país, quer em visitas ou estágios feitos nas indústrias manufatureiras de maquinarias para produção e refinação de óleos vegetais, ou nas indústrias de produção e beneficiamento.

Esperamos que o presente estudo seja de utilidade não somente para o profissional mas, também, para os estudantes da cadeira de química orgânica-tecnológica, e aos industriais de óleos vegetais do norte e nordeste do Brasil.

Belém do Pará, Agôsto de 1952.

GERSON PEREIRA PINTO

I) INTRODUÇÃO

Como é conhecido, a riqueza que possui o Brasil em oleaginosas é qualquer coisa de incomensurável.

Principalmente em relação ao número de palmeiras, nossas riquezas são extraordinárias.

DAHLGREN no livro "Index of American Palms", reúne 1170 espécies de palmeiras existentes no Hemisfério ocidental até 1935; destas, cerca de 440 incluindo mais de 57 variedades estão no Brasil.

A palmeira babaçu (*Orbignya martiana* (Mart.) Barb. Rodr.) é a mais conhecida e possivelmente a mais abundante. Vegeta em formações espontâneas, porém densas, cerradas, sobre uma vasta área dos territórios piauienses, maranhenses e parte do Pará. Sua ocorrência é de tal grandeza que deu nome a uma das zonas fitogeográficas do Brasil: zona dos cocais.

Das suas amêndoas extrai-se o óleo de babaçu, cuja produção em 1949 elevou-se a 21.431 toneladas. Em confronto com a produção nacional, que no mesmo ano foi de 176.093 toneladas, perfaz a percentagem de 12,2 %.

Cerca de 60 % dêsse total foi empregado na fabricação de sabão.

Em todo o Estado do Maranhão não existia até há um ano atrás, uma única refinaria funcionando, sendo parte da

produção do Estado, sob a forma de óleo bruto, exportada para indústrias instaladas no Sul do País.

Tal situação de modo algum deve continuar. Urgem medidas acertadas a fim de serem instaladas, nos locais de prensagem do óleo, refinarias para beneficiar ao menos a parte da produção destinada ao consumo alimentar.

Haveria duplo benefício: ao Estado produtor, porque o óleo refinado teria maior valor, deixando com certeza mais renda, como também à indústria produtora, porque exportaria um produto beneficiado, economizando espaço nos embarques e tornando mais econômica a manufatura do subproduto da neutralização que é a fabricação do sabão.

A refinação do óleo em estudo é das mais simples, não apresentando os inconvenientes dos óleos de rícino e algodão.

O industrial possuidor de fábrica de óleo bruto, necessitará, no entanto, para instalação da parte de refinação, de dados concernentes às perdas com que provávelmente terá de arcar de acôrdo, é óbvio, com a acidez do produto bruto.

Tôdas as fábricas que já trabalham com óleo de babaçu, possuem dados a êsse respeito, porém os guarda sigilosamente.

No presente estudo, procuramos sanar essa dificuldade. Baseados em dados estatísticos obtidos quando da neutralização e lavagem do óleo em aprêço, propomos equações relacionando os dados de maior valor específico, como sejam: perdas na neutralização, produção de bôrra e conseqüentemente a quantidade de óleo neutro a obter de acôrdo com a acidez.

A importância do trabalho realizado é, portanto, evidente.

Com o intuito de facilitar ainda mais o trabalho do técnico encarregado da parte da refinação, idealizamos um gráfico (Figura 4) para o cálculo do rendimento financeiro a obter pelo beneficiamento de cada 100 quilos do óleo bruto. Fácilmente os dados obtidos poderão ser computados para qualquer quantidade de óleo.

Pelas indicações dos métodos e literatura relacionada, maiores esclarecimentos poderão advir, beneficiando a todos que labutam em tal ramo da tecnologia.

II) GENERALIDADES

Os óleos brutos produzidos pela indústria possuem quantidades variáveis de substâncias outras que os glicéridos.

BAUGHMAN e JAMIESON (1) citam em interessante estudo sôbre o óleo de algodão a existência de substâncias de caráter químico diverso, tais como açúcares (rafinose, pentosanas), resinas, proteínas (peptonas e proteoses), lipídios (fosfolipídios, fitoesteróis, fitoesterolina, inosito-fosfatos), além de corantes de natureza diversa dos lipocromos (clorofila) bem como, substâncias mucilaginosas além dos ácidos graxos livres e tocoferóis.

Pode-se, portanto, dizer que um óleo é tanto mais puro quanto menor fôr o teor em substâncias não glicéridicas que o acompanham.

Podemos dividir as citadas impurezas quanto à solubilidade que apresentam em:

- a) Substâncias insolúveis (açúcares).
- b) Substâncias emulsionadas (proteínas, gomas).
- c) Substâncias dissolvidas (lipídios, ácidos graxos livres, vitaminas, tocoferóis, corantes, etc.).

HILDITCH (2) aponta cinco tipos principais de substâncias existentes em conexão com os óleos: material em suspensão grosseira (albuminoides, resinas), suspensões coloidais às vezes presentes num óleo perfeitamente transparente; matéria corante natural em dissolução; ácidos graxos livres produzidos por hidrólise a partir da gordura ou óleo em estado natural; compostos semi-voláteis dissolvidos e que ocasionam odores desagradáveis e gôsto anormal.

Tais substâncias não glicéridicas podem ser consideradas, sob ponto de vista químico, como *impurezas*...

Para óleos que são usados na saboaria, há exigência de um teor mínimo em ácidos graxos livres. SMITH (3) reporta que presumivelmente as partículas iniciais do sabão formado pela neutralização da acidez livre, age como estabilizante entre a soda e o óleo resultando uma emulsão estável do tipo óleo/água.



Salienta também que apenas pequena quantidade de ácidos livres é suficiente para exercer tal função, pois conseguiu obter emulsões estáveis com óleo de côco contendo apenas 0,04 % de acidez livre, concluindo que devido à solubilidade do óleo e da soda no sabão, êste serve como meio para desenvolvimento da saponificação. Neste caso, as partículas de sabão iniciais, irão ter influência podemos dizer catalítica sôbre o decorrer do processo em grande escala.

Quanto aos óleos destinados à alimentação, claro está que nem tôdas as *impurezas* acima são indesejáveis, e podemos também concluir que de acôrdo com o emprêgo que se der ao óleo, haverá necessidade de afastarmos esta ou aquela substância.

Os tocoferóis por exemplo (5, 13, 14) têm a importantíssima função antioxidante, devido aos grupos OH que encerram na molécula (4, 5, 13, 14, 17, 18, 19, 20, 21, 22).

Sendo substâncias afins da vitamina E (5), foram investigados em primeira mão pelos pesquisadores no campo da nutrição.

OLCOTT e EMERSON (6) mostraram a importância dos vários tocoferóis (anteriormente conhecidos também sob o nome de inibitóis), sua facilidade de oxidar-se a si mesmo (autoxidação), bem como o maior poder antioxidante do γ -tocoferol em relação ao β -tocoferol e ao α -tocoferol (*).

Observaram a existência de uma concentração ótima para o máximo de ação antioxidante de tais substâncias, e que tal concentração é justamente aquela encontrada nos óleos naturais. Em quantidades superiores à concentração ótima, os tocoferóis passam a exercer ação pró-oxidante. Aliados aos tocoferóis é mistér salientarmos a potência antioxidante dos derivados similares ou iguais a cromona-5-6-quinona (7) isolados de óleos vegetais parcialmente oxidados.

E' interessante notar que todos os antioxidantes naturais possuem em geral elevado pêso molecular e não são voláteis (15, 16).

(*) O α -tocoferól é o 5,7,8-trimetil-tocol; o β é o 5,8-dimetil-tocol e o γ -7,8-dimetil-tocol.

Os esteróis são compostos de ação terapêutica (pró-vitaminas) como os tocoferóis, formando ainda a maior parte da fração insaponificável dos óleos e gorduras. Ainda que tais substâncias possam constituir parte integrante dos óleos refinados, a indústria moderna procura recuperá-los, porque são ponto de partida para a síntese de hormônios sexuais, bem como material base para produção de vitamina D.

Devido à diferença de pesos moleculares entre os esteróis (ca. 400) e os triglicéridos (ca. 850), aquêles são mais voláteis, podendo ser separados pela destilação molecular ou extração com solventes seletivos.

As vitaminas A, D, E, K, podem ocorrer na parte não glicerídica dos óleos, sendo, conforme definimos, consideradas impurezas mas, de modo algum indesejáveis.

Também os fosfolipídios, como a lecitina, possuem ação antioxidante (8) fato que vem sendo negado por alguns autores de nomeada (9) pela observação de que os lipídios *purificados* parecem ineficazes como antioxidantes, assim como os lipídios do óleo de soja e aveia.

Os fenóis, por exemplo, possuem propriedades antioxidantes devido à presença de dois OH em *orto* e *para*: quando, porém, os radicais acima encontram-se em posição *meta*, o composto é inativo (19). Foi observado ainda que essa propriedade dos grupos OH, só aparece quando os mesmos encontram-se ligados diretamente ao anel nos compostos cíclicos.

Em contraste, certos corantes como a própria clorofila, aceleram a oxidação, tendo-se observado que a adição de quantidades mínimas pode provocar aumento da oxidação, mesmo com teores baixos para o índice de peróxido.

É por causa da acidez livre que os óleos encerram, por vezes avultada, além de matérias em suspensão, como as mucilagens, corantes, substâncias de cheiro desagradável, que um óleo pode ser desvalorizado em relação ao seu emprego na alimentação.

Nesse caso, há exigência, por parte do organismo humano, de um óleo com pouca ou nenhuma acidez, a fim de prevenir o aparecimento de distúrbios intestinais ocasionados

por vários fatores, entre êles a natural dificuldade de digestão dos ácidos graxos livres — apenas o ácido láurico e o mirístico são 100 % digeríveis pelo organismo humano (10, 11) — e também pela alteração que possam causar ao pH existente no estômago.

LANGWORTHY (12) estudou pormenorizadamente a digestibilidade de vinte e três gorduras animais, trinta e quatro gorduras vegetais e seis óleos hidrogenados. Encontrou valores que oscilaram entre 81,7 % até 93,3 % sendo que o óleo de côco (similar em composição ao nosso óleo de babaçú) apresentou o valor 97,9 % para o coeficiente de digestibilidade, valor êsse correto para produtos metabólicos e gorduras provenientes da ração basal.

É portanto questão de vital importância a remoção dos ácidos graxos livres de um óleo, não somente para torná-lo mais puro, mais inodoro, mais insípido, como também para aumentar seu coeficiente de digestibilidade e aceitação pelo organismo humano.

III) ACIDEZ DOS ÓLEOS VEGETAIS (Noções):

Ainda é fato discutido se há ou não correlação entre o aumento da acidez e o estado de rancificação dos óleos e gorduras.

Todavia, está comprovado que um elevado teor em ácidos graxos livres, predispõe à rancidez oxidativa.

Tal fenômeno é um processo de troca degradativa. (32) Quando um óleo contém bastantes produtos de oxidação ou ácidos graxos livres de cadeia curta que se deixam perceber por certas propriedades organolépticas diz-se que o mesmo está rançoso (36).

A oxidação atmosférica espontânea, não-enzimática, é a principal causa das alterações que se passam num óleo, devendo-se ao ataque que o oxigênio faz às ligações etilênicas: são as ligações duplas portanto que definem a susceptibilidade para o ataque (23, 24, 25, 26, 35, 37, 38).

Nos ácidos polietenoides a posição das duplas ligações tem importância fundamental (18, 27). A intensidade de ataque diminui na ordem ácido linolênico-linoleico-oleico (18).

O ataque do oxigênio às duplas ligações se efetua pela formação de peróxidos, os quais sendo compostos labéis, decompõem-se em aldeídos e cetonas e ácidos graxos inferiores (de cadeia curta), substâncias estas em geral responsáveis pelo cheiro e sabor característicos de graxas rançosas (33, 34).

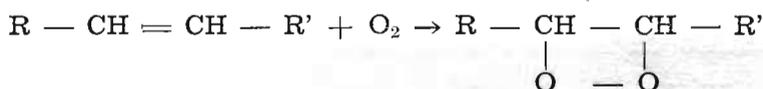
Grande número de teorias existe para explicar a ação do oxigênio nas duplas ligações; porisso, não entraremos em pormenores sôbre o assunto.

Convém, a título de ilustração, saber que se deve a SCHÖNBEIN (descobridor do ozônio) em 1858 os primeiros estudos sôbre tal problema.

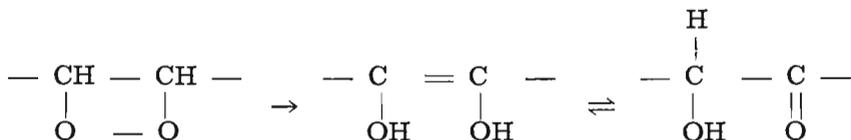
Desde então, grande número de pesquisadores têm se empenhado para explicar o fenômeno.

Uma teoria que prevaleceu até há poucos anos, como perfeitamente compatível com os casos observados, foi a da formação de peróxidos cíclicos (33, 34) que citamos linhas atrás.

A reação mais simples para explicar o aparecimento dos peróxidos é a seguinte:



O peróxido formado poderia sofrer vários rearranjos entre os quais:

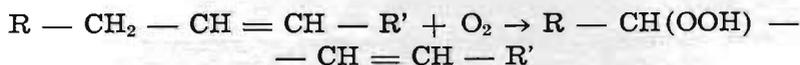


havendo portanto, o aparecimento de grupos cetônicos e hidroxílicos, que por sua vez poderiam sofrer oxidações, dando derivados oxidados e produtos degradados, de cadeia mais curta.

A última teoria que vem grangeando adeptos é a defendida por FARMER e colaboradores (31). Seus trabalhos de-

monstraram que não há pròpriamente formação de peróxidos, mas de hidroperóxidos, ocorrendo a oxidação dos compostos olefínicos, pela adição de uma molécula de oxigênio ao carbono adjacente à dupla ligação, deixando-a intacta.

A reação acima decorreria do seguinte modo:



O hidroperóxido formado é susceptível de sofrer nova oxidação, revertendo o grupo hidroperóxido a grupos hidroxílicos (em certas circunstâncias a cetogrupos), enquanto que o oxigênio liberado pode atacar outra ligação dupla, quer esteja próxima ou remota do ponto de ataque inicial.

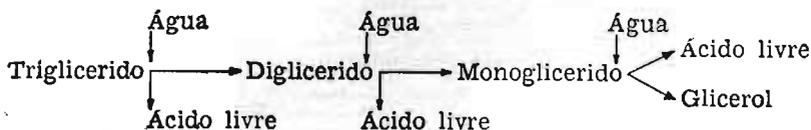
Tais reações secundárias ocorrem de modo ainda obscuro.

A ação do oxigênio pode no entanto se efetuar sôbre os próprios ácidos saturados, que dão formação a peróxidos, em geral, devido ainda a ação de mofos tais como *Penicilium*, e *Aspergillus*. Os peróxidos formados decompõem-se com posterior formação de metil-cetonas sendo necessária a presença de umidade, luz e ar.

Existe também outro tipo de rancidez: a rancidez hidrolítica que se baseia na ação da água sôbre os componentes dos corpos graxos. A êste tipo estão sujeitos de preferência os gliceridos sendo positivamente o mais responsável pelo desenvolvimento da acidez total.

Determinado óleo pode conter relativo teor de acidez livre sem que forçosamente possua compostos de cadeia curta, aldeídos e cetonas responsáveis como vimos pelas características do ranço.

No caso da rancidez hidrolítica completa é fator decisivo a presença da água ou da umidade (38, 39). Ao que parece está comprovado que o desdobramento dos triglicéridos ocorre na seguinte forma:



Observa-se que há libertação de três moléculas de ácidos graxos por molécula de triglicérido desdobrada. Sendo um determinado óleo formado em sua maior parte por triglicéridos, compreende-se que seja mais demorada sua rancificação pelo tipo hidrolítico que outro possuindo maior quantidade de di- e mono-glicéridos.

Em algumas graxas rançosas, não se encontrou glicerol em estado livre o que leva a crer também a existência do desdobramento independentemente da hidrólise completa.

Se um óleo fôr obtido com baixa acidez e se encontrar em ambiente sêco, pouca probabilidade terá de aumentar demasiado sua acidez livre (28). Por outro lado possuindo 0,3 % de umidade já haverá possibilidade do desenvolvimento de bacterias e mûfos.

Frutos "in natura" apresentando-se com baixo teor de umidade (28) como é o caso das nozes, avelãs, girassol e outros, produzem óleos com baixo teor em ácidos livres. Sua conservação em ambiente úmido, resultará num aumento substancial em sua acidez.

Os processos já estudados podem ser muito acelerados quando as reações decorrem na presença de microorganismos responsáveis pela produção de enzimas (lipases).

LEA (29) refere-se aos seguintes microorganismos ativos: *Mucor*, *Rhizopus*, *Monilia*, *Oidium*. Cita também afóra diversas espécies de leveduras, as seguintes bacterias: *B. lipolyticum*, *B. pyogenes albus*, *B. pyocyaneus*, *B. prodigiosus*, *B. cholerae*, *B. thyphosus*, *B. tuberculosis*, *B. lipolyticum*, *B. coli*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus hemolyticus*, e outras. (*).

Dependendo da estrutura específica dos componentes ácidos dos glicéridos, podem-se obter ácidos de diferentes

(*) BERGEY S — Manual of Determinative Bacteriology Ed. 1948 (Baltimore): *Kurthia Lipolyticum* Prebam, Sin. *Bacterium lipolyticum* (Huss). *Corynebacterium bovis* Bergey, Sin. *B. Lipolyticus*. *Micrococcus pyogenes* (Rosenbach) Schröter, Sin. *Bacillus pyogenes* var. *albus*. *Pseudomonas aeruginosa* (Schröter) Migula, Sin. *B. Pyocyaneus*.

Scrratia marcescens Bizio, Sin. *B. prodigiosus*
Vibrio comma (Schröter) Winslow, Sin. *B. cholerae*. *Pasteurella multocida* (Lehmann e Neumann) Rosenbusch e Merchant, Sin. *Bacterium Cholerae*. *Salmonella typhosa* (Zopf) White, Sin. *Bacillus typhosus*. *Mycobacterium tuberculosis* (Schröter) Leumann e Neumann, Sin. *B. tuberculosis*. *Escherichia coli* (Migula) Castellani e Chalmers, Sin. *B. coli*.

Micrococcus pyogenes var. *aureus* (Rosenbach) Zopf Sin. *Staphylococcus aureus*. *Streptococcus pyogenes*, Rosenbach, Sin. *Streptococcus hemolyticus*.

pêso moleculares. Sabe-se da separação por meio da cristalização fracionada dos sais de Bário a partir de graxas rançosas, dos ácidos butírico, caprílico, cáprico, pelargônico e mesmo outros de maior pêso molecular.

Devido a presença dos ácidos livres e das diversas substâncias que depreciam o óleo bruto é que a indústria esmera-se em remover ao máximo os ácidos livres existentes, constituindo esta operação industrial a mais importante dentre as que são praticadas na tecnologia dos óleos e gorduras.

O óleo que estamos estudando pertence ao grupo do ácido láurico (30) porque possui índice de iodo baixo (14 a 18,5) sendo seu componente maior o ácido láurico numa percentagem de 45,8 %.

A êsse grupo pertencem os óleos mais saturados existentes na Natureza, sendo os mais procurados para confecção de óleos e compostos alimentícios e "shortenings" (30).

No caso do óleo de babaçú, não é de boa norma exprimir a acidez livre em função do ácido oleico (p.m. 282.3) mas sim em relação ao ácido láurico seu componente mór.

No presente trabalho todavia, continuaremos a empregar a unidade *ácido oleico* a fim de não nos afastarmos da rotina comercial, embora saibamos que incorremos numa imprecisão técnica.

IV) *CARACTERÍSTICAS DO BABAÇÚ (Orbignya martiana, Barb. Rod.)*: Com o intuito de melhor compreendermos a composição centesimal imediata dos côcos de babaçú, daremos os primeiros dados sôbre o babaçú existente em Belterra e Fordlândia, em comparação com os do babaçú proveniente do Estado do Maranhão.

Segundo os dados do quadro I, poder-se-á ter uma idéia sôbre a composição e o pêso médio dos côcos. Os dados sôbre o babaçú "inferior" e "superior" foram obtidos pelo estudo de cêrca de uma centena de côcos provenientes das citadas cidades do Vale do Tapajós e parecem corresponder a especímenes típicos dos babaçuais do Estado do Pará.

As denominações de "inferior" e "superior" foram obtidas dos próprios nativos da região.

QUADRO I

	<i>Babaçú</i> "inferior" (Belterra)	<i>Babaçú</i> "superior" (Belterra)	<i>Babaçú</i> do Ma- ranhão (*)	OBSERVAÇÕES
Pêso médio dos frutos	155 g (um. 28%)	153 g (um. 20,4%)	—	Pêso médio de 78 frutos escolhidos ao acaso.
Pêso médio dos frutos secos	112 g	122 g	130 g	Pêso obtido deduzindo-se as percentagens de umidade correspondentes.
Epicarpo	14 %	11 %	12 %	Os valores da primeira e segunda colunas foram obtidos por diferença a 100.
Mesocarpo	29 %	24 %	23 %	
Endocarpo	52 %	55 %	57 %	Observar que estes valores constituem mais da metade do peso dos côcos.
Sementes (amêndoas)	5 %	10 %	9 %	

O quadro acima ilustra de maneira bastante sugestiva, as principais diferenças existentes entre os côcos. Assim, pode-se ver que, de fato, o babaçú tido como "superior" entre os nativos da região onde foi colhido possui maior peso quando seco, e sobretudo maior percentagem de amêndoas que o "inferior".

Devido a diferenças que podem ser consideradas negligíveis em análises dessa natureza, podemos concluir que o tipo "superior" é praticamente igual ao procedente do Estado do Maranhão, havendo pequena diferença entre os pesos do côco integral.

(*) Dados colhidos de Fróis Abreu, S. — *O Côco de Babaçú e o problema do combustível*, Instituto Nacional de Tecnologia (1940).

Em análises posteriores, achámos as séries de valores seguintes para o número médio de sementes/côco.

QUADRO II

<i>Número de</i>	<i>Babaçú</i> <i>"inferior"</i>	<i>Babaçú</i> <i>"superior"</i>
Côcos com:		
<i>sementes:</i>		
5 sem.	0 %	7 %
4 sem.	8 %	53 %
3 sem.	38 %	22 %
2 sem.	22 %	18 %
1 sem.	32 %	0 %



Pode-se observar que o máximo do número de sementes está no tipo "superior" com 4 sementes e no "inferior" com apenas 3. Note-se, todavia, que no primeiro tipo citado temos cêrca de 60 % com 5 e 4 sementes enquanto o segundo apresenta 8 %.

Conclue-se portanto pelos diversos motivos apontados que o lote tipo "superior" apresenta vantagens sôbre o outro.

Podemos também comparar a percentagem em mesocarpo: esta parte do côco é regionalmente aproveitada para alimentação das crianças sob a forma de farinha para mingáus. Análises feitas com essa farinha mostraram conter 78 % de amido, valor êsse igual ao das farinhas de mandioca da região.

Além do amido, o mesocarpo do babaçú contém também um grupo corante com características peculiares, tornando-se, o extrato aquoso avermelhado tão logo se inicia o aquecimento.

No tocante à quantidade de mesocarpo por côco, o tipo "inferior" é mais favorecido.

Vale uma observação: o endocarpo é a parte mais resistente do côco, fato êsse que tem impedido o sucesso dos di-

ferentes tipos de máquinas quebradoras (41). Essas máquinas, nas primeiras semanas de trabalho, quebram bem os côcos, mas depois êstes quebram as máquinas...

Temos analisado vários lotes de amêndoas, tortas e óleo bruto do comércio. Para a composição média das amêndoas podemos dar os resultados seguintes:

Composição da amêndoa (sêca)

Umidade	4,73 %
Lipídios	66,90 %
Protídios (N x 6,25)	9,11 %
Glucídios	10,91 %
Fibra bruta (p. d.)	6,44 %
Cinzas	1,91 %

Mediante a análise acima, torna-se fácil calcular o poder energético como sendo igual a 760,8 calorias.

Em relação ao teor em protídios, vemos que é relativamente elevado, o que condiz com a exigência de uma boa ração em proteínas, especialmente para o gado leiteiro (45, 51, 52).

Segundo Viveiros, J. F. (41) a torta do babaçú é ótima como adubo azotado e fosfatado. Em análises que procedemos sobre tortas de babaçú extraída em prensas de cêsto (*), obtivemos os seguintes valores:

Torta de prensagem ()*

Umidade	9,5 %
Lipídios	10,0 %
Protídios	22,0 %
Glucídios	40,0 %
Fibra bruta	16,5 % (p. d.)
Cinzas	2,0 %

(*) Material proveniente da Fábrica Amazônia, S.A.

Para o óleo de babaçú procedente de fábricas de Belém e São Luiz, temos encontrado como valores médios:

*Óleo de babaçú (**)*

Densidade (25/4)	0,9166
I. saponificação	237,7
I. iodo	18,5
Umidade	0,4 %
Acidez (oléico)	5,0 %
Refracção a 40 (Abbé)	1,4509
Insaponificáveis	0,7 %

Não efetuamos ainda análises dos ácidos graxos, mas, segundo Heiduschka e Augustin (42 vêr 46, 49, 50) compõem-se de:

Ácido capróico	0,1 %
Ácido caprílico	6,5 %
Ácido cáprico	2,7 %
Ácido láurico	45,8 %
Ácido mirístico	19,9 %
Ácido palmítico	6,9 %
Ácido oléico	18,1 %

Chamamos atenção para o fato de ser a acidez média que dosámos, bastante elevada. Este fato revela a técnica deficiente ou mal estado do material prensado.

A acidez máxima permitida pelas leis brasileiras (43) é a de 2 ml de soluto normal por cento, tanto para o óleo de babaçú como para o de côco. O índice de iodo deve ser entre 13 e 18 unidades, não havendo especificação do método de dosagem.

Ora, sabendo-se que 2 ml de soluto normal equivalem a cerca de 0,56 em ácido oléico, teremos noção da extensão das perdas quando da neutralização.

(**) Vêr citação (47).

O óleo de babaçú, devido às suas características físico-químicas serem bastante próximas das características do óleo de côco, poderá ter os mais variados usos. Servirá para confecção de chocolates, biscoitos e bolos; margarinas e manteigas vegetais ;gordura para cosinhar como é o caso da gordura de côco BRASIL, fabricada pela Refinadora de Óleos Brasil S. A. e da gordura de côco CRISTAL de fabricação da União Fabril S. A. e finalmente como óleo para caramelos e pastelaria.

Suas aplicações industriais pròpriamente ditas são as mais variadas, servindo para a manufatura de sabonetes finos para o "toilete", sabonetes comerciais, sabões (em mistura com outros óleos e gorduras) tipo PORTUGUÊS ou ESCH-WEGE (44) e para a produção da estearina (gordura), manufatura de ácidos graxos como o ácido láurico, e na fabricação de velas.

Submetido à saponificação seguida da relargagem, ou pelo desdobramento catalítico com óxido de zinco e zinco em pó, ou ainda pelo processo de Twitchell, é um dos óleos que produzem maior quantidade de glicerol por unidade de pêso.

Seu valor comercial é demonstrado pela exportação sempre crescente e sua produção não atende integralmente à procura pelos mercados importadores.

Sabemos de fonte digna de crédito (*) que os Estados Unidos necessitam imensamente de óleos do grupo do ácido láurico a fim de servirem como fonte de matéria prima para o preparo de manteigas vegetais.

a) *Estatística da produção*: O comércio interno como também o exterior, aumentaram grandemente nos últimos anos refletindo uma procura maior e, conseqüentemente, provocando um maior esforço de produção, conforme poderá ser visto pelo quadro III.

(*) Dr. Yvés Naves, especialista em óleos essenciais mundialmente conhecido, da casa Givaudan. 12/6/951.

QUADRO III

PRODUÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇU (ton.) (**)

<i>A n o</i>	<i>Babaçú</i>	<i>Total Nacional</i>	<i>% s/pro- dução nacional</i>
1939	5.343	102.982	5,2 %
1940	6.462	126.688	5,1 %
1941	6.784	170.071	4,0 %
1942	6.731	116.177	5,8 %
1943	6.327	129.183	4,9 %
1944	14.273	169.274	8,4 %
1945	12.693	151.718	8,4 %
1946	12.005	127.048	9,4 %
1947	19.730	126.347	15,6 %
1948	19.391	173.548	11,2 %
1949	21.431	176.093	12,2 %

Como pode ser visto, a produção relativa do óleo de babaçú manteve-se a mesma durante os anos do último conflito, mas, com a deficiência de gorduras que o mundo vem atravessando desde 1945, a necessidade que o comércio internacional tem de óleos compactos, ("hard oils") para a fabricação de margarinas e manteigas vegetais diversas, ocasionou um maior esforço de nossa produção do óleo em aprêço.

Em 1946, cêrca de 9,4 % do total da produção brasileira foi de óleo de babaçú; já em 1947, tivemos 15,6 %, que caiu em 1949 para 12,2 %, de qualquer forma mais do dobro da produção dos anos do conflito.

V) NEUTRALIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS (Sistemas usados):

A finalidade do presente capítulo é dar uma noção sumária dos principais métodos atualmente empregados para a neutralização dos óleos vegetais, e de um modo mais de-

(**) *Anuário Estatístico do Brasil, XI*, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 1950.

talhado os métodos para a refinação (*) (neutralização) do óleo de babaçú.

O uso mais importante para esse óleo é como vimos, nas indústrias de produtos alimentícios, e nestes casos, o óleo bruto necessita passar por processos tecnológicos adequados a fim de que possa preencher uma série de requisitos legais.

Como primeiro passo, temos a neutralização da acidez livre, que não é das mais baixas.

BAILEY (53) dá-nos uma esquematização interessante sobre os principais processos usados na indústria. Todos ou quase todos, repousam na saponificação dos ácidos graxos livres e posterior separação do sabão formado ou “bôrra”.

Há porém, os que utilizam reagentes não alcalinos, solventes, ou mesmo o vapor d’água. Segundo o autor citado, podemos dividir os processos da seguinte maneira:

- 1) Refinação por hidratação.
- 2) Refinação usando álcalis.
- 3) Refinação usando reagentes não alcalinos.
- 4) Refinação por meio de solventes.
- 5) Refinação com arraste de vapor.

Refinação por hidratação: Consta de uma lavagem com água quente, precipitando os fosfatídios, proteínas, gomas e mucilagens. No Brasil, chamamos a êste processo *desmucilagem* ou *lavagem preliminar*.

É considerado como processo de refinação visto que tôdas as impurezas coaguláveis pelo calor e hidratação, são precipitadas e assim recolhidas.

A separação da solução aquosa do óleo purificado é feita, atualmente, por separadores centrífugos de grande capacidade.

Refinação usando reagentes não alcalinos: Neste grupo se encontra o processo que emprega reagentes de caráter ácido, como o ácido sulfúrico (óleo de rícino) e algumas patentes preconizam o emprêgo dos ácidos bórico e fosfórico.

(*) O autor, seguindo o sistema americano, emprega durante êste trabalho, o termo *refinação*, querendo se referir à neutralização e lavagem do óleo.

O ácido, que é empregado sob forma de solução diluída, exerce ação desidratante, com o que precipitam mucilagens, fosfatídios e proteínas. Inegavelmente, a explicação exata do fenômeno deve ser baseada na físico-química, por meio das trocas iônicas.

Refinação por meio de solventes: Apesar de não ser empregado êsse meio aqui no Brasil, segundo nos consta, o é todavia, na Europa por algumas fábricas.

Consta do emprêgo de solventes nos quais o óleo é pouco solúvel e os ácidos graxos são prontamente solubilizados. Como solvente, utilizam o álcool, o furfural e última-mente o propano liquefeito. A separação pode ser feita por meio de separadores centrifugos.

Refinação por meio de vapor: Quando se trata de óleos com baixa acidez e da categoria dos óleos fluidos, adota-se na Europa o emprêgo de vapor aquecido pelo sistem Dowtherm (difeníl-oxi-difeníl) a cêrca de 230 gráus C.

O processo é em tudo semelhante à desodorização podendo mesmo ser usados os aparelhos de desodorização comuns.

Refinação com álcalis: Êste tipo reúne os processos mais utilizados em todo o mundo, por ser o mais cômodo e econômico. De propósito, deixamos para o fim porque nos deteremos mais tempo em sua descrição.

Temos, a fim de sistematizar, a seguinte sub-divisão:

- a) Refinação em tacho pelo processo a sêco.
 - b) Refinação em tacho pelo processo a úmido.
 - c) Refinação semi-contínua.
 - d) Refinação contínua.
 - e) Refinação com outras substâncias alcalinas sem ser soda cáustica.
-
- a) Refinação em tacho pelo processo a sêco: Corresponde ao que os americanos chamam "dry method of batch refining". Consta em resumo do aqueci-

mento do óleo a 50-70° C sob agitação de 40 rpm ou um pouco mais, sendo a lixívia vertida com cuidado.

A temperatura, concentração e excesso da lixívia devem ser escolhidas de acôrdo com a natureza do óleo e seu teor em ácidos livres.

A borra é de consistência compacta. (*)

HEFTER & SCHÖNFELD (61) salientam que quanto mais baixo é o índice de iodo do óleo, tanto mais dura será a bôrra obtida por êste método; quanto mais elevada a concentração da soda cáustica, tanto mais óleo neutro será saponificado; a facilidade de emulsão é proporcional à diluição da lixívia; a temperatura de trabalho e concentração da lixívia devem ser escolhidas de modo a permitir boa separação da bôrra e esgotá-la ao máximo do óleo neutro ocluso; tanto mais diluída a lixívia, maior o excesso a usar, mas, tanto maior o tempo de contacto e quebra; tanto mais concentrada será a lixívia quanto mais elevada fôr a acidez do óleo bruto. Para o caso do óleo de algodão hidrogenado os mesmos autores citam a tabela seguinte:

<i>Acidez livre do óleo</i>	<i>Concentração de álcali</i>
0,4 — 1,5 %	10 — 14 Bé
1,6 — 2,0 %	14 — 16 Bé
2,2 — 3,0 %	16 — 18 Bé
3,1 — 4,0 %	18 — 20 Bé
4,1 — 5,0 %	20 — 22 Bé
5,1 — 7,0 %	22 — 24 Bé

Salienta também que a separação da bôrra se dá segundo a conhecida lei de STOKES.

O processo descrito é o mais empregado em todo o mundo, servindo para quase todos os óleos do tipo fluido.

(*) ANDREWS, T. — *Refining of Edible Oils*, J. Soc. Chem. Ind. 45, 970 — (1926); THURMAN, B.H. — *Losses in the Refining of Edible Oils*. Ind. Eng. Chem. 15, 395 (1923) (64, 65).

grande facilidade de oclusão do anidrido carbônico na rede de fosfatídios e proteínas existentes no seio do óleo, havendo como consequência dificuldade para o óleo “quebrar”.

Em todos êsses processos existem fatores fundamentais que agem, quer auxiliando quando bem controlados, quer retardando e mesmo impossibilitando uma boa neutralização do óleo. A quantidade de substâncias dissolvidas no óleo e que tenham ação de superfície é de influência primordial para o êxito da decantação da bôrra no ato da neutralização (56): quanto maior sua quantidade, mais difícil se torna a operação da neutralização.

A escolha da concentração da lixivia é outro fator difícil de ser controlado. A concentração mais adequada é influenciada pela própria composição do óleo que por sua vez é função do solo, estação, origem geográfica da planta e de vários outros fatores tornando impossível de se estabelecer uma regra geral para o caso.

Em determinados casos as operações de refinação conduzidas no vácuo, melhoram bastante o rendimento.

Com óleos bem escuros como o de algodão em geral, há muitas vêzes exigência de dupla neutralização ou de re-refinação.

Para óleo com baixa e média acidez (até 5 % em ácido oleico) a neutralização dos ácidos livres é primordial mas, para óleos que possuem acidez superior a 5 %, a remoção de gomas e mucilagens é fundamental para certos tipos de óleos como o de soja e o de rícino.

No Brasil, apenas são usados o processo em tacho, o semi-contínuo e o contínuo. No entanto, pouquíssimas são as fábricas que estão utilizando os dois últimos citados: nas fábricas menores apenas continua a ser usado o primeiro referido.

Devido aos fatos apontados, estudaremos com maiores detalhes êsse sistema.

A) *Neutralização do óleo de babaçú:*

Comentaremos aqui os meios em geral usados na tecnologia do óleo de babaçú, a fim de remover-lhe a acidez livre.

Operações preliminares: Antes de refiná-lo torna-se necessário verificar se não existem substâncias em suspensão grosseira, como areia, pedaços de madeira, restos de cascas da amêndoa ou semente, etc.

A verificação deve ser feita no laboratório, quer a olho nu ou pela centrifugação intensa durante 15 a 20 minutos sob 1.000 a 1.500 rpm. Se após êsse tempo fôr observado depósito, deve-se então fazer passar todo o óleo por um filtro-prensa adequado, recolhendo-o limpo num depósito especial.

Se os resíduos retidos no filtro-prensa são todos de natureza orgânica, pode-se aproveitá-los (havendo regular quantidade) incorporando-os durante a fabricação de sabões. A separação das substâncias citadas por simples decantação não resolve o problema: é processo imperfeito, exigindo um tempo consideravelmente longo e deixando no óleo muitas impurezas que podem ser retidas num bom filtro.

Neutralização: A eliminação de impurezas ácidas, evitando alterações no óleo e tendo em vista a apresentação comercial de um produto puro, sem odor ou gôsto anormal deve ser a finalidade dessa operação.

É de todo conveniente a análise das matérias primas que entram na refinação: a soda cáustica, o sal e a própria água devem ser analisadas, a fim de evitar qualquer surpresa e resultados desagradáveis. A presença de carbonatos, por exemplo, deve ser pesquisada, e o produto que os contiver em grande quantidade, deve ser posto de lado.

Verificada portanto a pureza dos reagentes e acidez do óleo temos a distinguir: acidez maior que 5 % usa-se solução de soda a 14 Bé; se menor que 5 % empregar lixivia a 12 Bé.

Conseguida a solução de lixivia, e experimentada a aparelhagem, inicia-se pròpriamente a neutralização, fazendo-se passar o óleo bruto para o tanque de refinação (tacho) e

efetuando-se sua medição quer seja por meio de contadores intercalados entre o depósito de óleo filtrado e o tanque de refinação, quer por meio de indicadores de nível, régua graduada, etc.

Inicia-se então a agitação (40 a 60 rpm) e abre-se o vapor indireto até que a temperatura do óleo se eleve a 45° C: após a estabilização da temperatura o que exige cerca de 15 a 20 minutos, faz-se a aspersão da lixívia de soda cáustica de modo a distribuí-la o melhor possível na massa do óleo, continuando sempre a agitar. Aguarda-se 15 a 20 minutos, mantendo a temperatura enquanto se observa o aspecto do óleo e dosando-se a acidez residual sempre que possível: para isso, colhe-se de vez em quando, uma amostra e observa-se se há queda dos flóculos de sabão, a côr do óleo e a acidez.

Passados 15 minutos, faz-se elevar a temperatura para 55° a 65°C enquanto diminue-se a agitação para 30 a 40 rpm, até se evidenciar o ponto de quebra quando se observam flóculos de sabão decantando lentamente.

Para-se a agitação. Mantêm-se durante algum tempo a temperatura e depois fecha-se o vapor, deixando-se em repouso durante 2 a 4 horas.

Em seguida após remoção da espuma que em geral se forma na superfície do óleo neutro, transfere-se o mesmo para o recipiente lavador, exigindo muito cuidado a retirada das últimas porções a fim de evitar a passagem da bôrra.

Recolhe-se a bôrra para a manufatura do sabão ou recuperação dos ácidos graxos.

Lava-se o óleo com água, de preferência contendo sal (6 a 8° Bé), aquecida a 80° a 85° C a fim de retirar o excesso de soda cáustica, sabão em dissolução, etc. Aliás a solução salina (mais concentrada), também pode ser usada para facilitar a quebra, no caso de se esperar um tempo longo. Durante a segunda lavagem, pode-se usar agitação branda, quer com ar comprimido ou com agitador de palhetas com baixa rotação.

Prolonga-se a lavagem até as águas decantadas não mais avermelharem a fenoltaleína.

Para o óleo de oliva, é técnica comum na Europa usar-se a lixívia em quatro concentrações diferentes (60).

Na bôrra separada, o teor em ácidos graxos é de aproximadamente 45 %.

Justamente em relação a êsse teor é que se fazem notar as maiores diferenças entre o método dotacho e o contínuo; êste produz bôrra com menor porção de óleo ocluso e seu conteúdo em ácidos graxos raramente excede 40 %.

O aproveitamento da bôrra é feito principalmente de dois modos diferentes: quer para fabricação de sabões ou para recuperação dos ácidos graxos e óleo ocluso.

No primeiro caso, não se efetua qualquer operação, seguindo a bôrra diretamente para a fábrica de sabões.

No segundo caso, porém, existem duas variedades, segundo seja recuperado parte do óleo ocluso ou não.

É evidente que sendo o óleo de preço elevado, sua recuperação seja tentada de todo modo possível. Para tal fim, a bôrra é diluída com uma quantidade d'água na razão 1:2,5 (v/v) aquecendo-se e deixando decantar ou centrifugando-se: pode-se usar uma lavagem com salmoura a fim de abreviar a operação. Recupera-se uma parte do óleo ocluso, separando-o da solução saponosa, enviada então para preparação dos ácidos graxos.

Desejando-se apenas a produção dos ácidos graxos, faz-se a diluição segundo a proporção mencionada e trata-se a solução saponosa por leve excesso de ácido sulfúrico à temperatura de ebulição, prolongando-se o tratamento até decomposição completa de todo o sabão existente.

Recolhem-se então os ácidos graxos e o óleo sobrenadante.

B) *Instalação industrial:*

A figura 1 abaixo mostra-nos uma instalação típica para semi-refinação do óleo de babaçu e outros óleos vege-

tais, de fabricação da firma MÁQUINAS PIRATININGA S.A. (*) (66)

SEMI-REFINAÇÃO

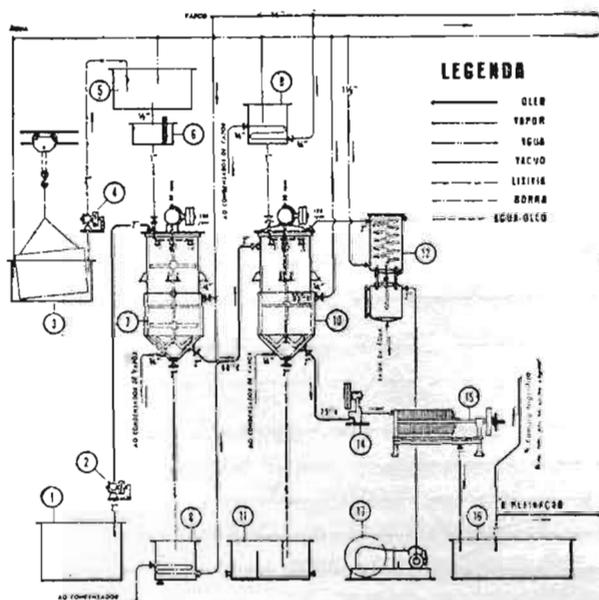


Fig. 1

- 1 — tanque para óleo bruto
- 2 — bomba rotativa
- 3 — tanque para tambor de soda
- 4 — bomba rotativa
- 5 — tanque para solução de água-soda
- 6 — tanque graduado para lixívia
- 7 — aparelho neutralizador secador
- 8 — tanque aquecido para bórra
- 9 — tanque para água quente
- 10 — aparelho branqueador
- 11 — tanque separador de água e óleo
- 12 — condensador resfriador
- 13 — bomba de vácuo
- 14 — bomba a pistão
- 15 — filtro-prensa
- 16 — tanque para óleo semi-refinado

Temos em 1, o tanque para óleo bruto que no início da operação é bombeado por meio da bomba rotativa 2, para o aparelho neutralizador equipado com agitadores internos e

(*) Cortesia de MÁQUINAS PIRATININGA, S.A., São Paulo, Brasil.

providos de polias dando 185 rpm, com redução para 80 rpm. e possuindo camisa dupla para aquecimento com vapor, e aparelho com grifos para admissão da lixivia.

A lixivia é preparada no tanque 3, bombeada através da bomba rotativa 4, para o tanque 5, empregado para a conveniente diluição. A admissão da mesma ao neutralizador é feita através do tanque 6, que serve para sua medição.

Terminada a neutralização feita segundo expusemos acima, o óleo neutro é passado para o aparelho lavador-branqueador-secador 10, usando-se vácuo, e a bôrra é retirada pelo fundo do tacho passando para o depósito 8, onde é acumulada.

Segue-se a lavagem do óleo com água quente ou água salina feita segundo expusemos na página 231; em seguida procede-se ao branqueamento com terra-fuller e com ou sem carvão ativo, filtrando-se através do filtro-prensa 15, com auxílio da bomba de pistão 14.

Os tanques depósitos têm a capacidade para 10.000 litros, possuindo as dimensões de 1.800 m/m de diâmetro por 4.000 m/m de comprimento e são construídos de chapas pretas de 3/16 de polegadas. O tanque para soda cáustica tem a capacidade de 3.000 litros, com dimensões de $2.000 \times 15.000 \times 1.000$ m/m feitos de chapas pretas de 1/8 de polegada.

O tanque usado para a dissolução da soda cáustica com a água tem a capacidade de 3.000 litros, com dimensões de $2.000 \times 1.500 \times 1.000$ m/m, feitos de chapa preta de 1/8 de polegada.

O tanque de admissão de lixivia tem a capacidade de 1.000 litros, com as dimensões $1.000 \times 1.000 \times 1.000$ m/m e feitos com chapas pretas de 1/8 de polegada.

O aparelho neutralizador ou tacho de neutralização possui paredes duplas para aquecimento a vapor, com a capacidade para 5.000 litros, dispendo de agitador interno comandado por jôgo de engrenagens cônicas e polias louca e fixa, dispositivo com grifos para admissão da lixivia, válvula de segurança, manômetro, termômetro e entradas e saídas de vapor e água condensada.



Os tanques para bôrra (em número de 1 ou mais) são geralmente construídos com a capacidade de 5.000 litros, com as dimensões de 2.500 m/m \times 2.000 m/m \times 1.000 m/m, feitos de chapas pretas de 1/8 de polegada com serpentinas de aquecimento.

O aparelho lavador-branqueador-secador tem a capacidade de 5.000 litros, é completamente vedado para trabalhar sob vácuo, possuindo também dispositivo agitador e distribuidor de água, camisa de vapor, entrada para decolorantes (terras fuller ou diatomacea e carvão ativo), manômetro, termômetro, vacuômetro e saída para água misturada com óleo, entrada e saída de vapor e água condensada.

C) *Contrôle da neutralização:*

O principal contrôle exercido na neutralização é baseado em observar a acidez inicial do óleo e a acidez final, e a côr, juntamente com as perdas que se tem.

A experiência demonstra que entre uma série grande de fatores, existem alguns considerados fundamentais durante a operação da neutralização.

Os principais motivos de se obter um óleo mal neutralizado, com elevadas perdas e coloração acentuada, são — convém repetir — os seguintes:

- 1) Concentração inadequada da solução de soda cáustica aquém ou além da concentração ideal.
- 2) A temperatura do óleo no momento em que se admite a lixivia é elevada demais.
- 3) O excesso da soda cáustica usada é insuficiente.
- 4) O tempo decorrido entre o fim da admissão da lixivia e a elevação da temperatura para provocar a quebra é muito curto ou muito longo.
- 5) O tempo de aquecimento para provocar a quebra é muito longo.

FASH (59) admite como explicação para os fenômenos acima que:

- a) As partículas dos corantes e as substâncias coloidais no óleo cru encontram-se tôdas em suspensão coloidal, por motivo de sua carga elétrica positiva.
- b) O sabão formado durante a neutralização é eletricamente negativo, havendo, pois, a neutralização das cargas positivas das partículas dos corantes e substâncias coloidais, resultando em sua inclusão na bôrra.
- c) Quando da neutralização das partículas carregadas positivamente as partículas de certos corantes que forem neutras e as substâncias coloidais solubilizam-se no óleo, sendo a velocidade de dissolução (quantidade/unidade de tempo) dependente do pH do meio, temperatura, tempo, agitação e do próprio material.

Em apoio às explicações acima cita FASH a experiência feita com o óleo de algodão que deixado escorrer (com a velocidade de 2 gotas/segundo) numa atmosfera de nitrogênio, em dispositivo especial colocado sob uma janela de alumínio, por sua vez posta dentro da parede de um tubo de CROOKES, durante 11.445 segundos, pela aplicação do potencial de 90 kilovolts ao tubo houve produção de raios Lenard emitidos através da janela. Os raios Lenard consistem num tipo especial de raios catódicos de caráter negativo (elétrons).

A experiência provou, portanto, que os raios negativos estavam neutralizando polos positivos no óleo.

É portanto de se esperar que a experiência acima seja válida para os outros óleos em geral.

c₁) Dosagem da acidez livre dos óleos: Para êste fim, emprega-se na indústria, uma solução de álcali com concentração tal que mediante a leitura dos centímetros cúbicos gastos para neutralização, possa-se saber imediatamente a acidez.

A quantidade de ácidos livres de um óleo pode ser representada de várias formas; como *índice de acidez* (miligramas de potassa cáustica para neutralizar os ácidos graxos livres de 1 grama do óleo); *índice de solução normal* (número de centímetros cúbicos de uma solução de álcali normal necessário para neutralizar os ácidos graxos livres provenientes de 1 grama de óleo); *grau de acidez* (indica o número de centímetros cúbicos de potassa ou álcali cáustico normal, necessário para neutralizar 100 gramas de óleo); *acidez sulfúrica* (equivalente em anidrido sulfúrico por 100 gramas de óleo); *acidez oleica ou acidez comercial* (miligramas de ácidos livres por 100 gramas de óleo, expresso em ácido oleico).

Interessa-nos sobretudo a chamada acidez oleica ou acidez comercial.

Tomando por base a acidez oleica é que são feitas as transações comerciais e todavia as operações de neutralização são controladas.

Para tal fim determina-se o título que deve ter a solução de NaOH para que cada centímetro cúbico indique 1 grau de acidez da seguinte maneira:

Chamemos A a acidez do óleo; M ao número de miligramas que pesa determinado volume do óleo; O ao índice de acidez comercial do mesmo. Teremos seguidamente:

$$\frac{O}{100} = \frac{A}{M} \quad \text{ou melhor :} \quad O = \frac{A \times 100}{M}$$

Representemos por S o número de miligramas de NaOH equivalente ao ácido oleico:

$$\frac{A}{S} = \frac{282,27}{40,008} \quad \text{ou então} \quad A = S \times 7,055 \quad \text{que subs-}$$

tituindo na equação anterior nos dará:

$$O = \frac{S \times 7,055}{M} \times 100$$

Para a unidade de acidez em ácido oleico (*O* igual a 1), sabendo que a densidade média do óleo de babaçu é 0,9166 à temperatura de 25° C, por 10 ml de óleo teremos o pêso de 9.166 miligramas, donde se conclui facilmente que:

$$S = \frac{9166,00}{705,54} = 12,99$$

Na prática, pode-se tomar 13,00 gramas de soda cáustica 100 % pura para cada 1.000 ml de solução.

Exprimindo-se a acidez em ácido láurico, bastará fazer as necessárias correções durante o desenvolvimento acima, e teremos o equivalente em soda cáustica.

*c*₂) *Contrôle da acidez*: A medição da acidez comercial é feita da seguinte forma:

pipetam-se com cuidado (evitando bôlhas de ar, etc.) 10 ml do óleo cuja acidez se vai dosar, colocando-o em um frasco erlenmeyer, lavando-se as paredes da pipeta com 25 ml de álcool neutro, contendo em dissolução 0,3 g % de fenolftaleina e se ainda permanecer resíduo do óleo na pipeta, lava-se finalmente com um pouco de éter ou benzeno.

Agita-se bem o conteúdo do erlenmeyer e titula-se com a solução de NaOH cujo título foi calculado acima: 13 g por litro. Deve-se ter o cuidado de trabalhar com óleo sem umidade e de se medir *exatamente* os 10 ml do óleo.

No caso de conter umidade ou material em suspensão deve-se centrifugá-lo. Possuindo a fábrica tôdas as soluções preparadas, gasta-se para titular a acidez de qualquer óleo cêrca de 2 a 3 minutos.

O número de centímetros cúbicos lidos na bureta corresponderá à acidez comercial em ácido oleico.

O contrôlo da acidez do óleo durante a neutralização é simples. Procede-se a dosagens periódicas da acidez, antes do início e durante o ato da refinação. Em algumas refinarias, usa-se uma solução de soda cáustica a 10 Bé para se proceder a re-refinação no caso de o óleo ainda permanecer com nível de acidez livre acima do permitido por lei.

A acidez residual pode ser resultado dos fatores já discutidos, ou devido ao mal funcionamento momentâneo da aparelhagem, quer seja devido a algum êrro de cálculo da quantidade de alcali (para evitar isso damos o nomógrafo adiante) ou qualquer êrro na medição da lixivia (êrro por defeito).

D) *Métodos modernos de refinação do óleo de babaçú:* Destacamos dois processos que vêm tendendo a substituir o antigo processo do tacho (66, 69) tal como o descrevemos.

São êles o processo chamado semi-contínuo (68) e contínuo (54, 62, 63, 67).

O processo semi-contínuo nada mais é que modificação feita no modo de separação entre o óleo e a bôrra. Em vez de deixar a decantação se processar 2 ou mais horas, o conjunto após a quebra no tacho é passado por separadores centrífugos havendo separação imediata da bôrra e do óleo.

Esta separação imediata tem dupla vantagem: economiza tempo, portanto aumenta a capacidade relativa de trabalho de determinada fábrica, e evita posterior saponificação dos glicéridos puros, que ocorre com o processo descontínuo ou do tacho.

Há ainda por considerar, a recuperação do óleo ordinariamente ocluso na bôrra, diminuindo consideravelmente as perdas na neutralização, de cerca de 20 a 30 % dependendo das condições locais. Também o óleo resultante recebido dos separadores centrífugos é mais livre de sabões, simplificando a lavagem que é ainda executada seguindo-se, em linhas gerais, o processo semi-contínuo citado.

Como exemplo da economia das perdas, temos o quadro IV abaixo:

QUADRO IV

ÓLEO	FATÔR DE REFINAÇÃO	
	<i>Método do tacho</i>	<i>Método semi-contínuo</i>
Algodão	2,3	1,8
Rícino	2,2	1,5
Soja	2,5	1,8
Babaçú	2,3	1,9

Sabemos de várias indústrias do Sul do País (*) que usam hodiernamente este processo numa tentativa de aproveitamento da antiga maquinaria: é inegavelmente um sistema de transição.

O método mais moderno para neutralização é o contínuo, que consta em linhas gerais do seguinte: o óleo cru proveniente do depósito de óleo cru-filtrado, passa por um aquecedor onde sua temperatura é elevada a 80°-85°C e vem ter sob pressão a uma bomba de construção especial chamada *bomba proporcional* ou *proporcionômetro*, que regula também a quantidade de lixívia a entrar no sistema. Daí o conjunto é levado a outro misturador que funciona a temperatura onde procura-se obter a maior uniformidade de distribuição recíproca entre o óleo e a lixívia.

Para tal fim os misturadores possuem agitadores que funcionam a uma velocidade elevada (1800 rpm). A cubagem dos misturadores é tal que, à proporção que o óleo já misturado se esvazia, há nova admissão de óleo em mistura com a lixívia: o tempo de agitação é de cerca de 2 a 3 segundos e o tempo total de contacto não excede geralmente de 30 a 35 segundos, após o que a emulsão vai a outro aquecedor onde se dá início à *quebra* e daí sob pressão aos separadores centrífugos, onde penetra pela parte inferior, e à proporção que sobe no interior do cilindro rotor da centrífuga vai havendo a separação entre as fases, devido à força centrífuga gerada pelo rotor com velocidades que atingem a 2.000 rpm.

(*) Refinadora de Óleos BRASIL S/A. — Minetti Gamba & Cia., etc.

O óleo sendo de densidade menor, é expellido para o exterior do rotor, sendo a borra em mistura com um pouco de água expulsa pela outra parte do separador. O tempo de duração entre a entrada do óleo para o proporcionômetro e o tempo de descarga é de aproximadamente 3 a 4 minutos. Existe mais de uma bateria de centrifugadores.

O óleo neutralizado procedente da primeira bateria de centrifugas é coletado em um tanque onde se procede a de-aeração do mesmo.

Em seguida vai para um tanque de maior capacidade equipado com agitador, onde é aquecido e misturado com cêrca de 10 % de água. A mistura é levada a um aquecedor regulado a 80-85°C passando então pela segunda bateria de centrifugas, procedendo-se dessa maneira, sua lavagem. Torna-se evidente que se poderá dar várias lavagens, sempre obedecendo ao mesmo critério. O óleo finalmente separado, contém ainda cêrca de 0,3 a 0,4 % de água, devido ao que é enviado a um secador sob vácuo.

A capacidade atual das fábricas que usam êste sistema é de 20 a 25 toneladas em 24 horas de trabalho.

No quadro adiante apresentado pode-se fazer um julgamento sôbre a eficiência do método contínuo.

QUADRO V

	<i>Amendoim</i>	<i>Rícino prensado a frio</i>	<i>Rícino prensado a quente</i>	<i>Côco</i>
Acidez do óleo bruto (Oleico %)	5,8	0,6	2,2	5,0
Acidez do óleo refinado.....	0,03	0,05	0,08	0,03
Pêrda na neutralização.....	7,7	0,7	2,9	6,6
Óleo na bôrra anidra.....	25	10	29	22
Pêrda de óleo na lavagem....	0,05	0,02	0,04	0,04
Pêrda total incluindo desmucilagem, neutralização e lavagem	7,95	0,72	3,6	6,74
Fator de refinação total.....	1,37	1,20	1,65	1,35
Pêrda WESSON	—	—	3,8	7,2

Mediante os quadros transcritos tem-se uma idéia do esforço e tenacidade dos técnicos em baixar ao máximo o fator de refinação.

Como variante do método recém-descrito, temos, segundo as últimas patentes, o processo que utiliza a atomização tanto da lixívia alcalina como do óleo antes da passagem pelo aquecedor. Na realidade este método procura elevar ao máximo a mistura entre ambos, conseguindo dêsse modo diminuir o tempo de contacto e perdas de óleo ocluso pela bôrra.

Como pode ser observado, descrevemos acima processos que utilizam a sôda cáustica sob a forma de lixívia como agente desacidificante. Existem processos, no entanto, como o de CLAYTON (54) em que êsse agente é o carbono de sódio puro ou sob forma de barrilha. Sendo bastante semelhante o modo tecnológico do processo, não nos deteremos em explicações desnecessárias.

Torna-se entretanto mister salientar que havendo desenvolvimento de quantidade de CO_2 durante a neutralização dos ácidos livres, procurou-se eliminar a água da mistura óleo e sabão, por meio da ação de um desidratador contínuo trabalhando sob vácuo. A finalidade é evitar a formação de espumas abundantes.

Também por curiosidade citamos a existência de um outro método no qual aproveita-se de particularidades inherentes à sôda cáustica e ao carbonato de sódio, usando-se lixívias de ambos em conjunto, a fim de evitar ao máximo a saponificação do óleo, característica típica dos processos que usam o carbonato de sódio.

VI) PERDAS NA NEUTRALIZAÇÃO:

Segundo foi visto, o óleo de babaçú equivale a cêrca de 12 % da produção de óleos do Brasil; juntamente com o óleo de côco, constituem os melhores representantes do grupo de óleos do ácido laurico.

Fábricas estabelecidas no Rio de Janeiro (Carioca Industrial, p.e.), São Paulo (Refinadora de óleos BRASIL,

p.e.), Recife (Alimonda, Irmãos), Fortaleza (Siqueira Gurgel Ltda., p.e.), São Luiz (tôdas existentes), Belém do Pará (Brasil Extrativa, p.e.), trabalham com óleo de babaçú. Faltam-nos entretanto dados para julgar a economia da refinação dêsse importante óleo.

Em geral as fábricas possuem suas anotações de importância como, por exemplo, a questão das perdas na neutralização, mas supondo constituir *segrêdo industrial*, não divulgam dados dessa natureza.

Devido à importância primordial do óleo de babaçú, bem como à carência de dados sôbre sua tecnologia, encetamos uma série de experiências de laboratório para o estudo das primeiras perdas que se têm quando da desacidificação e lavagem do óleo em aprêço.

Como o método de neutralização ainda mais empregado em todo o Brasil, continua a ser o do tacho (*batch*), fizemos nossas experiências com o objetivo de colhermos dados em relação a êsse mesmo método.

As substâncias afastadas pela ação da soda podem ser agrupadas:

- A) Ácidos graxos livres (recuperável).
- B) Óleo neutro saponificado (*idem*).
- C) Óleo neutro ocluso pela bôrra (*idem*).
- D) Óleo neutro, arrastado mecânicamente pela água de lavagem (*idem*).
- E) Matéria corante (em parte).
- F) Matérias insaponificáveis (em parte).

As perdas referidas em A, B, C e parte de D, podem ser recuperadas por tratamentos subseqüentes: aquelas anotadas em E e F só em parte.

Como as operações do branqueamento e desodorização têm sua eficiência ligada à operação de neutralização, podemos então concluir que o presente estudo servirá como base para todo o beneficiamento do óleo de babaçú.

1) *Experiências efetuadas:*

Como nosso comércio oleícola rege-se em grande parte pelas normas americanas, adotamos os métodos oficiais da American Oil Chemists' Society (70).

Eis em resumo o método empregado:

“Tomar 500 g da amostra do óleo, bem homogeneizada, em um copo de refinação e colocá-lo em o banho de água fria do equipamento para refinação. Iniciar agitação com baixa velocidade ajustando a temperatura do banho e do óleo entre 20° a 24° C, usando gelo se necessário. Aumentar então a velocidade do agitador para 250 ± 10 rpm. adicionando a quantidade de solução de hidróxido de sódio calculada tão rápido quanto possível, mas evitando perdas e continuar agitando por 45 minutos, (no caso de óleos extraídos em expeller) a partir do término da adição da lixívia. Transferir sem demora a um banho de água a 65° C e agitar a 70 ± 5 rpm. durante 10 minutos. A temperatura do óleo deve ser de 55° a 60° C. Ajustar a temperatura do banho de água, se necessário, dentro dos limites especificados, a fim de obter a temperatura mencionada para o óleo.

Parar o agitador e deixar decantar num banho de água a 65° C durante 1 hora. Resfriar, colocando todo o conjunto em um banho de água a 20°-24° C durante ao menos 1 hora e 30 minutos e preferivelmente durante toda a noite.

Pesar o copo de refinação e conteúdo, deduzindo o peso perdido pela evaporação da umidade.

Decantar o óleo refinado dentro de um copo de refinação tarado, deixando o óleo da bôrra drenar durante 30 minutos.

Este óleo é para ser usado para determinação do grau de refinação. Pesar tanto o óleo como os copos da bôrra e conteúdos. Fundir a bôrra pelo aquecimento do copo em banho de água à temperatura de $75^\circ \pm 2$ C durante 30 minutos sem agitar o sabão.

Decantar e pesar em separado. Adicionar este pêso ao do óleo primeiramente obtido e subtraí-lo do pêso da bôrra.

Repetir, se necessário, a re-fusão, resfriamento e decantação, até que o óleo recuperado da última re-fusão não pese mais que 2,5 gramas.”

Seguindo as especificações dos métodos da AOCS, usá-mos lixívias preparadas recentemente, completamente isentas de carbonato, rigorosamente tituladas e de graduação correspondente a 20 Bé, que, de acôrdo com o preceito do método servirá para refinar óleos com acidez até 10 graus comerciais. (*)

Calculamos a quantidade de solução de NaOH pelas equações adiante deduzidas.

a) Óleos com acidez superior a 5 %:

Seja n : acidez percentual em ácido oleico.

m : gramas de NaOH por cada 100 ml de solução alcalina.

Q : quantidade de lixívia em ml , por cada 100 g de óleo.

A quantidade S em gramas de NaOH para neutralização de uma acidez qualquer n % será:

$$S = \frac{40}{282} \times n \quad (1)$$

O volume a de lixívia, com m % de NaOH para a neutralização de n graus de acidez:

$$Q = \frac{40}{282} \times n \frac{100}{m} = 14,2 \times \frac{n}{m}$$

(*) Usámos o excesso de sôda igual a 0,20 e 0,25 conforme a acidez; aquecemos o óleo no início da experiência até 30° — 35°C conforme especificações para o óleo de côco.

Adotando o excesso de 0,25 teremos:

$$Q_f = 17,8 \times \frac{n}{m} \quad (2)$$

b) Óleos com acidez menor que 5 %:

Deduzindo a fórmula vista adotando porém o excesso de 0,20 teremos:

$$Q_f = 17,0 \times \frac{n}{m} \quad (3)$$

Com o objetivo de poupar tempo e dar maior segurança às operações calculamos os dois nomógrafos que estampamos a seguir:

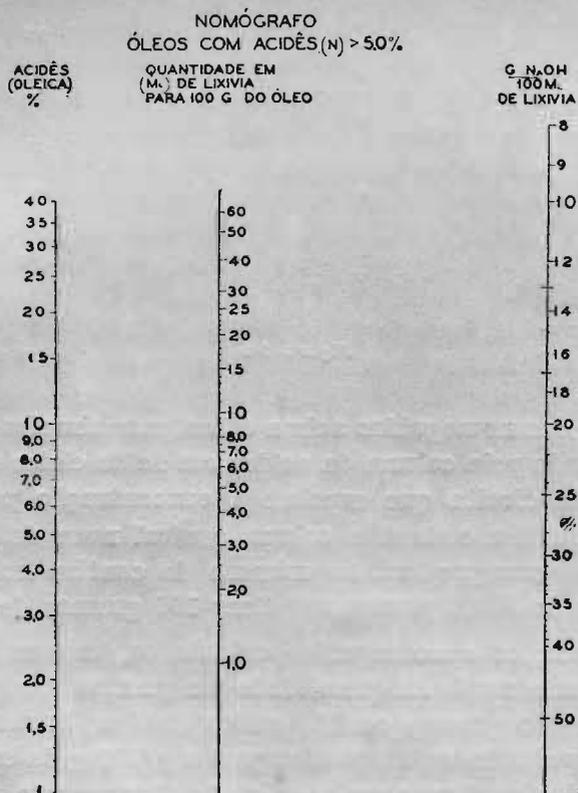


Figura 2-A

NOMOGRAFO
ÓLEOS COM ACIDÊS (N) < 5,0%

QUANTIDADE EM
(ML.) DE LIXIVIA
PARA 100 G DO ÓLEO.

G NaOH
100 ML
DE LIXIVIA

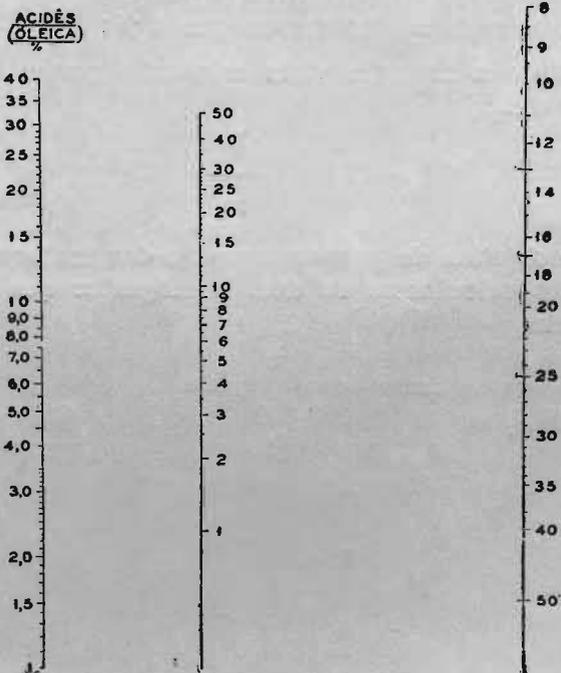


Figura 2-B

O uso dos nomográficos acima é bastante simples. Uma linha passando pela coluna da acidez em ácido oleico e ligando a coluna da direita que exprime a concentração percentual da soda cáustica cortará a coluna central num determinado ponto que corresponderá ao número de centímetros cúbicos da solução de álcali para neutralizar 100 gramas de óleo.

As equações e nomográficos calculados, servem também para a determinação da quantidade em gramas (ou quilos) de lixivia por 100 gramas ou 100 quilos de óleo, bastando para isso que o valor, *m* seja tomado igual a g/100 g da solução de soda cáustica conforme poder-se-ia lêr diretamente nas tabe-

las (Vêr Apêndice). No caso de se obter o valor por titulação direta, evitaremos levar em consideração a pureza do alcali.

Para melhor adaptação às nossas condições de trabalho e ao material de que dispunhamos, substituímos os copos de refinação por copos beaker graduados. A quantidade de óleo foi tomada igual a 200 g por não dispormos de copos com maior capacidade.

O óleo de babaçú utilizado foi obtido na Praça de Belém, sendo extraído em prensas expeller.

Os resultados analíticos encontram-se no quadro a seguir:

QUADRO VI

<i>Acidez %</i>	<i>Pêrda %</i>	<i>Pêos da bôrra %</i>
5,10	11,20	17,20
2,52	6,50	8,75
7,25	17,45	27,70
1,28	4,50	5,20
8,05	17,90	27,90
6,70	16,10	23,85
3,44	8,30	7,16
9,20	24,00	34,40
10,20	23,80	34,60
5,42	14,80	20,70
2,12	5,33	7,62

Segundo a praxe comercial calculámos a acidez em relação ao ácido oleico.

O estudo da associação entre acidez e pêrdas na neutralização, bem como a produção de bôrra, mostrou-nos tratar-se de uma regressão de caráter linear.

Para o primeiro caso (acidez x pêrdas na neutralização), obtivemos o coeficiente de correlação de 0,99 que demonstra o gráu de dependência existente. Êsse valor foi achado altamente significativo (*) para probabilidades de 1 %.

Para a linha de regressão respectiva, calculámos (71):

$$Y_a = 0,8 + 2,3 X \quad (4)$$

(*) Vêr página seguinte.

sendo Y_a , pêrdas por 100 quilos de óleo e X a acidez por cento em ácido oleico.

A figura 3 mostra-nos o traçado da equação (4) tendo como termo de comparação a equação $Y = 4,25 + 2,3 X$ que os norte-americanos encontraram para o óleo de algodão proveniente dos Estados do Sudeste dos EE. UU.

É interessante notar a coincidência dos coeficientes angulares que em ambos os casos é igual a 2,3. Esse valor significa que perderemos aproximadamente 2,3 unidades de pêso do óleo para cada gráu de acidez em ácido oleico que fôr neutralizado.

Em neutralização pelo sistema contínuo os resultados das pêrdas serão 2 a 3 % em média inferiores aos relatados, acentuando-se a economia das pêrdas com o aumento da acidez.

Conhecendo o pêso das bôrras provenientes da neutralização dos vários gráu de acidez, podemos também estudar a associação entre os pares de valôres. Obtivemos quasi perfeita regressão linear cujo coeficiente de correlação foi de 0,98 valor também altamente significativo (*) para equação de regressão:

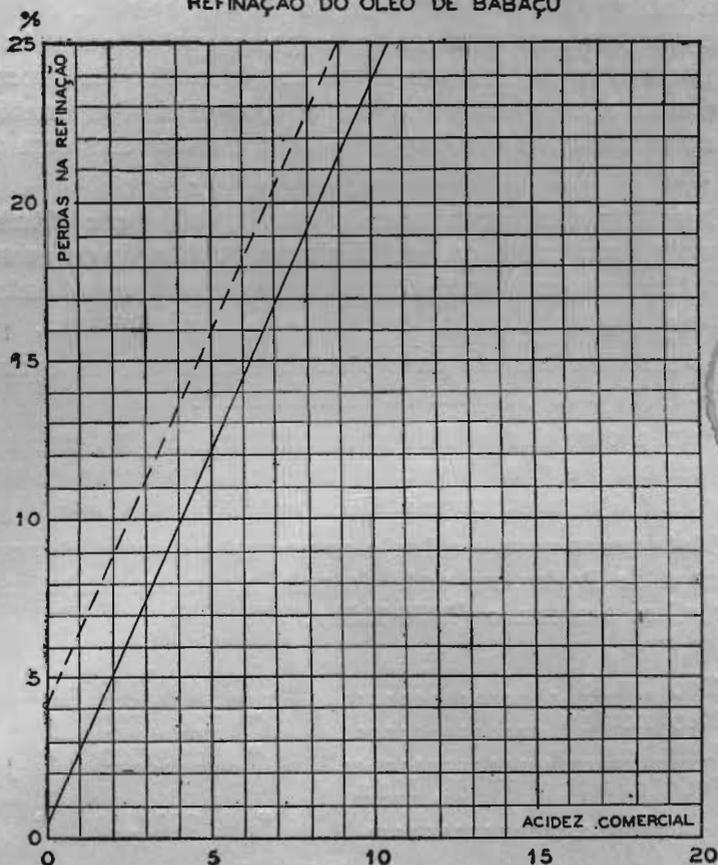
$$Y_b = 0,60 + 3,50 X \quad (5)$$

Sendo Y_b o pêso da bôrra e X a acidez do óleo expressa em ácido oleico.

(*) Cálculo feito segundo as tabelas para significância de r de Snedecor: Statistical Methods. Tábua 7.2.

Figura 3

REFINAÇÃO DO ÓLEO DE BABAÇÚ



Tendo-se obtido o pêso da bôrra, levando em consideração a densidade média dos sabões que oscila no entorno de 1,04 poder-se-á calcular a capacidade de depósitos, tanques, etc. onde se tenha que armazená-la ou mesmo, trabalhar com ela.

VII) ECONOMIA DA NEUTRALIZAÇÃO

Em todo o processo tecnológico, mui especialmente nas empresas particulares, cuja existência é função direta dos lucros, o técnico necessita de informes, os mais detalhados possível sôbre cada fase da industrialização.

Não nos propomos estudar pormenorizadamente a economia integral da neutralização do óleo de babaçú. Não pensamos em discriminar tôdas as despesas que a indústria terá de fazer, a fim de analisar o estado financeiro do processo. Tão sòmente, desejamos estudar a economia das matérias-primas, de fundamental importância e muitas vezes sem qualquer método racional de cálculo e contròle.

O estudo será grandemente simplificado se a título de ilustração, tivermos como auxiliar uma publicação do presente autor (72), na qual generalizou os conceitos que adiante serão especificados tão sòmente para o óleo de babaçú.

As relações básicas para o nosso estudo são as equações já vistas (4) e (5), ambas da forma linear.

Para o caso das pèrdas na neutralização (72) vimos que a é igual a 0,8 e m a 2,3 sendo que para a produção de bõrra, a igual a 0,6 bem como m a 3,5.

Adotaremos para o cálculo os preços seguintes, vigorantes na Praça de Belém, na data de publicação dos trabalhos do autor sòbre o assunto (1950-1951).

Óleo bruto	Cr\$ 800/100 quilos
Óleo neutro	" 1200/100 "
Bõrra anídra	" 200/100 "
Soda cáustica (98 %, Meia Lua)	" 250/100 "

1) Preço para o óleo refinado (neutralizado):

Segundo a equação vista (4) temos que um óleo com 10 % de acidez perderá 23,8 quilos/100 quilos que sejam neutralizados. Recuperaremos portanto 100-23,8 ou sejam 76,2 quilos ou em cruzeiros $76,2 \times 12,0$ perfazendo Cr\$ 914,40.

A equação relacionando o cálculo acima para outros gráus de acidez sendo linear poderá ser escrita:

$$Y_c = 1190,4 - 27,6 X \quad (6) (*)$$

(*) Usámos as mesmas referências empregadas no trabalho citado (72).

2) Preço para o óleo perdido na neutralização:
Segundo raciocínio idêntico ao caso anterior, acharemos:

$$Y_{e1} = (0,8 + 2,3 X) \times 8,00 \quad \text{ou então}$$

$$Y_{c1} = 6,4 + 18,4 X \quad (7)$$

3) Preço do hidroxido de sódio a utilizar para a neutralização:

Segundo a equação (VIII) do trabalho citado (72) teremos para um excesso médio de 0,22 (0,20 e 0,25) o seguinte:

$$Y_{c5} = \frac{0,142 \times 250}{100 \times 0,98} \times 1,22 X \quad \text{ou operando,}$$

$$Y_{c5} = 0,442 X \quad (8)$$

4) Preço do custo teórico da bôrra anídra:

Para calcular o preço do custo teórico da bôrra anídra, poderemos admiti-la como sendo formada pelo óleo perdido na neutralização acrescido do pêso da soda cáustica utilizada.

Não considerámos a água de hidratação da bôrra por vários motivos. Além de simplificar muito o tratamento matemático, temos que o teor em água varia com as condições da neutralização e do ambiente, tempo de armazenagem, e outros fatores.

Teremos então segundo a equação (IX) de (72):

$$Y_{c6} = 6,4 + 18,242 X \quad (9)$$

5) Preço de custo de fabricação da bôrra anídra.

Ainda do citado trabalho extraímos a equação (XI) para o pêso da bôrra anídra:

$$Y_p = 0,8 + (2,3 + 0,142 \times 1,22/0,98) X \quad \text{ou operando,}$$

$$Y_{p3} = 0,8 + 2,48 X \quad (10)$$

O preço de fabricação de cada quilo de bôrra anidra será

$$P = Y_{c0}/Y_{p3} = \frac{6,4 + 18,84 X}{0,8 + 2,48 X} \quad (11)$$

Torna-se fácil concluir que o preço de fabricação é sobremodo elevadíssimo.

Se na equação (11) fizermos X igual a 1 e após, X igual a 10 e 20, teremos para o preço/quilo de bôrra anidra:

Para X = 1	Cr\$ 7,70
Para X = 10	Cr\$ 7,61
Para X = 20	Cr\$ 7,60

Ora, positivamente os preços achados são proibitivos para seu comércio, uma vez que se torna anti-econômico vender um quilo de bôrra a 1,40 (30 % de água). Estudando o mesmo assunto no trabalho anteriormente citado, chegamos matematicamente à conclusão de ser grandemente anti-econômica a produção da bôrra.

Escrevíamos naquele trabalho (72) à página 15):

“Que significado terá o lucro *negativo* ?

Significará que é anti-econômica a produção da bôrra. O lucro *negativo* é uma prova matemática da necessidade de aproveitarmos a bôrra da neutralização dos óleos”.

Mais adiante, escrevíamos:

“É conveniente não esquecer que a produção da bôrra, encarada como operação industrial de per si, é anti-econômica, mas as operações da neutralização dos óleos são de elevado rendimento financeiro”.

A prova matemática com dados colhidos na indústria aí está ! O preço de fabricação por quilo de bôrra anidra sendo

de Cr\$ 7,64 em média ! E' portanto questão vital a instalação de uma saboaria anexa a qualquer refinaria.

6) Quantidade de água de hidratação da bôrra.

Convém salientarmos que a quantidade de água na bôrra poderá ser calculada com suficiente aproximação pela comparação das equações que deduzimos.

Comparando a equação (10) que nos dá os valores para o pêso da bôrra anídra, com a equação (5) encontrada nos experimentos da indústria ou segundo as normas industriais, vemos que o coeficiente angular da primeira é menor que o da segunda, mostrando-nos que esta dá valores maiores do que os fornecidos pela equação (10).

O fato acima é explicado notando-se que a equação (10) dá-nos valores para o pêso da bôrra anídra enquanto que a equação (5) dá-nos os mesmos valores para a bôrra tal qual é obtida na indústria. Fazendo-se pois a diferença entre as duas equações, obteremos uma outra que relacionará a quantidade de água total, incluindo a empregada na dissolução da NaOH bem como a resultante da própria reação de saponificação''.

$$Y_{pa} = 1,02 X - 0,2 \quad (12)$$

O valor negativo para o termo independente, não tem significação aparente pois deveria ser nulo: todavia, devido ao ínfimo valor pode ser considerado assim.

A equação ainda nos esclarece um fato: com o aumento da acidez há aumento da quantidade de água na bôrra, o que está de acôrdo com as indicações da prática industrial.

Tomando as equações (5), e (12) poderemos calcular a quantidade percentual da água de hidratação, pois se em (5) temos a quantidade (12) de água em 100 teremos:

$$\text{Água} = \frac{100(1,02 X - 0,2)}{0,6 + 3,50 X} \quad (12.1)$$

Com as equações já estabelecidas para o estudo da neutralização do óleo de babaçú fácil será calcularmos a parte econômica.

Vejamos algumas questões de importância fundamental.

I

Admitindo que não seja vendida a bôrra (caso teórico) qual a acidez máxima do óleo que nos permitirá neutralizá-lo sem haver prejuízo financeiro ?

Tomando a equação (XV) deduzida em nosso trabalho anterior (72) façamos as seguintes substituições:

- R: preço alcançado por 100 quilos neutro (Cr\$ 1.200,00)
- a: 0.8
- N: preço por 100 quilos de bôrra anídra (Cr\$ 200,00)
- K: preço de 100 quilos de óleo bruto (Cr\$ 800,00)
- m: 2.3
- n: excesso de soda (22 %)
- T: pureza da soda (98 %)
- C: preço de 100 quilos de soda (98 %) ou (Cr\$ 250,00).

temos a equação (XV)

$$X = \frac{R(100 - a) + aN - 100K}{m(R - N) + 0,142(1 + n)(C - N)}$$

T

então ficará, lembrando que não há valor para N;

$$X = \frac{1200 \times 99,2 - 800 \times 100}{2,3 \times 1200 + 0,142 \times 1,22} = 13,9$$

$\frac{\quad}{0,98} \times 250$

Temos assim a resposta ao problema proposto. A refinaria apenas poderá trabalhar com óleos cuja acidez não exceda de 13.9 gráus em ácido oleico. (Vêr figura 4, linhas GH X AF).

II

Admitamos que a bôrra seja vendida ou utilizada ao preço de Cr\$ 200,00 por cada 100 quilos. Teremos então:

$$X = \frac{1200 (100 - 0,8) + 0,8 \times 200 - 100 \times 800}{2,3 (1200 - 200) + 0,142 \times 1,22 \times 50/0,98} = 17,0$$

Logo, nêste caso poderemos refinar um óleo até com acidez de 17,0 a partir da qual, teremos prejuízo financeiro. (Vêr figura 4, linhas GI x AF).

III

Vejamos agora as conclusões supra, aplicadas ao caso do óleo de babaçú possuindo uma acidez de 5 % em ácido oleico.

Poderemos deduzir fâcilmente a equação do lucro para o caso em foco, sabendo qual o gasto financeiro com as matérias primas e o capital ganho pela colocação do óleo neutralizado e da bôrra.

Para o capital invertido na compra do óleo, teremos por 100 quilos.

$$Y_{e4} = 800,00$$

Para a soda cáustica gasta na neutralização, já vimos que:

$$Y_{e5} = 0,442 X$$

Então para neutralizarmos 100 quilos do óleo não levando em consideração o gasto para água poderemos ter:

$$Y_{pe} = 800,00 + 0,442 X \quad (13)$$

Para a equação do capital “ganho” poderemos raciocinar como segue.

Caso em que há venda da bôrra: Nêste caso é fácil verificar que a relação do “ganho” será expressa pela soma das equações (6) e (10) multiplicada por $N/100$.

$$Y_{cr} = 1190,4 - 27,6 X \quad (6)$$

$$Y_{cs} = Y_{ps} N/100 = 1,6 + 4,96 X \quad (6.1) \quad \text{então:}$$

$$Y_{gc} = 1192,0 - 22,64 X \quad (14)$$

Por definição o lucro final será representado pela diferença entre as equações do ganho (14) e a da perda (13), que poderá ser escrita:

$$Y_i = 392,0 - 23,08 X \quad (15)$$

A equação acima mostra-nos que o lucro diminue à proporção que aumenta a acidez do óleo a ser trabalhado.

Por seu intermédio, poderemos calcular o lucro que nos fornecerá a neutralização de um óleo de babaçú comercial com o teor de 5 % de ácido oléico. Para tanto, basta fazermos na equação (15) o valor X igual a 5 e teremos o lucro de Cr\$ 281,00 por cada 100 quilos de óleo neutralizado. O lucro por quilo será de Cr\$ 2,81, cálculos êsses válidos para o caso de se vender (ou utilizar) a bôrra ao preço de Cr\$ 2,00 por quilo.

Caso em que não há venda da bôrra: — Nêsse caso a equação (6.1) será nula por não haver valor para N e o ganho será representado efetivamente pela equação (16). Nosso lucro se reduzirá e será de (6) menos (13) ou então:

$$Y_{ib} = 390,4 - 27,16 X \quad (16)$$

Fazendo X igual a 5 obteremos para Y_{ib} o valor Cr\$ 254,60 ou sejam Cr\$ 2,55 por quilo de óleo neutralizado.

Vejam os mais alguns problemas de interêsse para a indústria e que podem ser resolvidos com auxílio das equações acima.

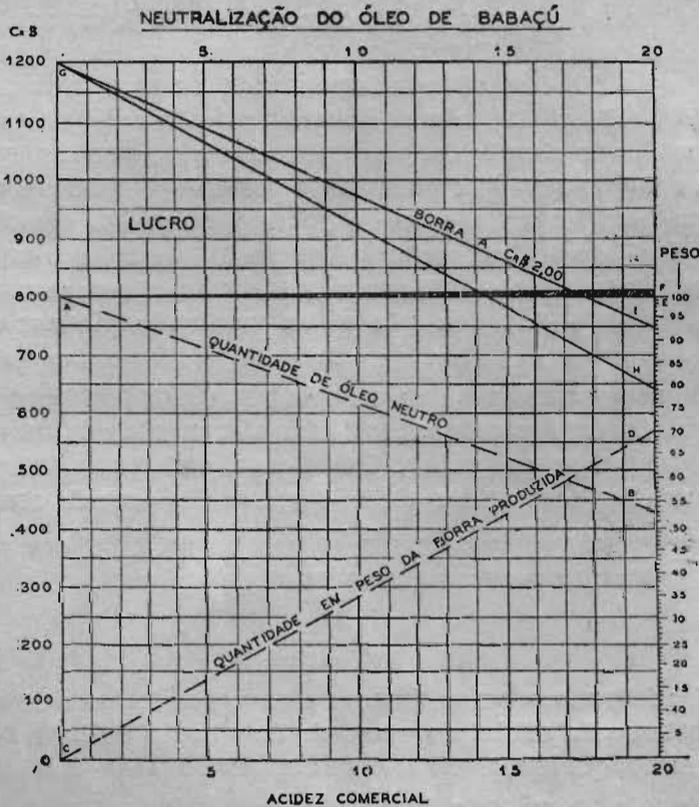
IV

No caso de se necessitar de um lucro de Cr\$ 2,00 por quilo incluindo tôdas as despêsas a efetuar numa refinaria, até que acidez poderemos trabalhar ?

A solução é obtida em (16) Y_{lb} igual a 200,00 então acha-se para X valor igual a 7 unidades de acidez em ácido oleico, caso em que não se venda a bôrra.

Para a resolução imediata de todos os cálculos efetuados, imaginamos o gráfico representado pela figura 4, abaixo:

Figura 4



Idêntico gráfico pode ser visto na página 23 da publicação do autor (72).

Para seu cálculo, adotamos os valores transcritos na página 258 deste trabalho. Na prática industrial, os dados das perdas pela neutralização de óleos com acidez diferentes, poderão, com a melhor aproximação possível, ser utilizados no cálculo.

No gráfico acima, os valores de Y em pêso, deverão ser lidos na ordenada da direita enquanto que os valores em cruzeiros, serão lidos na da esquerda.

A equação (6) é representada pela linha GH; a quantidade de óleo neutralizado obtido que pode ser encontrada pela diferença entre 100 e os valores da equação (4) representada pela linha AB; lendo-se, na ordenada da direita, a linha CD representa a equação (5) com referência à ordenada da direita; a equação (7) não se acha representada no gráfico e a equação (8) é representada pela área em negrito; as equações (9), (10) e (11) não se acham representadas no gráfico por questão de simplicidade do mesmo; assim também sucede com a equação (12) que no entanto poderá ser facilmente adicionada pelo leitor; a equação para o preço do óleo bruto (equação V do trabalho citado) que é $Y_{c3} = 800,00$, está representada pela linha AE que somada com a que exprime o preço da soda cáustica usada na neutralização nos dá a linha AF.

O lucro para o caso da venda da bôrra a Cr\$ 2,00 por quilo nos será dado pelas ordenadas (lidas à esquerda) da “zona de lucro” marcadas no gráfico. Nêste caso, poderemos trabalhar com um óleo com acidez até 17,0 gráus. No caso do contrôle industrial, deveremos usar um gráfico de, ao menos, 80 x 100 cm para aumentar a exatidão e precisão do método.

V

Um fato sempre nos chamou a atenção: trata-se do modo de tabelamento oficial do preço do óleo bruto de babaçú (ou outro óleo), qualquer que seja sua origem.

De fato, admitindo igualdade de eficiência na operação de neutralização de um óleo com acidez de 2 % e outro com acidez igual 8 %, é claro, evidente e lógico que gastaremos

maior capital para refinar (quantidades iguais) o último que o primeiro citado. Maior capital, quer seja em relação ao material químico (soda cáustica, água, etc.) quer em relação ao desgaste da maquinária, operação e manutenção da mesma, mão de obra.

Ora, como é possível vender o óleo neutro (chamamos neutro ao óleo que se enquadre dentro das normas oficiais para o óleo refinado) cuja acidez é controlada, a preços iguais, se gastamos mais para refinar o de maior acidez ?

É claro que esse problema não surge a miúdo porque a própria fábrica que prensa o óleo em geral refina-o. Mas, no caso de ser instalada uma refinaria por particulares, ou pelo próprio governo, por exemplo, no caso do óleo de babaçú do Maranhão, como esse problema será resolvido ?

Sugerimos a resolução da questão acima, da seguinte maneira: compraremos a menor preço, o óleo mais ácido. Mas, como calcular a queda dos preços do óleo bruto em relação ao aumento da acidez do mesmo ?

Para o óleo de babaçú, mediante o estudo dos dados anteriormente obtidos e das considerações que faremos, vamos apresentar uma sugestão de como se poderá estabelecer o limite máximo de acidez do óleo bruto, e a queda de preços do mesmo, a partir daquele grau de acidez.

Admitamos que o capital de Cr\$ 5.000.000,00 seja gasto na compra e instalação de uma aparelhagem para refinaria do óleo, capital esse já incluindo juros/capital e devendo ser amortizado em 20 anos.

Teremos por mês a amortização de Cr\$ 20.833,00.

A título de ilustração admitamos a produção de 10 toneladas diárias do óleo neutro ou sejam 200 toneladas por mês, tomando como base o mês de 20 dias de trabalho operacional.

Para gastos com mão de obra e serviço de oficinas, secretaria e serviços gerais, deveremos amortizar mensalmente a quantia de Cr\$ 90.000,00 num cálculo estimativo.

Como trabalharemos em média 200 toneladas de óleo admitindo que o mesmo seja comprado ao preço de Cr\$ 800,00/100 quilos; pergunta-se qual a acidez máxima com que



poderemos adquiri-lo a fim de não dar prejuízo, supondo-se que seu preço quando neutralizado é de Cr\$ 12,00/quilo ? Taxa-se a bôrra ao preço de Cr\$ 2,00/quilo ?

O problema será resolvido da seguinte maneira. Como teremos de amortisar o capital de Cr\$ 90.000,00 mais Cr\$ 20.833,00 com 200 toneladas de óleo, então cada 100 quilos deverão amortisar Cr\$ 55,42.

Tomando-se a equação (15) e fazendo-se Y_1 igual a 55,41 acharemos para X o valor 14,6 que é o valor máximo da acidez em ácido oleico além do qual teremos prejuízo em toda neutralização que fôr realizada obedecendo aos critérios expostos.

Com tal acidez (14,6) obteremos cêrca de 64,2 % de óleo neutro (4) ou então sôbre as 200 toneladas produziremos 122.4 toneladas métricas de óleo neutro.

A produção de bôrra será de 106,6 toneladas que serão colocadas ao preço de Cr\$ 2,00 por quilo.

O sabão final obtido pelo tratamento dessa bôrra será aproximadamente de 133-134 toneladas com carga de 20 %.

Se não houver cômputo para o preço da bôrra, apenas poderemos nos ocupar da refinação de óleos de babaçú possuindo acidez máxima de 12,3 graus (16).

Todos os cálculos acima foram feitos sem o lucro comercial da empresa. Concluindo, teremos para solução do nosso problema:

“Admitindo os preços do exemplo e uma fábrica com a capacidade de trabalho mencionada, todo o qualquer óleo cuja acidez for maior do que 12,3 % em ácido oleico, deve ter uma diminuição no preço para o óleo bruto a fim de ser mantido o mesmo nível de lucro”.

Admitamos agora o lucro de Cr\$ 250,00 pelo trabalho industrial de 100 quilos de óleo; nêsse caso teremos sôbre os Cr\$ 55,42 das amortizações a considerar também os Cr\$ 250,00.

No caso geral de uma refinaria, haverá aproveitamento da bôrra para produção de sabão ou ácidos graxos: não ha-

verá pròpriamente venda da bõrra, tornando-se precário levar em consideração qualquer preço para a mesma ainda que fictício.

Então, para o caso acima teremos, pela equação (16):

$$X = \frac{390,4 - 305,41}{27,16} = 3,12$$

Estamos agora diante de um caso comuníssimo na indústria. A partir de 3,12 grãos de acidez, todo o óleo adquirido para ser neutralizado, deverá sofrer um decréscimo no valor do preço de uma quantidade igual ao coeficiente angular da equação do lucro (equação 16).

Um óleo com a acidez de 5 % deverá custar:

$P = (8,00 - (5 - 3,12) 0,272) - 0,442 \times 5/100 = 7,47$ (7,465) uma vez que teremos de diminuir a quantidade em cruzeiros gasta com a lixívia para a refinação.

Chamando X a acidez do óleo bruto e X_1 a acidez máxima a partir da qual haverá decréscimo no preço do óleo, poderemos achar a seguinte equação:

$$P = 800 - 27,64 X + 27,16 X_1 \quad (17)$$

De fato, o valor achado igual a 7,47 por quilo, equivale a Cr\$ 747,00 por 100 quilos que subtraídos da equação do ganho (6) para X igual a 5 grãos, nos dará 305,60 praticamente igual a quantia que deveremos lucrar para cobrir os Cr\$ 55,42 das amortisações e os Cr\$ 250,00 pelo trabalho industrial.

A refinaria pagaria assim somente Cr\$ 7,47 por quilo e não os Cr\$ 8,00 do preço inicial.

É evidente que a queda de preços, tal como sugerimos, oscilará com diversos fatores intrínsecos à fábrica, como sua capacidade de trabalho, eficiência média da refinação, custo da mão de obra, entre outros fatores. As fábricas de maior eficiência e capacidade poderiam enfrentar a situação em melhores condições, e assim deve ser. Haveria grande concorrência no sentido de melhorar a técnica, com o objetivo de

poder refinar óleos com mais elevada acidez, o que resultaria em benefício de todos.

Para contrôlo do govêrno, muito auxiliaria o estudo estatístico das refinarias existentes, podendo mesmo ser estabelecido um critério mais geral para a queda dos preços, baseado na eficiência e capacidade média dentre as usinas refinadoras existentes na região.

O presente estudo foi idealizado principalmente para servir de base aos estudos econômicos das refinarias que porventura se instalarem no País, para trabalhar com o óleo de babaçú.

Todavia, as conclusões já citadas podem se aplicar aos cálculos de refinarias já instaladas, em anexo às fábricas de prensagem, bastando que, para isso o preço do óleo bruto seja tomado igual ao proveniente da prensagem ou seja, ao preço de custo.

Estudos semelhantes poderão ser feitos, tomando por base a publicação do autor (72) para todos os óleos de importância econômica para o País. O óleo de algodão, de mamona, oiticica, amendoim, etc., podem sofrer tratamento idêntico ao aqui estabelecido para o de babaçú, dando como resultado mais perfeito e seguro contrôlo da parte econômica da refinação dos mesmos.

VIII) RESUMOS E CONCLUSÕES

Nêste breve trabalho o autor salientou os fatôres que são responsáveis pela auto-oxidação e pela produção da acidez livre dos óleos vegetais de um modo geral. Descreveu sucintamente os principais métodos de neutralização e com maiores detalhes o sistema atualmente mais usado para o óleo de babaçú, que teve oportunidade de observar durante viagens feitas ao nordeste e sul do país.

Descreveu algumas características do côco babaçú (*Orbignyia martiana* (Mart., Barb. Rod.) bem como o contrôlo da refinação do seu óleo. Em seguida, mediante estudos já realizados pelo autor (71, 72), estabeleceu um sistema de equações gerais para a análise econômica das matérias primas durante a neutralização do mencionado óleo.

Foram analisados e explanados os principais problemas que poderão aparecer na indústria, sendo calculados e reproduzidos gráficos para facilitar o controle tecnológico por parte do técnico.

Por fim, após a análise dos resultados obtidos, o autor sugere a possibilidade de se estabelecer um preço máximo para o óleo de babaçú bruto, de acordo com determinadas taxas a amortizar e despesas características das refinarias de óleos, desde que acha sem fundamento teórico-prático a existência de um preço único para o óleo bruto *qualquer que seja a acidez do mesmo*.

Após, discute as medidas que poderiam solucionar o caso.

IX) SUMMARY

In the course of this paper the author pointed out the main factors responsible for the acidification of the crude vegetable oils.

The chief industrial methods for refining process of the vegetable oils (neutralization) were described and batch refining process of the babaçú oil (*Osbigya martiana* (Mart.) Barb. Rodr. which the author observed in Northern and Southern of Brazil was discussed.

Some characteristics of the Pará babaçú nuts were described, and compared with similar characteristics of nuts from the State of Maranhão.

An abridged system of equations studying the economic aspect of the neutralization operations of Babaçú oil was designated and calculated.

In the present case, several problems related to the economic analysis of the raw material were studied and discussed.

The author pointed out that a fixed price for buying the crude oil is inconvenient at present, and proposes a new system for the commercial trade.

All the calculations involved by the new system are easily performed with the help of those equations already deduced (See 71, 72).

RÉSUMÉ

L'auteur a étudié et mis en relief les facteurs de l'auto-oxydation et de la production des acides libres des huiles végétales en général. Il décrit d'une manière succincte les principales méthodes de neutralisation et, avec plus de détails, le procédé actuellement le plus souvent utilisé dans le cas de l'huile de "babaçu". L'auteur a eu l'occasion de réunir diverses observations au cours des voyages qu'il a effectués dans les régions du nord-est et du sud du Brésil.

Il décrit quelques caractéristiques du fruit du palmier "babaçu" du Pará [*Orbignya martiana* (Mart.) Barb. Rodr.] ainsi que le contrôle du raffinage de son huile.

Se basant sur les résultats de certaines études antérieures (71) (72), l'auteur établit un système d'équations générales pour l'analyse économique des matières premières au cours de la neutralisation de l'huile de "babaçu".

Les principaux problèmes surgissant au cours des opérations industrielles ont été analysés et expliqués; des graphiques facilitent le contrôle technologique que doit effectuer le technicien.

Enfin, à la suite de l'analyse des résultats obtenus, l'auteur suggère la possibilité d'établir un prix maximum pour l'huile de "babaçu" brute, en tenant compte de certaines taxes déterminées à amortir et des dépenses caractéristiques de l'activité des raffineries d'huiles. L'auteur, en effet, considère l'existence d'une prix unique pour l'huile brute, *quel que soit le degré d'acidité de celle-ci*, comme dépourvue de fondement théorico-pratique.

L'auteur discute les mesures qu'il y aurait lieu de prendre en vue de résoudre la question.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — BAUGHMAN, W. F. & JAMIESON, G. S. — *Keeping quality of crude cottonseed oil*; J. Oil and Fat Ind. 3, 347-55 (1926).
- 2 — HILDITCH, T. P. — *The industrial chemistry of the Fats and Waxes*, pg. 236, 3.^a ed. (1949).
- 3 — SMITH, L. — *The Kinetics of Soap-making*, J. Soc. Chem Ind. 51, 337 T (1932).

- 4 — OLCOTT, H. S. & MATTILL, H. A. — *Constituents of Fats and Oils Affecting the Development of Rancidity*, Chem. Rev. 29, 257 (1941).
- 5 — SMITH, L. I. — *The chemistry of Vitamin E*, Chem. Rev. 27, 287 (1940).
- 6 — OLCOTT, H. S. & EMERSON, O. H. — *Antioxidants and autoxidation of Fats. IX. The antioxidants Properties of Tocopherols*. J. Am. Chem. Soc. 59, 1008 (1937).
- 7 — GOLUMBIC, C. — *Antioxidants and the autoxidation of Fats. XIV. The isolation of new antioxidants from Vegetable Fats*. J. Am. Chem. Soc. 64, 2337-2340 (1942).
- 8 — HOLMES, H. N. & CORBET, R. E. & HARTZLER, E. R. — *Lecithin and Hydroquinone as Antioxidants for Vitamin A*, Ind. Eng. Chem. 28, 133 (1936).
- 9 — HILDITCH, T. P. & PAUL, S. — *Studies on the Nature of Anti-oxygens presents in Natural Fats. IV*. J. Soc. Chem. Ind. 58, 21 (1939).
- 10 — HOAGLAND, R. & SNIDER, G. G. — *Digestibility of certain Higher saturated Fatty Acids and of Triglycerides*. J. Nutrition, 26, 219 (1943).
- 11 — OZAKI, J. — *Über den relativen Nährwert der Fette. II*. Biochem. Z. 189, 233 (1927).
- 12 — LANGWORTHY, C. F. — *The Digestibility of Fats*. Ind. Eng. Chem. 15, 276 (1923).
- 13 — BANKS, A. & HILDITCH, T. P. — *Studies on the Nature of Anti-oxygens in Natural Fats. II. Some Further observations on the removal of Anti-oxygens from Olive and Linseed Oils*. J. Soc. Chem. Ind. 51, 411 (1932).
- 14 — GREEN, T. P. & HILDITCH, T. P. — *Studies on the Nature of Anti-oxygens present in Natural Fats. III. The occurrence of Anti-oxygenic compounds in Extracted Soya-bean oil cake*. J. Soc. Chem. Ind. 56, 231 (1937).
- 15 — NAKAMURA, M. & TANAKA, Y. — *Antioxidants of fats and oils. I. Anti-oxygens powers of α , b-naphtols*. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 33, 107 (1930).
- 16 — DE CONNO, GOFFREDI & DRAGONI, C. — *Concerning the Stabilization of Oils*. Ann. Chim. 15, 475 (1925).
- 17 — GREENBANK & HOLM — *Measurement of susceptibility of fats to autoxidation*. Ind. Eng. Chem. 17, 625 (1925).
- 18 — GREENBANK & HOLM & DEYSHER — *Susceptibility of fats to autoxidation*. Ind. Eng. Chem. 19, 156 (1927).
- 19 — MATTILL, H. A. — *Antioxidants and the autoxidation of fats*. J. Bio. Chem. 90, 141 (1931).



- 20 — HILDITCH, T. P. & SLEIGHTOLME — *Studies on the Nature of anti-oxygen present in Natural Fats. I. Separation of fatty derivatives from anti-oxygen by distillation.* J. Soc. Chem. Ind. 51, 39 (1932).
- 21 — LEA, C. H. — *Antioxidants and the preservation of edible fats.* J. Soc. Chem. Ind. 55, 292 T (1935).
- 22 — OLCOTT, H. S. & MATTIL, H. A. — *Antioxidants and the autoxidations of fats.* J. Am. Chem. Soc. 58, 1627 (1936).
- 23 — LEA, C. H. — *Rancidity in Edible Fats*, 48 Ed. (1939).
- 24 — MATTIL, H. A. *The mechanism of autoxidation of fats.* Oil & Soap, 18, 73 (1941).
- 25 — OLCOTT, H. S. — *Antioxidants for Edible Fats and Oils.* Ibid. 18, 77 (1941).
- 26 — VIBRANS, F. C. — *Methods of measuring the rate and extent of oxidation of Fats.* Ibid. 18, 109 (1941).
- 27 — KASS, J. P. & BURR, G. O. — *Pseudo-oleostearic Acid.* J. Am. Chem. Soc. 61, 3292 (1939).
- 28 — COLOM, V. — *Aceites y Grasas*, 277, Ed. 1945.
- 29 — LEA, C. H. — *Rancidity in Edible Fats.* 48, Ed. 1939.
- 30 — BAILEY, A. E. — *Industrial Oil and Fat Products.* 91. Ed. 1945.
- 31 — FARMER e outros — *Oxidation breakdown of Rubber.* Rubber Chem. Tech. 19, BFG (1946) — *Course of autoxidation reactions in polysoprenes and allied compounds. IV. The isolation and constitution of photochemically formed oleate peroxide. V. Observations on fish-oil acids.* J. Chem. Soc. 119-122 (1943).
- 32 — BEVIS, J. F. — *The Deterioration of Edible Fats.* J. Soc. Chem. Ind. 42, 417 T (1923).
- 33 — TSCHERICH, A. — *Über Autoxidation der Fetten, Harzen, Terpenen und Gerbstoffen.* Chem. Umschau. 32, 29 (1925).
- 34 — DAVIES, W. K. — *Causes of deterioration of fats and oils.* Oil & Fat Ind. 7, 427 (1930).
- 35 — ELLIS, G. W. — *Autoxidation of the fatty acids. I. The oxygen uptake of elaidic, oleic and stearic acid.* Biochem. J. 26, 791 (1932).
- 36 — MILAS, N. A. — *Autoxidation*, Chem. Rev. 10, 295 (1932).
- 37 — FRENCH & OLCOTT & MATTIL — *Antioxidants in rancidity.* Ind. Eng. Chem. 27, 724 (1935).
- 38 — BLOOR, W. R. — *Biochemistry of Fatty Acids*, Reinhold Pub. Co. 1943.
- 39 — BULL, H. B. — *The Biochemistry of lipids.* John Willey (1937).
- 40 — DEAN, H. K. — *Utilisation of Fats.* Chem. Pub. Co. (1938).

- 41 — VIVEIROS, J. F. — *O Babaçú nos Estados do Maranhão e Piauí*. S.I.A. do M. Agricultura, pg. 9 (1944).
- 42 — HEIDUSCHKA, A. & AUGUSTIN, R. — *Babassu Fat*. J. prakt. chem. 126, 53 (1930).
- 43 — Decreto-lei n.º 21.893 de 4-10-1946. Cap. X.
- 44 — PEREIRA PINTO, G. — *Contribuição ao Estudo Químico do sêbo de ucuúba*, Bol. Técn. n.º 23 do I.A.N., pgs. 49-53 (Março de 1951).
- 45 — LUDE, R. — *The Brazilian babassu palm and the babassu-kernel oil*. Fettchem. Umschau. 41, 51 (1934).
- 46 — BOMER, A. & HUTTIG, H. — *Glycerides of Fats*. XV. *Glycerides of babassu fat*. Unters. Lebensm. 75, 1 (1938).
- 47 — BRAY & ELLIOT — *Some new oil seeds derived from American Palms*, Analyst, 41, 298 (1916).
- 48 — TEIXEIRA DA FONSECA — *O babassu*. Ministério da Agricultura, Rio (1924-5).
- 49 — LEE, A. P. — *The Brazilian Babassu*. Oil and Fat. Ind. 7, 91 (1930).
- 50 — HAUSMAN, M. J. — *Babassu Oil, Soap*, 12, 28 (1936).
- 51 — *Fats, Oils and Oil-bearing Materials in the United States*. Washington, 1942.
- 52 — *Vegetable Oil Mission to Brazil (U.S.) Report*, Washington, (1942).
- 53 — BAILEY, A. E. — *Industrial Oil and Fat Products*, pg. 501 (1945).
- 54 — CLAYTON, B. — U.S. Patentes 2.219,088 (Oct. 1940) — 2,249,700 (July 15, 1941) — Reissue 21,992 (Jan. 1942) — 2,412,251 (Dec. 10, 1946).
- 55 — MATTIKOW, M. — *New method of refining oils with non-saponifying alkalies. The Clayton process*. Oil and Soap, 19, 83-7 (1942).
- 56 — GANUCHEAU, J. J. & D'AQUIN, E. L. — *Water washing of crude cottonseed oil*. Oil & Soap: 10, 49 (1942).
- 57 — American Oil Chemist's Society — *Official and Tentative Methods*.
- 58 — BAILEY, A. E. & FENGE, R. O. & BICKFORD, J. G. — *Grading of crude vegetable oils by means of refining tests. A review* Oil & Soap. 19, 97 (1942).
- 59 — FASH, R. H. — *A Study of the Caustic Refining of Vegetable Oils*. J. Am. Oil Chem. Society, XXIV, n.º 2.397 (1947).
- 60 — COLOM, V. — *Aceties y Grasas*. Ed. 1945.
- 61 — HEFTER & SCHÖNFELD — *Fette und Fettproduktem VII*, 2.ª Ed.
- 62 — HEFTER & SCHÖNFELD — *Neuere Verfahren zur Raffination von Oelen und Fetten*, pgs. 14-21 (1931).

- 63 — CLUFF, C. B. — *Refining methods for crude cottonseed oil*. Oil & Fat Ind. 3, 376 (1926).
- 64 — SEESTROM, H. E. & HUGHES, J. P. — *Edible Oils*. Ind. Eng. Chem. 42, 1266 (1950).
- 65 — ANDES, L. E. — *Vegetable Fats and Oils*, Scott Greenwood, London.
- 66 — Folheto R-13 de Máquinas PIRATININGA S.A., São Paulo.
- 67 — DE LAVAL — *Continuous Refining of Vegetable Fatty Oils*, n.º 18155.
- 68 — DE LAVAL — *Centrifugal Separators for Vegetable & Fatty Oil Processing*, 228.
- 69 — GARRIGUE — *Vegetable oil Equipment*.
- 70 — JAMIESON, G. S. — *Vegetable Fats and Oils*, 393, Ed. (1932).
- 71 — PEREIRA PINTO, G. — *Perdas na neutralização do óleo de baçaú*. Bol. Técn. I.A.N. n.º 22 (1950).
- 72 — PEREIRA PINTO, G. — *Neutralização dos óleos vegetais (Estudo matemático da economia)*. Bol. Técn. do I.A.N. n.º 21, 4 (1950, Outubro).
- 73 — PIRES, J. MURÇA — *Algumas palmeiras oleaginosas*. Norte Agrônômico, Belém, 1953, vol. I, n.º 1.

APÊNDICE

TABELA 1

Concentração de lixívias de soda cáustica a 15°C

<i>Péso específico</i>	<i>Graus Bé</i>	<i>Grs de soda p/100g sol.</i>	<i>Grs de soda p/100ml sol.</i>
1,029	4	2,71	2,79
1,045	6	14,00	4,18
1,060	8	5,29	5,61
1,075	10	6,55	7,04
1,091	12	8,00	8,73
1,108	14	9,42	10,42
1,125	16	10,97	12,32
1,142	18	12,64	14,42
1,162	20	14,37	16,69
1,180	22	15,91	18,79
1,200	24	17,67	21,20
1,220	26	19,58	23,85
1,241	28	21,62	26,86
1,263	30	23,67	29,88
1,285	32	25,80	33,14
1,308	34	27,80	36,30
1,332	36	29,93	39,86
1,357	38	32,47	44,00
1,383	40	34,96	48,40

TABELA 2

Concentração de soluções de cloreto de sódio a 20°C

<i>Peso específico</i>	<i>Graus</i> <i>Bé</i>	<i>Grs de NaCl</i> <i>p/100g sol.</i>	<i>p/100ml sol.</i> <i>Grs de NaCl</i>
1,0067	1	1,2	1,21
1,0139	2	2,2	2,23
1,0282	4	4,2	4,32
1,0428	6	6,2	6,46
1,0574	8	8,3	8,78
1,0739	10	10,4	11,17
1,0899	12	12,6	13,73
1,1068	14	14,8	16,38
1,1162	15	16,0	17,86