

BOLETIM TÉCNICO
— DO —
INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

No. 23

Março de 1951

Contribuição ao Estudo Químico do
Sêbo de Ucuúba

POR

GERSON PEREIRA PINTO

(Secção de Química do I.A.N.)

O Óleo de Patauá

POR

GERSON PEREIRA PINTO

(Secção de Química do I.A.N.)

BOLETIM TÉCNICO
— DO —
INSTITUTO AGRONÔMICO DO NORTE

No. 23

Março de 1951

**Contribuição ao Estudo Químico do
Sêbo de Ucuúba**

POR

GERSON PEREIRA PINTO

(Secção de Química do I.A.N.)

O Óleo de Patauá

POR

GERSON PEREIRA PINTO

(Secção de Química do I.A.N.)

BELÉM — PARÁ — BRASIL

Contribuição ao estudo químico do sêbo de Ucuúba

	PÁGS.
<i>Parte I</i>	
Introdução: apresentação do trabalho	7
Matéria prima estudada: classificação botânica	8
<i>Parte II</i>	
Descrição do vegetal	11
Distribuição geográfica	12
Notas sobre a produção	13
<i>Parte III</i>	
Extração por prensagem	15
Operações preliminares	17
Pré-aquecimento e prensagem	19
Extração por solventes (eficiência)	24
<i>Parte IV</i>	
Determinações de ordem físico-química	31
Considerações	34
<i>Parte V</i>	
Composição dos ácidos graxos	36
Estudo dos ácidos não saturados	39
Estudo dos ácidos saturados	42
Composição do material graxo	46

Parte VI

PÁGS.

Κοινωνικά Τεχνολόγικος:

Καθήκοντα	49
Υποχρεώσεις	53
Αξιότιμο	58
Υπόμνημα	60

Parte VII

Κοινωνία em português e inglês	61
Αποδοχόμενα	63
Προβλεπόμενα	63

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO QUÍMICO
DO SÉBO DE UCUÚBA**

POR

GERSON PEREIRA PINTO

(Secção de Química do I.A.N.)

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO QUÍMICO DO SÊBO DE UCUÚBA

PARTE I

INTRODUÇÃO — Dentre as oleaginosas encontradas no Vale Amazônico, ocupa lugar de relêvo a que produz o sêbo de ucuúba, nome comercial dado à gordura proveniente de árvores do gênero *Virola*, família das Miristicáceas. Para salientarmos seu destacado valor comercial, é suficiente atentar para um quadro qualquer de produção e exportação de óleos da Amazônia.

Sua colocação imediata nos mercados é, sem dúvida, um fator indicativo da procura dessa matéria prima pelas indústrias.

Tanto o sul do País, como os Estados Unidos, compram-nos grandes partidas de ucuúba, para abastecimento de seus estabelecimentos fabrís.

Sôbre sua produção industrial, seu beneficiamento, aplicação e derivados técnicos, quasi nada se há realizado.

Sofrendo beneficiamento adequado, o material em questão poderá ser utilizado como matéria prima adjunta, na confecção de manteigas vegetais, em conjunto com outros óleos apropriados. Neste setor, muito têm prejudicado sua importância a presença de impurezas e a falta de um eficiente processo de beneficiamento.

E' possível extrair seu componente glicerídico principal, a *trimiristina*, que possui aplicação na indústria da confeitaria, sabões para barbear e de toilette em geral. A trimiris-

tina tem preço elevadíssimo, visto que são raras, na natureza, as matérias primas donde se podem produzir economicamente os triglicéridos simples.

Foi, portanto, a um tal produto, que dedicámos as experiências relatadas a seguir.

Nossas análises do material em foco não são as primeiras, como o próprio leitor poderá verificar: trabalhos devidos a MEARA, VAN LOON e outros, encontram-se em revistas e livros técnicos especializados. Todavia, não há exagêro em afirmar que, na maioria dos casos, os estudos feitos no estrangeiro foram executados com material deteriorado, muitas vezes imprestável (tôdas as análises demonstram acidez livre avultada) quando não acontecia o caso de ser desconhecida a própria identificação botânica exata.

Tivemos a felicidade de trabalhar com matéria prima cuja identificação botânica é indiscutível; operámos com o sêbo de ucuúba desde sua prensagem, utilizando material bem conservado e com baixa acidez.

Obtivemos dados de indiscutível valor para a obtenção industrial do sêbo em estudo, quer utilizando o atual sistema de prensas ou o de solventes.

Determinámos os caracteres físico-químicos e a separação (mediante destilação fracionada e brometação) dos ácidos graxos constituintes.

Por último, são relatadas experiências sôbre a obtenção dos derivados dessa matéria graxa, tais como sabões (características e rendimentos), velas e observações sôbre a manufatura do ácido mirístico e trimiristina.

MATÉRIA PRIMA ESTUDADA — O material, por nós estudado, foi coletado no município de Cametá, baixo Amazonas, onde a ucuúba prolifera abundantemente. Recebemos amostras das sementes oleaginosas, acompanhadas do material necessário à identificação botânica: folhas, flores e frutos, colhidos no Sítio Prainha (Ilha Conceição, Município de Cametá) e Sítio Santa Terezinha (mesma localidade).

Após cuidadoso exame do material, gentilmente feito pelo Dr. Felisberto C. Camargo, foi constatado ser proveniente de árvores pertencentes à família botânica das Miristicáceas: *Viola surinamensis* Warb.

ADOLFO DUCKE (1), profundo estudioso da flora amazônica, publicou interessante estudo sôbre a parte botânica das Miristicáceas (gen. *Viola*) do Vale Amazônico. Cita a existência de mais de 20 espécies diferentes, sendo as principais, pela grande dispersão, a *Viola surinamensis* (Rol.) Warb.; *Viola sebifera* Aubl., *Viola cuspidata* (Benth.) Warb. e *Viola elongata* (Benth.) Warb.

Entre as falsas ucuúbas (*Iryantheras*), aquele botânico menciona cêrca de 17 espécies diversas. Se não tôdas, pelo menos a maioria das *Violas* e *Iryantheras* são oleaginosas.

LE COINTE (2) refere-se apenas às quatro espécies seguintes: Ucuúba Branca (*Viola surinamensis* Warb.), Ucuúba Vermelha (*V. sebifera* Aubl.), Bicuiba cheirosa (*V. Theiodora* Spruce) (*) e Ucuúba da Mata (*V. venosa*...). Sôbre as falsas ucuúbas (“ucuúbarana” em língua geral), êsse mesmo autor refere-se à existência de três espécies diferentes de *Iryantheras* e da *Osteophloeum platyspermum* (A. DC) Warb., florescendo no Rio Solimões, Manáus, Breves e Belém: tôdas produzindo material gorduroso, semelhante ao verdadeiro.

Nos países limítrofes e no estrangeiro, existem Miristicáceas que produzem material gorduroso de primeira ordem (vg. *Myristica fragrans*) (*M. officinalis*), matéria prima donde é extraída a “Nutmeg Butter”, que florescem em Sumatra, Java, Molucas, etc.

Dentre as diversas espécies, sômente a “Ucuúba Branca” e a “Ucuúba Vermelha” (nomes regionais), são as que se acham mais disseminadas por todo o Vale Amazônico, especialmente baixo Amazonas.

Devido a essa distribuição geográfica e ao fato de estarem localizadas as principais fábricas de óleos em Belém do Pará, pensamos que o sêbo de ucuúba do comércio, é proveniente tanto da “Ucuúba Branca”, como da “Vermelha”; todavia,

(*) *Viola Theiodora* (Spruce) Warb.

o material gorduroso mais comum deve provir da *Virola surinamensis* (Rol.) Warb., visto ser, dentre as duas citadas, a mais disseminada na região, sendo portanto a fornecedora das maiores quantidades da gordura em questão.

E' plenamente justificada a confusão reinante sôbre a identidade botânica das sementes produtoras da gordura em estudo, quando feitas as análises no estrangeiro, em épocas distantes, quando a incerteza e o desconhecimento reinavam na botânica sistemática da Amazônia.

PARTE II

DESCRIÇÃO DO VEGETAL — O nome *ucuúba*, dado ao vegetal, provém da associação de *ucu* (graxa, sêbo) e *yba* (árvore): assim, em língua geral, o vocábulo significa “árvore do sêbo”.

É árvore de média altura, caracterizando-se por um sistema de ramificação regular, verticilada, com folhas estreitas e pequenas.

As flores brotam de Agosto a princípios de Outubro e a frutificação amadurece de Fevereiro a Julho.

Seus frutos, bagas regularmente esféricas, glabros, casca (epiderme) esverdeada, deiscentes, abrindo-se em duas metades quando amadurecidos, deixam então cair as sementes. Estas possuem casca frágil, de cor pardo escura, enegrecendo com o tempo, apresentando-se (as que foram utilizadas em nosso estudo) com 12 a 14 mm de diâmetro e pesando em média, 1.4 gr com 20 a 25 % de umidade (*).

São recobertas por um arilo muito aromático, idêntico ao da Noz moscada, separando-se facilmente. Segundo C. PESCE (3), êste arilo é vendido pelas drogarias para diversos usos.

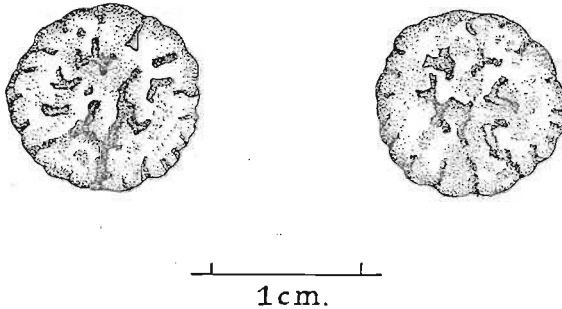
As cascas destas sementes são frágeis, mui especialmente quando sêcas; não aderem à amêndoa e têm densidade maior.

A amêndoa propriamente dita tem diâmetro entre 9-12 mm: é formada por um tecido compacto, pouco duro e muito oleaginoso. É coberta em alguns lugares por um te-

(*) Esse teor em umidade refere-se ao material apanhado em lugares sêcos; quasi sempre, as sementes desta árvore são colhidas de sobre as águas.

gumento, ao que parece separando internamente o tecido em agrupamentos celulares de forma irregular, como pode ser visto na figura I.

FIGURA I



A análise imediata das sementes sêcas de ucuúba (pesando 1,8 gr), acusou:

Semente	{ Casca — 18 %
	{ Amêndoa — 82 % (com 67 % de gordura)

E' notável a diferença de pêso entre a casca e a amêndoa de uma mesma semente.

DISTRIBUIÇÃO GEOGRÁFICA — Já nos referimos à amplitude de dispersão das *Virolas* na Bacia Amazônica; quanto à *Virola surinamensis*, que nos interessa de perto, prolifera abundantemente em tôda a região do estuário amazônico, região costeira do Estado do Pará, Maranhão, alcançando o Noroeste do Ceará.

Acompanhando o Rio Amazonas pela margem esquerda, sua zona de dispersão atinge o Estado do mesmo nome. DUCKE (1) diz que esta espécie pode ser encontrada nas Antilhas, Trinidad, Guianas e parte sul da Venezuela.

São enormes as zonas geográficas cobertas por esta oleaginosa, e muito embora não existam plantações racionais, seu número eleva-se extraordinariamente.

Em tôda a região dos igapós e várzeas do baixo Amazonas, acompanhando a orla dos rios, igarapés e furos, até onde apareça a terra alagada, as ucuubeiras vegetam espontânea e densamente.

E' digno de registro o volume da colheita em tôda a região das ilhas, como nos municípios de Cametá, Abaeté, Igarapé-miri e Muaná.

NOTAS SÔBRE A PRODUÇÃO — A produção e exportação desta gordura foi fruto de uma das primeiras tentativas realizadas no Pará, para incremento da indústria de óleos.

CELESTINO PESCE em 1913 (3), tendo comprado uma pequena fábrica, constante de 3 prensas francêsas (em segunda mão), repôs a maquinária em funcionamento, iniciando, em bases mais sólidas, a produção da gordura de ucuúba.

Eis o início.

Ao lado do sêbo (*), exportavam-se também as sementes, fato que ainda hoje acontece com grande prejuizo do frete.

Desde então, a colheita das sementes é processada manualmente, tal como acontece com tôdas as outras oleaginosas da Amazônia. As enxurradas, na época das grandes marés anuais (que coincidem com a época de frutificação da ucuubeira), retiram das matas alagadas, furos e igarapés, tôdas as sementes que caem das ucuubeiras marginais; arrastam-nas em mistura com detritos e lixo, arremessando-as nos lugares onde a correnteza é diminuta, em geral praias, enseadas etc.

De toneladas de sementes, apenas ínfima parte é aproveitada. Pequeno "paneiro" atado à extremidade de uma vara, constitue meio bastante empregado para a coleta das sementes que flutuam nas águas mais paradas. Diz LE COINTE, que no rio Paracatuba, Município de Chaves, o vulgo chama de "*mão de Juda*" tal utensílio.

A árvore tem desenvolvimento rápido, frutificando com pouca idade, sendo capaz de produzir, cêrca de 60 litros de sementes por ano.

(*) O autor chama indistintamente *sêbo* e *gordura* ao material graxo extraído das sementes de ucuúba, seguindo a praxe comercial.

O preço pago pela matéria prima não é caro: coletada pelos caboclos, no interior, é quasi sempre vendida a intermediários e revendida às fábricas por preços que variam entre Cr\$ 0,40 a 0,80 o quilo.

Todavia, a deficiência de braços para a coléta, acrescida da grande dificuldade de transportes obriga as fábricas em Belém a trabalharem poucos meses no decorrer do ano, com essa oleaginosa.

PARTE III

EXTRAÇÃO POR PRENSAGEM — E' por demais conhecida a diversidade de tratamentos por que há de passar tôda matéria prima oleaginosa, antes de ser enviada às secções de extração prôpriamente dita. Tôdas as fases das operações industriais, têm por objetivo três pontos principais, ditados pela economia industrial.

a) Tôda matéria prima produtora de óleo, deve ser tratada de tal maneira que se torne possível a obtenção da substância graxa, com a máxima pureza e conservação.

b) Obter sempre o máximo rendimento possível.

c) Produzir um resíduo (torta) — sempre que seja possível — aplicável em setor que o valorize mais.

Assim, as fases de preparação do material, prensagem e recuperação tanto nas extrações por prensas como por solventes, devem ser orientadas no sentido de se obter o máximo de rendimento econômico, quanto aos diversos itens apontados.

Como primeira e fundamental fase de preparação das sementes oleaginosas para a extração, temos a armazenagem.

Pondo ao lado as questões relativas ao transporte, desde o local das colheitas, que é também de grande importância, existem dentro das próprias fábricas, interessantes problemas que devem ser encarados e resolvidos no sentido de se dispor de matéria prima, em bom estado de conservação, afim de procedermos de acôrdo com o item (a).

Para a solução da questão apontada, basta não esquecer que:

Semente bem conservada = Óleo da melhor qualidade.

A oleaginosa de que estamos tratando não é das mais exigentes em relação à armazenagem; também a aplicação de sua gordura, no momento, não se faz no setor da alimentação. Todavia, é mistér não esquecer que tôda a matéria graxa é valorizada segundo seu índice de acidez livre, donde não há motivo para desprezarmos a questão.

Sabe-se que o poder de conservação de uma semente próxima de óleo é função de seu teor em umidade: não entraremos em detalhes sôbre considerações de ordem química e biológica aplicadas ao caso.

Basta considerarmos que “há um limite máximo de umidade, acima do qual tôdas as matérias primas oleaginosas se deterioram facilmente”. É evidente não ser possível estabelecer esse limite de modo geral, visto que a composição qualitativa e quantitativa das sementes varia enormemente.

Temos observado que, para as sementes de ucuúba, esse limite é de 10 % de umidade e que acima de 12 % já começam a se manifestar as ações químico-biológicas responsáveis pelo aumento da acidez livre.

Com a ucuúba, ocorre que as operações de limpeza do material são exigidas em grau mínimo: seu recolhimento, processando-se nas margens dos cursos d'água, igarapés, etc., favorece a eliminação das impurezas mecânicas que de ordinário acompanham as sementes oleaginosas, tais como grânulos de areia, pó, etc. Há uma separação natural, devido às diferenças de tamanho e densidade, auxiliada pela sua forma mais ou menos globular.

Não temos, infelizmente, dados sôbre a percentagem média das impurezas que acompanham essas sementes.

Recolhidas e transportadas para as fábricas, chegam algumas vezes com teor em umidade acima de 25 %. Para isso, concorre o meio de transporte comumente utilizado: barcos com cascos de madeira, onde sempre existe umidade natural, proveniente da absorção através dos poros, ou mesmo devido à água residual com que são colhidas.

Para se obter a diminuição do teor em umidade, no caso da ucuúba, basta uma exposição ao sol durante alguns dias, dando margem a que seja evaporada tôda umidade aderente à casca das sementes: êsse é o processo rotineiro, empregado pelos naturais.

Em algumas fábricas, usam-se grandes depósitos, onde as sementes são amontoadas. Naquelas melhor organizadas, existem estufas, com prateleiras superpostas, onde são colocadas as sementes.

Obtendo-se o material com umidade abaixo de 10 %, poderá o mesmo ser armazenado: por questão de segurança, salientamos que quanto mais baixo o teor em umidade maior tempo poderá ser conservado em boas condições. Alguns autores generalizando preferem baixar êsse teor a 8 %. Temos em uma das salas do nosso laboratório, guardados sem cuidados especiais, cêrca de 2 quilos de sementes dessa oleaginosa cujo estado de conservação vem sendo observado; há cêrca de 1 ano se mantêm em condições apropriadas para o trabalho industrial, com 8,0 % de umidade.

OPERAÇÕES PRELIMINARES — Em trabalhos com prensas, a trituração do material deve ser a mais perfeita, rompendo, dêsse modo, o maior número possível de células. Assim, além de obtermos sensível economia nos gastos de vapor durante a fase de preaquecimento, que será diminuída, poder-se-á obter um óleo sem muita cor e aumentaremos, por outro lado, a superfície específica do material, refletindo-se num menor esforço das prensas, quando em trabalho, ou seja, num aumento de produção.

Se é verdade que a moagem correta contribue com 50 % para boa eficiência das prensagens, não menos verdade é o fato de ser esta uma das operações que requerem ajustamento, testes, experiências industriais com o próprio material de trabalho e aparelhagem, para que se possa adotar uma série de normas conduzindo à maior economia e eficiência das operações.

E' aquí onde se observa a necessidade imprescindível de um técnico consciente.

É intuitivo que o trabalho dos moinhos será tanto mais penoso quanto maior for a percentagem em material graxo na matéria prima; é esse um fator dominante na escolha do tipo da máquina.

Para amêndoas (sementes) como as da ucuúba, é indicado o moinho desintegrador de cruzetas, ou então o moinho de discos, podendo ainda ser usado o desintegrador de cilindros estriados com velocidades iguais dependendo do sistema de prensagem.

Neste último caso, velocidade, pressão e distância entre os rolos cilíndricos são reguladas de acordo com o material. É mister não esquecer que se deve desintegrar até o ponto onde comece a ser observado o desprendimento de material graxo no moinho: o trabalho restante será dos cilindros lamina-dores (amassadores), se os houver.

É aconselhável repassar o material, se fôr observada uma imperfeita desintegração. Concluídos os trabalhos com estes aparelhos, as amêndoas podem ser conduzidas aos amassadores.

Sua função, como o nome indica, é a de laminar o material e formar um aglomerado homogêneo: amassar. O tipo mais em uso, é parecido com os rolos desintegradores, não havendo porém estrias nos cilindros e estes funcionam em geral com velocidades diferentes.

Os tipos mais capazes para uma elevada produção são montados em sentido vertical, com os cilindros apoiando-se mutuamente: é o tipo chamado amassador em "calandria".

Terminadas as operações acima, a massa encontra-se apta para a fase de aquecimento (cozimento) e prensagem.

As fábricas em Belém do Pará, onde é raro o trabalho com as sementes de algodão e mamona, em geral não possuem aparelhos amassadores.

Aliás, nas pequenas indústrias que trabalham com oleaginosas, tais como babaçú, murúmurú, tucum, etc., é perfeitamente dispensável o uso dos amassadores, com especial relevo se existirem as prensas tipo Expeller.

Devido à pressão elevada que se desenvolve neste último tipo, é conveniente a prensagem da ucuúba sem ter sido feita a separação das cascas.

PRÉ-AQUECIMENTO E Prensagem — O trabalho das prensas pode ser efetuado a frio ou a quente. No caso em estudo, dado o ponto de fusão do material graxo ser elevado, não é recomendável sua prensagem a temperaturas abaixo de 70°, sob qualquer pretexto.

Certo grau de umidade e calor é necessário para dar a fluidez e tensão superficial adequadas ao óleo, afim de que possa deixar as células com facilidade. Se estas na maioria estiverem rompidas, pouca dificuldade poderá encontrar a substância oleosa; é nas células perfeitas, todavia, onde o ajuste das duas condições citadas deve ser efetuado, contribuindo eficazmente para elevado rendimento e qualidade do óleo e também da torta final. E' um ponto básico para o contróle das condições expostas nos itens (b) e (c).

Determinado nível de calor é necessário para coagulação das proteínas, instabilizando a emulsão água + óleo no interior das células, obtendo-se uma aglomeração mais intensa das gotículas do material graxo; formar-se-ão gotas de maior tamanho, resultando em maior facilidade de expulsão pela pressão.

Com o intuito de observar o comportamento das amêndoas de ucuúba, durante a fase de préaquecimento (também conhecida como "cozimento"), efetuámos rápido estudo, cujos principais dados exporemos.

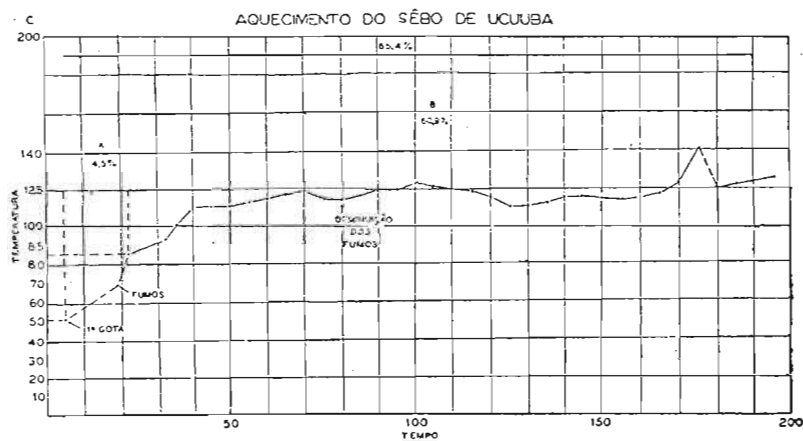
O ensaio citado foi efetuado pelo aquecimento direto da gordura, colocada em uma retorta: desejávamos conhecer seu comportamento nos mínimos detalhes em relação ao aquecimento. Evidentemente, essa não é a condição num cozinhador: teríamos, no entanto, em maior proporção, o efeito do estado térmico elevado sôbre o material.

Colocámos 500 grs de sêbo comercial, em retorta de vidro e à pressão normal. Utilizámos um forno elétrico com reostato, como fonte de calor.

O gráfico I representa as relações de dependência entre temperaturas de destilação e tempo. Recolhemos, depois de mantida a temperatura entre 50-125°, cêrca de 327 grs, ou sejam 65,4 % do total: o restante (34,6 %) foi composto de

resíduo pirogenado. Especialmente entre 110-125°, lográmos estabelecer o limite máximo de temperatura que poderá ser suportado pela gordura em estudo.

GRAFICO I



Os 65,4 % do destilado separaram-se em duas camadas, sendo uma (A) representando 4,5 % do material inicial, amarela com odor de acroleína, consistência oleosa e outra (B) compondo 60,9 % do destilado de cor marron escura com penetrante odor de produtos pirogenados e acroleína.

No gráfico, encontram-se as temperaturas e tempo de destilação das duas camadas citadas. Sigamos a linha quebrada: após aquecimento a 50° durante 5 minutos, teve início o desmembramento dos glicéridos, que se tornou franco à temperatura de 85° C. Aos 25 minutos de aquecimento contínuo, já o material tinha perdido 4,5 % do pêsso inicial. E' bem verdade que nessas perdas estão incluídos os compostos voláteis e a umidade natural do sêbo.

Prolongando-se a ação do calor, observa-se que a partir dos 40 minutos a temperatura fica oscilando entre 110-125° dando lugar a pirogenação elevada.

As condições de aquecimento, comparativamente, não são as mesmas da indústria: em nosso experimento, empregámos um aquecimento relativo, muito maior. No primeiro

caso, existem 33 % mais de material não gorduroso (fibra, minerais, etc.) que absorvem calor.

Considerando as razões expostas e o experimento feito, será reconhecidamente precária uma elevada temperatura no aparelho de préaquecimento. Achemos conveniente a regulação da temperatura no “cozinhador”, de tal modo que a matéria prima não seja aquecida a mais de 80-90° C, com um tempo *mínimo* de operação, necessário à obtenção do teor em umidade adequado para a prensagem.

Nesse particular, é justo salientarmos que o emprêgo das prensas tipo “Expeller” exige um grau de umidade muitíssimo menor que o comum em operação com prensas hidráulicas. A pressão nestes aparelhos é muito mais elevada que a obtida com prensas hidráulicas e seu sistema de funcionamento permite o trabalho sempre em temperatura elevada, com material possuindo baixa umidade: 3-5 %.

As fábricas de Belém encontram-se equipadas com prensas de pratos, cilíndricas e de parafuso sem fim: a maioria, porém, composta de modelos antigos, cujos rendimentos em geral deixam a desejar.

Tecnicamente, os tipos de prensas indicados para o trabalho com as amêndoas de ucuúba são o cilíndrico, (similar ao tipo “Cage press”) e os expellers que poderão ser usados com vantagens, tendendo a substituir inteiramente o primeiro tipo citado.

Entre as grandes vantagens das prensas cilíndricas, é comum salientar-se: maior potência que as hidráulicas de pratos (consequentemente maior rendimento em óleo); não utilizar os “panos prensas” que tanto encarecem a economia do processo com aquelas; aplicação a um vasto número de oleaginosas, com resultados praticamente iguais, fato êsse de fundamental importância para as nossas fábricas que, em geral, trabalham com várias oleaginosas diferentes.

O material saído do cozinhador (em quantidades certas, função da capacidade das unidades-prensas) é dirigido para as prensas preparatórias, cuja função é o carregamento das principais: obtêm-se a alimentação em quantidades limitadas com um pequeno aparelho chamado “preparador de massa” sendo função das prensas preparatórias, economizar

ao máximo a capacidade das prensas principais. Por uma compressão inicial, reduz o volume da matéria prima em cerca de 40 % do primitivo, dando margem à prensagem de uma quantidade maior para cada unidade de extração.

Não será inútil frisarmos que à capacidade da secção de prensagem, estão subordinados os cálculos das capacidades de trabalho das máquinas de tôdas as secções anteriormente descritas.

Além das condições inerentes à maquinaria (capacidade, método de trabalho, etc.) o trabalho das prensas está subordinado aos fatores físico-químicos atuando na massa: é óbvio que são principalmente pressão, temperatura, tempo de prensagem e umidade, entre outros, os principais fatores que devem ser considerados.

E' conhecido que a eficiência das prensas hidráulicas, mesmo em condições ótimas de trabalho, raramente excede 85 %: isso porque sempre permanece um "resíduo" de matéria graxa na torta, somente removível por ação de solventes.

As prensas "Expeller" têm a grande vantagem de exigirem pouca mão de obra, baixo custo de vapor e trabalharem continuamente, com maior volume de produção e com várias oleaginosas diferentes.

Com a ucuúba, seu emprêgo exige as seguintes operações de preparação do material: moagem, secagem, cozimento e prensagem. Deixam (de acôrdo com o tipo) de 4 a 8 % de óleo na torta (8 % de umidade).

TORTA — A análise da torta da ucuúba obtida pela prensagem em laboratório nos forneceu:

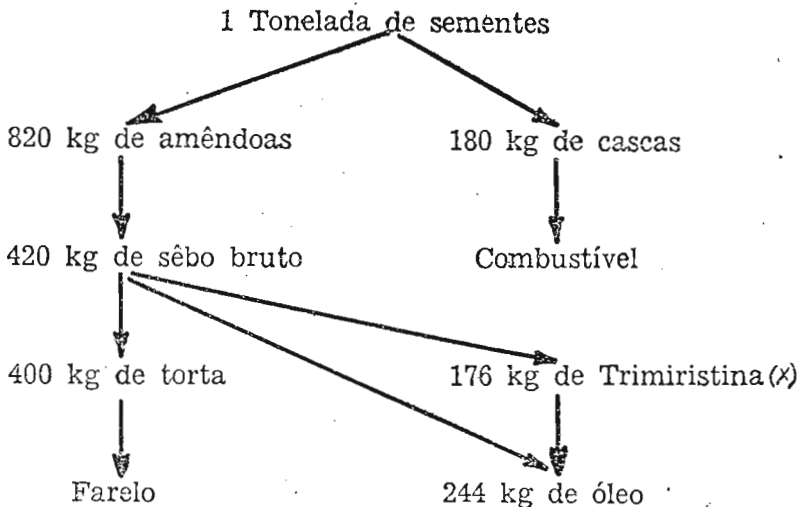
Umidade	9,0 %
Gordura (ext. etéreo)	10,0 %
Proteína	28,5 %
Não nitrogenados + fibra.....	47,3 %
Minaerais	5,2 %

Com os dados acima, calculamos a composição centesimal da amêndoa prensada como sendo:

	<i>Amêndoa umida</i>	<i>Amêndoa sêca</i>
Umidade	9,3 %	—
Gordura (ext. eter.)	60,8 %	67,0 %
Proteínas	10,5 %	11,6 %
Não nitrogenados + fibra	17,4 %	19,3 %
Minerais	2,0 %	2,1 %

A análise da torta demonstra um razoável teor em nitrogênio: o cálculo aproximado para a proteína pura, dar-nos-á 25,6 %. Saliencamos também o teor em fibra bruta. Em relação à proteína, estes resultados ultrapassam aos da análise da torta do babaçú. Sua aplicação como alimento para o gado pode ser tentada, desde que o seja em conjunto com outras tortas: sua quantidade de fibra, poderá influir na aceitação pelo gado, por ser de difícil digestão. Pode ser usada para adubação, em conjunto com cinzas.

Resumindo, temos um quadro geral sôbre o aproveitamento da ucuúba como matéria prima oleaginosa:



(x) Valôr teórico.

Trabalhando com rendimentos iguais aos nossos, pode-se obter 420 kg de sêbo bruto por cada tonelada de sementes. Sabendo que o preço da matéria prima é de aproximadamente Cr\$ 600,00 com (admitamos um pequeno excesso) 20 % de umidade, teremos na realidade Cr \$750,00 por cada mil quilos de sêbo na matéria prima.

Produzindo 420 kg de gordura bruta, à razão de Cr\$ 6,00 o quilo, teremos Cr\$ 2.500,00 de lucro bruto pela industrialização somente da matéria graxa. Acrescente-se a colocação da torta e a energia fornecida pela combustão das cascas e poderemos ter o lucro elevado a mais de Cr\$ 3.000,00.

EXTRAÇÃO POR SOLVENTES — É justo salientar a evolução que se vem processando nos métodos de extração dos óleos e gorduras, nestes últimos 15 anos. Cada ano que passa, declina mais e mais o emprêgo das clássicas prensas hidráulicas para a produção dos óleos e gorduras. Na Europa continental e mesmo nos Estados Unidos, cêrca de 70 % da produção do óleo de soja, por exemplo, é efetuada pelo emprêgo de solventes.

Não queremos, todavia, advogar a utilização de solventes para a extração do sêbo de ucuúba, no estado atual da indústria de óleos no norte do Brasil: todavia, não tardará a época em que a maioria de nossas fábricas passarão ao emprêgo daqueles agentes químicos, na extração direta ou indireta (aproveitamento das tortas) dos corpos graxos, principalmente quando o Brasil possuir autossuficiência de tais substâncias químicas.

Apesar de a aparelhagem para a extração por solventes ser muito mais dispendiosa que o próprio equipamento formado com “prensas de parafuso sem fim”, em geral cêrca de 35 a 50 %, valores êstes acrescidos do custo de manutenção e operação (mão de obra) elevando-se a mais de 60 %, todo o capital é rapidamente amortizado, devido à eficiência das extrações que atingem valores como 95 a 98 % da graxa total existente.

Relataremos nas linhas seguintes os estudos iniciais sôbre testes de *eficiência* e *seletividade* (*) de vários solventes sôbre o material em estudo.

São dados básicos de grande serventia no futuro: o Brasil, caminha para a solução do chamado “problema do Petróleo”. Com êle, teremos resolvido a questão dos *combustíveis* e dos *solventes hidrocarbonetos*; já produzimos o benzeno em larga escala e, assim, não nos parece longe a época da utilização dêstes solventes na indústria de óleos, gorduras e cêras.

Esta parte consta do seguinte:

- Testes de seleção
- Eficiência dos solventes.

Antes, porém, vejamos alguns conceitos fundamentais sôbre as características dos solventes empregados na indústria dos corpos graxos.

Exige-se, de um bom solvente, que preencha os seguintes requisitos principais:

- a) — Elevado poder solvente para o óleo, de tal modo que uma extração possa ser efetuada com a mínima quantidade do mesmo (maior coeficiente de solubilidade da gordura).
- b) — Grande seletividade: o óleo extraído deve conter o mínimo de impurezas indesejáveis, tais como proteínas, corantes, etc., que prejudicam os tratamentos da miscela e as qualidades do óleo e torta final.
- c) — Facilidade de recuperação: sua tensão de vapor à temperatura de extração não deve ser elevada, de modo a permitir o emprêgo de aparelhagem para vácuo na fase final de recuperação do óleo.

(*) Pereira Pinto G. — Seleção de Solventes, Boletim Técnico n.º 22, do Instituto Agronômico do Norte.

- d) — Alterar o menos possível as características organolépticas do óleo.
- e) — Baixa solubilidade em água, facilitando sua recuperação e diminuindo as perdas.
- f) — Diferença de densidade entre a água e o solvente acentuada, para maior facilidade de decantação nos recuperadores.
- g) — Adequado ponto de ebulição, de preferência entre 60-100° C, limites entre os quais os óleos possuem maior fluidez e são completamente líquidos.
- h) — Deve possuir a maior generalidade de aplicação possível (ser um solvente padrão).
- i) — Ser ao máximo, inincendiável e inexplorivo.
- j) — Não deteriorar a aparelhagem, possuindo ao mesmo tempo grande estabilidade química sob qualquer condição de trabalho: uso, recuperação e armazenamento.
- k) — Facilidade de compra no comércio.
- l) — Preço adequado.

É desnecessário salientarmos que não existe um só solvente, satisfazendo integralmente as 12 condições acima, que são as principais.

Nosso estudo foi orientado, em primeiro lugar, para a análise do poder solvente e seletividade, dentre 11 solventes de que no momento dispúnhamos, em estoque.

Tomámos vários extratores Soxhlet possuindo mesmo volume útil de sifonada e procedemos à extração das amêndoas de ucuúba pulverizadas (10 malhas) após 8 dias de secagem em estufa regulada a 40° (umidade entre 3-5 %).

Trabalhámos com 75 ml do solvente em cada balão dos extratores e efetuámos o trabalho de extração, procurando manter o aquecimento mais uniforme possível. Logo após, recolhemos os extratos, evaporámos a seco cuidadosamente e tarámos até pêso constante: referímo-los a 100.

É sabido que por mais eficiente que seja um solvente, nunca será possível a extração de todo o material solúvel: haverá sempre uma pequena quantidade somente ex-

traível com um número infinito de sifonadas. Vários são os fatores que contribuem para isso: tamanho das partículas e sua localização, pequeno teor em umidade residual repelindo as moléculas do solvente, etc.

Contudo, quanto maior a quantidade de solvente em ação parcelada sobre determinado pêso do material, mais elevado será o valor do extrato final.

Interpretando êstes fatos matematicamente, vemos que o fenômeno da extração focalizado poderá ser representado grâficamente por meio de curvas, cujo valor máximo esteja no infinito: sejam, as hiperbólicas.

Para os nossos experimentos sôbre eficiência de solventes, aplicámos a equação geral hiperbólica, proposta por VAGELER:

$$y = \frac{x.S}{x + bS}$$

onde S = valor final (ño infinito); x = número de sifonadas (ou volume de solvente); y = extrato sêco percentual correspondente às x sifonadas.

Dentre os valores apresentados, o que nos irá interessar diretamente é o valor b . Vejamos: da equação proposta, tirámos o valor

$$b = \frac{x(S - y)}{y.S}$$

Ora, sabemos que lógicamente o solvente será tanto mais eficiente quanto em menor número de sifonadas extrair o máximo de material solúvel (a eficiência está portanto ligada estreitamente ao coeficiente de solubilidade), então: enquanto x torna-se cada vez menor o y tornar-se-á sempre maior tendendo para S .

A eficiência do solvente terá variação inversa ao valor de b encontrado, ou seja: "quanto mais eficiente o solvente, menor será o valor de b ".

Em anexo, acha-se o gráfico das curvas de extração, relacionando os melhores solventes dentre os utilizados: hidrocarbonetos, álcoois, compostos clorados e outros.

Obtivemos os seguintes valores para b :

Solvente:	b ($\times 10^3$)	S
Éter sulfúrico	6.3	67.1
Éter de petróleo	7.2	57.8
Bisulfêto de carbono	7.2	69.0
Acetona	7.7	70.4
Álcool butílico (n)	12.9	75.8
Tetraciorêto de carbono	23.8	74.5
Clorofórmio	28.6	73.0
Benzina	33.8	70.9
Benzeno	35.0	77.5

Os valores b encontram-se agrupados em ordem crescente, ou em relação às eficiências decrescentes dos solventes.

Entre outras conclusões de interêsse citamos por exemplo a inaplicabilidade econômica dos álcoois metílico e etílico como solventes industriais das matérias graxas, devido à alteração produzida nos extratos. Por outro lado, é impossível apontar um solvente ótimo para todos os óleos: cada um (dependendo naturalmente de sua composição estrutural) exige solvente diferente.

Segundo o quadro acima, vemos que o éter sulfúrico é o melhor solvente para a gordura da ucuúba: na indústria, existem vários fatores contra o seu emprêgo. Queremos citar os constantes das alíneas (b) — (e) — (g) — (i).

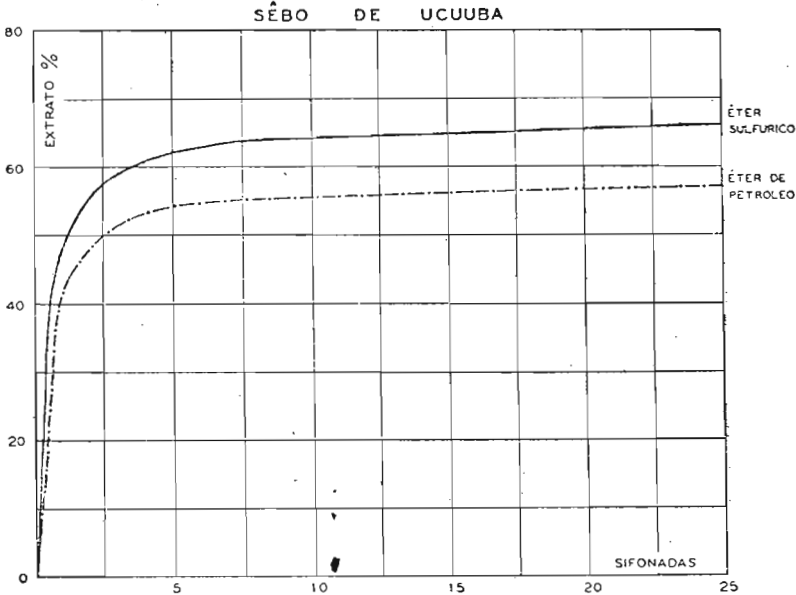
Em dosagem de laboratório, todavia, deve ser o utilizado.

A seguir, em ordem decrescente de eficiência, temos o éter de petróleo e o bisulfêto em igualdade de condição, acetona, álcool butílico, tetraciorêto de carbono, clorofórmio, benzina e benzeno.

O gráfico II poderá ser convertido facilmente em extrato total % (y) por quantidade de solvente em volume (x),

mediante o fator para a conversão, igual a 12,0 ml por sifonada (êste fator foi deduzido do volume útil de cada sifonada).

GRÁFICO II



Pela análise das amêndoas, anteriormente exposta, tiraremos interessantes conclusões sôbre a ação dos vários solventes:

Amêndoa sêca:

Gordura	67,0 %
Proteína	11,6 %
Não nitrogenados + fibra	19,3 %
Minerais	2,1 %

Tomámos como básico (em virtude de ser o mais eficiente), o valor achado para o éter sulfúrico: 67.1 %. A não ser o éter de petróleo, todos os demais extrairam maior quantidade de material que o éter sulfúrico.

É claro que os demais solventes são muito menos seletivos que o éter sulfúrico, ou o próprio éter de petróleo: extraem um pouco dos constituintes celulares, como açúcares, certas proteínas vegetais, resinas (?), etc.

Se levarmos em consideração a quantidade do material resinificado (capítulo seguinte), o éter de petróleo é o mais seletivo dentre os demais solventes.

Não esquecendo as exigências para os solventes, relacionadas nas 12 condições apontadas, achámos que a extração da ucuúba em escala industrial, poderá ser efetuada com os seguintes solventes:

- a) Éter de petróleo
- b) Benzina
- c) Bisulfêto de carbono em última instância.

Êstes são os que melhor satisfazem às exigências previstas e à eficiência de extração, não levando em consideração a questão econômica.

PARTE IV

DETERMINAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS: Antes de apresentarmos pormenorizadamente as determinações citadas, discorreremos de modo sucinto sôbre as propriedades organolépticas do sêbo de ucuúba.

Essa matéria graxa é uma gordura sólida, compacta, côm amarelo clara (obtida de sementes recém colhidas e a temperatura abaixo de 70°) que, fundida, torna-se quasi negra.

Sua coloração quando em estado sólido não é de todo uniforme, apresentando manchas mais escuras umas e esbranquiçadas outras, que aumentam de intensidade quando o sêbo é antigo. Em certos casos, se apresenta granulado, em torrões, parecendo-se com a "rapadura" nordestina.

O produto dissolvido em acetona, por exemplo, e concentrado a vácuo, costuma apresentar formação cristalina visível, se sofrer um resfriamento intenso. As determinações do ponto de fusão, deram-nos os seguintes valores:

Ponto de fusão inicial (cap)	41.9° C
Ponto de fusão completo	44.0° C
Ponto de solidificação	33° C

Em seguida, utilizando um refratômetro tipo Abbé, efetuámos a determinação do índice respectivo.

Índice de refração (Abbé) 100° C 1.4342

Com os métodos químicos, obtivemos os resultados seguintes (*):

(A) Índice de saponificação	217.2
Índice de iôdo (Hanus)	16.9
Reichert-Meissl	1.1
Ésteres	195.8
Insaponificáveis	2.5 %
Acidez livre (oleico)	10.7 %
Resina (?)	4.4 %
Glicerina (calc.)	11.8 %
Radical glicérico	5.1 %
Ácidos graxos totais	88.0 %

Afim de melhor conhecermos a constituição desta matéria graxa, dissolvêmo-la (150 grs) em éter de petróleo (850 ml) a quente, filtrámos por algodão de vidro, esgotando com o mesmo solvente, e recolhemos o filtrado livre de resinas: recuperámos o solvente a baixa pressão e secámos até pêso constante, em estufa a vácuo, regulada à temperatura de 60°.

No material purificado, redeterminámos os índices de saponificação e iôdo, que se apresentaram com os valores:

(B) Índice de saponificação	218.6
Índice de iôdo (Hanus)	16.0

A parte insolúvel no éter de petróleo, recolhida sôbre o meio filtrante, foi tratada por sucessivas porções de éter sulfúrico quente, recolhemos em um erlenmeyer aparte o soluto, recuperámos o solvente a temperatura ordinária, mediante vácuo intenso: no resíduo, de aspecto resinoso, aderindo fortemente ao contacto dos dedos, efetuámos (após

(*) Empregámos os métodos A.O.A.C. para as determinações, exceção dos resultados para a Glicerina e Resinas (calculados).

secagem até pêso constante) determinações idênticas às executadas sôbre o material purificado:

(C) Índice de saponificação	185.0
Índice de iôdo (Hanus)	35.0

Por meio dos valores (A), (B) e (C), facilmente poderá ser calculado o teor em substâncias resinosas:

Pelo I. Iôdo Pelo I. Sapon.

Material resinoso %..	4.6 %	4.2 %
-----------------------	-------	-------

Considerámos o valor médio 4.4 % como o mais provável.

A determinação dos ácidos graxos totais foi efetuada da seguinte maneira: pesámos 100 grs do material purificado pelo afastamento das resinas, e tratâmo-las com 75 ml de KOH (1 + 1) alcoólica durante 2 horas e 30 minutos à ebulição, findo o que, não mais havia graxa a saponificar. Ainda a quente, dissolvemos o sabão formado em 1.500 ml de água destilada e separámos os ácidos graxos pela acidificação com HCl (15 %), usando fenolftaleína como indicador: mediante a adição de éter sulfúrico, dissolvemos a *torta* dos ácidos totais e lavámos por 4 vezes seguidas com água destilada, até desaparecimento da reação ácida ao papel de litmus.

Após ser decantada a água da última lavagem, passámos o soluto etéreo para um erlenmeyer de 1.000 ml e procedemos à secagem com Na_2SO_4 anidro; filtrámos para outro frasco igual ao primeiro, tarado; recuperámos o solvente à temperatura ambiente mediante vácuo. Retirámos as últimas porções de solvente com a permanência até pêso constante em estufa regulada a 40° e pressão reduzida a 350 mm Hg. Obtivemos um valor médio de 94.0 % de ácidos totais, calculado em relação à gordura sem material resinoso e insaponificáveis.

Os ácidos graxos totais, sólidos à temperatura ambiente, côr amarelo clara, quasi esbranquiçados, apresentaram-se com as características seguintes:

Ponto de fusão (incipiente)	42.6
Ponto de fusão (final)	45.6
Título	41.8
Índice de neutralização	244.3
Pêso molecular médio	229.6

CONSIDERAÇÕES: O baixo índice de iôdo desta gordura e elevado índice de saponificação, enquadram-na em a categoria das manteigas vegetais, cujo representante típico é a *manteiga de cacau*; ao grupo citado, também pertencem a gordura da noz-moscada, o sêbo de Bornéo e a manteiga de Shea, além de outras importantes como a gordura de Mowrah.

A pequena diferença entre o ponto de fusão incipiente e o final pode ser considerado como indicativo da predominância de algum tri-glicérido na constituição da gordura.

O ponto de solidificação indica-nos ser êste material completamente sólido à temperatura ordinária.

O índice de iôdo tão baixo mostra-nos tratar-se de um material graxo não secativo, com baixa percentagem em ácidos líquidos.

O índice de saponificação sendo elevado, conduz-nos a supor a presença de ácidos de número de carbono inferior a 18 como principais componentes. O índice de Reichert-Meissl não sendo elevado, é indicativo da presença de pequeno teor em ácidos graxos voláteis solúveis e o teor em insaponificáveis, pode ser considerado como acima da média.

O ponto de fusão dos ácidos graxos e seu título, confirmam as observações feitas quando citámos o índice de saponificação.

Segundo as observações acima, podemos desde já supor a aplicação desta gordura na:

1) Confecção de sabões (vide parte de aplicação) em substituição ao sêbo animal (como já é utilizada no Norte);

em tal caso, deve sofrer mistura com outro óleo de índice de saponificação abaixo de 200 para dar bons sabões.

2) Constitue matéria prima importante para a indústria de velas, visto possuir elevado teor em ácidos graxos sólidos. Os próprios indígenas do Vale Amazônico empregam a gordura para a iluminação.

3) Como comestível, poderia ser utilizada em conjunto com outra gordura de ponto de fusão baixo, se não contivesse tal percentagem de resinas (?).

4) Matéria prima inigualável (com exceção da noz moscada) para o fabrico da trimiristina e ácido mirístico comercial. Quanto à manufatura da trimiristina, daremos interessantes resultados na parte VI.

5) Merece ser estudada, sua participação na confecção de misturas para polimento de assoalho, etc., substituindo o sêbo de Bornéu.

Por meio da passagem de vapor d'água através do sêbo bruto, conseguimos extrair uma quantidade pequeníssima de material oleoso, amarelecendo rapidamente em contacto com o ar, parecendo ser ínfima quantidade de óleo essencial, visto que as congêneres desta gordura possuem também tais substâncias.

PARTE V

ESTUDO DOS ÁCIDOS GRAXOS: O estudo da composição quali-quantitativa dos ácidos graxos, provenientes das gorduras e cêras é uma operação assás dificultosa. As propriedades diferentes de cada ácido graxo, contribuem para que isto se dê: ácidos voláteis e não voláteis, saturados e não saturados, acíclicos (maioria) e cíclicos, têm, cada grupo pelo menos, propriedades distintas e próprias. Devemos a isto ser impossível estabelecer um método padrão para a separação qualitativa e quantitativa dos citados ácidos: usa-se sempre, uma combinação de métodos, cada qual especializado na pesquisa de determinado grupo.

Os autores, entretanto, concordam em dividir da seguinte forma as técnicas fundamentais para o tratamento dos ácidos graxos puros, ou, após conversão em ésteres, sais ou derivados como os halogenados, etc. (4).

a) Destilação:

- Com vapor d'água
- Sob vácuo
- Molecular

b) Solubilidade:

- Separação por meio dos sais metálicos
- Separação utilizando os derivados bromados
- Separação pela cristalização à baixa temperatura

c) *Adsorção:*

— Cromatografia

As técnicas citadas possibilitam uma segregação mais ou menos nítida entre os grupos. Para identificação individual dos ácidos graxos, é necessário o emprêgo de outros processos, tais como:

1) *Físicos:*

- Ponto de fusão
- Ponto de congelação (freezing point)
- Ponto de transição
- Índice de refração
- Densidade (pêso específico)
- Difração espacial com raios X
- Espectrometria de absorção

2) *Químicos:*

- Pêso molecular e equivalente de neutralização
- Índice de iôdo
- Índice de tiocianogênio
- Absorção de hidrogênio
- Oxidação e ozonização
- Derivados orgânicos tais como fenacilos, amina-
dos, ácidos hidroxâmicos, tiurônicos, etc.

Com a aplicação cada vez mais intensa dos métodos físicos de análises, cujo desenvolvimento não é desconhecido e se tem salientado nestes últimos 10 anos, ganhou a química analítica dos corpos graxos (como os demais ramos) um impulso notável em exatidão e precisão, aliados à simplicidade, rapidez e elegância: queremos nos referir aos métodos de difração espacial pelos raios X e os espectrômétricos de absorção.

O primeiro utilizado há bastante tempo, nos cristais inorgânicos, como são conhecidos os casos do NaCl, CaCO₃, S, etc., mais recentemente ampliou seu campo de ação aos compostos orgânicos, tais como os hidrocarbonetos, álcoois, ésteres, cetonas, ácidos da série graxa com especialidade e glicéridos. É considerado um dos métodos mais úteis para a análise química em geral, provando ser um método auxiliar de extraordinária importância, aplicado às formas cristalinas, baseando-se, como sabemos, no fato de se produzir uma difração, quando as rédes cristalinas se deixam atravessar por raios X monocromáticos.

Quanto ao segundo, vem merecendo estudo e emprego em larga escala ultimamente. É de uma necessidade a toda prova, quando procedemos ao estudo dos ácidos insaturados (líquidos) especialmente aqueles com mais de uma dupla ligação na cadeia. Sendo a composição desses ácidos de fundamental importância no domínio da indústria dos óleos secativos, como o é a refinação na indústria dos óleos e gorduras alimentares, vem este método de análise ganhando um enorme número de adeptos.

Sabe-se que o tratamento dos óleos vegetais ou melhor, o tratamento dos ácidos graxos insaturados com álcalis concentrados dissolvidos em butanol ou glicol etilênico, provoca a migração das duplas ligações em geral para posições conjugadas, devendo-se a este fenômeno, a absorção de luz ultravioleta. Baseando-se nessa propriedade, estabeleceu-se um método moderno de determinação quantitativa e qualitativa dos citados ácidos insaturados nos óleos e gorduras.

Tais métodos, no entanto, exigem aparelhagem especial, cousa de que no momento não dispomos.

No sentido de esclarecermos a composição dos ácidos saturados e insaturados da ucuúba, utilizámos os seguintes processos:

a) Separámos os ácidos líquidos dos sólidos, pelo processo clássico de TORTELLI-RUGGERI e índice de iôdo interno.

b) Os ácidos sólidos foram calculados por diferença: sua composição foi estabelecida pela destilação fracionada dos ésteres metílicos.

De início, tomámos 500 grs de sêbo de ucuúba bruto, procedemos ao afastamento da substância resinosa pela ação do éter de petróleo como já descrevemos. Recuperámos cêrca de 475.0 grs de sêbo puro, havendo portanto algumas perdas que se processaram devido à necessidade de ganharmos tempo. A fim de afastarmos tanto quanto possível os insaponificáveis, procedemos à saponificação do material, utilizando potassa alcoólica (1+1). O sabão resultante foi dissolvido em água e privado do insaponificável, por sucessivas extrações com éter sulfúrico. Recuperámos a gordura purificada que serviu para o estudo subsequente dos ácidos graxos.

ÁCIDOS GRAXOS INSATURADOS: Procurámos na medida do possível, abreviar a repetição das operações, uma vez que o presente trabalho não visa exclusivamente a parte analítica da gordura em estudo.

Ainda que fôsse aconselhável procedermos à metilação sôbre o material, sem prévio afastamento dos ácidos líquidos, visto tratar-se de uma gordura fracamente insaturada, como bem mostra seu índice de iôdo, procedemos de maneira um pouco diferente: de início estudámos a composição dos ácidos líquidos e em seguida afastâmo-los do material graxo puro, e então executámos a operação de metilação citada.

Para estudo dos ácidos insaturados (líquidos), achámos por bem empregar a técnica preconizada por TORTELLI-RUGGERI, ligeiramente modificada, a fim de evitarmos tanto quanto possível, a oxidação dos mesmos.

Saponificámos 40 grs da substância purificada, com 30 ml de KOH (1 + 1), e adicionámos 80 ml de álcool a 95° Gl. Esse tratamento teve duração de 2 horas e 30 minutos após o que, não constatámos mais matéria graxa insaponificada. Recuperámos todo o álcool e dissolvemos o sabão potássico em água fervente, neutralizámos a seguir, com ácido acético tendo como indicador a fenolftaleína. Em erlenmeyer aparte, levámos à ebulição 600 ml de uma solução aquosa de acetato neutro de chumbo a 7 %, vertendo, sôbre esta solução fervente, o líquido saponoso em pequenas porções, mantendo o conjunto sempre em agitação. Após a adição da última quantidade, continuámos agitando, deixando o conjunto es-

friar um pouco e submergímo-lo em água fria corrente, provocando a aderência do sabão de chumbo às paredes do matraz cônico; o líquido límpido foi cuidadosamente decantado, passando através de um filtro a fim de reter qualquer partícula. Lavámos o sabão de chumbo com 4 vezes 400 ml de água aquecida a 80°; após o último tratamento, decantámos toda a água cuidadosamente, secámos ao máximo o sabão com pedaços de papel de filtro. Colocámos então 440 ml de éter sulfúrico puro, anidro, e levámos o conjunto à ebulição branda em Banho Maria durante 4 horas; o líquido etéreo foi filtrado para um funil de decantação e tornámos ao erlenmeyer algumas partículas do sabão de chumbo arrastadas pelos tratamentos anteriores, repetindo o aquecimento com mais 200 ml de éter, durante 30 minutos findos os quais, submergimos o conjunto em água fria. Decantámos a solução etérea para o funil de decantação.

Ao líquido etéreo, agregámos 300 ml de HCl a 20 %, decompondo os sabões dos ácidos líquidos. Separámos êstes mediante decantação, tornámos a efetuar o mesmo tratamento ácido (com 200 ml de HCl de mesma concentração), decantámos toda a solução aquosa juntamente com o PbCl_2 formado, lavámos 4 vezes com 300 ml de água destilada cada vez, com o que obtivemos reação neutra ao papel de litmus.

A solução etérea dos ácidos líquidos assim obtida, foi separada completamente da água e tratada com 200 ml de clorofórmio: recuperámos a seguir o éter sulfúrico mediante redução da pressão e muito brando aquecimento.

Colocámos a solução clorofórmica em balão de 250 ml e elevámos o volume com clorofórmio puro. A seguir, retirámos 5 amostras de 20 ml da solução clorofórmica e determinámos o índice de iodo interno pelo processo de Hanus. Em outras 5 amostras de 20 ml aparte, determinámos o estrato sêco, mediante recuperação do clorofórmio sob pressão reduzida; relacionámos então ao cálculo do índice de iodo.

Obtivemos: índice de iodo interno = 125,6.

Para verificarmos se existiam ácidos mais insaturados que o oleico (fato evidente devido o índice de iodo) e compro-

vamos quimicamente, servimo-nos do clássico processo de EIBNER-MUGGENHALER. Repetimos toda a técnica do processo de TORTELLI-RUGGERI e ao obtermos a solução etérea dos ácidos líquidos, concentrámo-la a cerca de 50 ml e resfriamos à temperatura de 0° C; adicionámos então cuidadosamente uma solução de bromo, gôta a gôta, evitando toda elevação de temperatura e deixámos durante 12 horas àquela temperatura. Não obtivemos qualquer precipitado, demonstrando a ausência de hexabrometos, com o que afastámos a hipótese da presença de ácido linolênico, cujo derivado bromado é insolúvel no meio etéreo.

Removemos então o excesso de bromo, mediante lavagens sucessivas com tiosulfato sódico, recuperámos o éter sulfúrico com os cuidados já relatados e o resíduo, antes de chegar a sêco, foi tratado com éter de petróleo (100 ml) sendo levado à ebulição durante alguns minutos para expulsar o resto do éter sulfúrico e, ao mesmo tempo, facilitar a dissolução no éter de petróleo. Tornámos então ao refrigerador, onde deixámos permanecer durante mais 12 horas à temperatura de 0° (0-5° C).

Desta vez, observámos regular quantidade de cristais, que foram recolhidos em um Gooch com papel de filtro: a solução foi então reduzida à metade de seu volume antigo, tornada à geladeira e nova porção de cristais foi recolhida.

No filtrado, executámos a determinação qualitativa do ácido oleico da seguinte forma: recuperámos o solvente a vácuo com o máximo cuidado no aquecimento, para evitar qualquer oxidação intensa. O resíduo foi aquecido em Banho Maria, com Zn em raspas, na presença de álcool etílico, a fim de procedermos à desbromação do ácido di-bromo esteárico formado.

Obtivemos uma substância de cor amarelo avermelhada, líquida à temperatura ordinária.

Por oxidação intensa, obtivemos ácido dioxiesteárico, que recristalizado em álcool fundiu a 137°₅ (correto): com isto, constatámos também a presença do ácido oleico.

Os cristais de tetrabrometos, anteriormente separados foram então recristalizados várias vezes em éter de petróleo

e tomámos o ponto de fusão que foi a 115° C, com o que comprovámos a presença de tetrabrometos.

Com o valor do índice de iôdo, calculámos as percentagens de ácidos insaturados na gordura (a) e nestes, o teor em ácido oleico e linoleico (b).

$$(a) \text{ Percentagem de ácidos insaturados} = 1600/125,6 = 12,8 \%$$

$$\{ \text{Percentagem de ácido oleico} = 60 \%$$

$$(b) \{ \text{Percentagem de ácido linoleico} = 40 \%$$

Eis, portanto, a composição dos 12,8 % de ácidos insaturados:

$$\text{Ácido oleico} = 7,7 \%$$

$$\text{Ácido linoleico} = 5,1 \%$$

ÁCIDOS GRAXOS SATURADOS: Para estudo da composição dos ácidos graxos sólidos, partimos do material purificado, separámos os ácidos totais como relatámos no início, tendo sofrido ainda, afastamento dos ácidos líquidos pelo processo de TORTELLI-RUGGERI (*): êsse afastamento não foi perfeito, posto que constatámos ainda, durante as operações de destilação dos ésteres metílicos, a presença dos mesmos ácidos como impurificação.

Inicialmente, procurámos constatar a composição qualitativa dos ácidos em estudo, mediante o clássico processo de cristalização fracionada dos respectivos sais de Ba e Mg, em álcool etílico de diversas concentrações, tal como o empregámos em outro trabalho (5).

Foram identificados os seguintes ácidos:

Láurico	44°1 (Ponto de fusão observado)
Mirístico	53°7 (Idem)

(*) Todas as águas de lavagem sofreram extração com éter sulfúrico a fim de evitarmos perdas dos ácidos saturados.

Palmítico	63°0 (Idem)
Estearico	69°3 (Idem)

Como veremos, nas frações obtidas por destilação, constatámos a presença do ácido cáprico, o que não foi possível com o processo mencionado.

Para a obtenção dos ésteres metílicos, foi usado o seguinte processo: a parte dos sabões de chumbo insolúveis no éter, quando do emprêgo do método official Italiano (TORTELLI-RUGGERI) foi decomposta com ácido clorídrico a 20 %. Extraímos, em seguida, os ácidos graxos postos em liberdade por meio do éter sulfúrico e um leve aquecimento em refluxo, com o que a camada de ácidos sólidos veio à superfície, dissolvendo-se na parte etérea sobrenadante.

Deixámos esfriar um pouco, separámos a camada ácida aquosa, reaplicámos o tratamento com ácido clorídrico, decantámos e lavámos com água destilada até reacção neutra ao papel de litmus.

A seguir, iniciámos a preparação dos ésteres metílicos da seguinte maneira: a solução etérea depois de convenientemente sêca com CaCl_2 anidro, foi desprovida do solvente pela recuperação a baixa temperatura. Do estrato, pesámos 240 grs de ácidos sólidos totais passando para um balão de 2.000 ml; adicionámos 800 grs de álcool metílico contendo 10 grs de ácido sulfúrico concentrado. Deixámos a mistura em ebulição franca, durante 14 horas seguidas em banho de vapor: recuperámos, por destilação, todo o álcool excedente, dissolvemos o resíduo no éter sulfúrico, lavámos inicialmente com água para remoção de traços de ácido mineral, e em seguida cuidadosamente com carbonato de sódio diluido (2 %), a fim de removermos os ácidos graxos não metilados. Finalmente com água. Recuperámos então o solvente com o máximo cuidado e dissecámos os ésteres em estufa a vácuo, regulada a 80° C até pêso constante.

Os derivados metílicos dos ácidos graxos da ucuúba, apresentaram-se com côr amarelo-citrina, aroma agradável, sólidos à temperatura ordinária.

Seguindo a técnica usual, efetuámos inicialmente uma destilação preliminar, cujos resultados são dados a seguir:

QUADRO I

Quantidade de ésteres submetidos a destilação = 236,5 gr

Fração	Temperatura (°C)	Pressão (mm Hg)	Pêso (gr)
1	< 130	5	50.4
2	131 — 160	5	105.8
3	161 — 170	5	69.8
4	171 — 190	5	5.4
Resíduo	> 190	5	4.5
			235,9
			236,5
Perdas			0,6

De início, vemos que quasi 50 % do pêso total dos ésteres, destilou entre 131 — 160, o que nos induz a supor que são constituídos principalmente de ésteres metílicos do ácido mirístico.

As quatro frações e o resíduo, obtidos acima, foram re-fractionados posteriormente em aparelho semelhante ao descrito por T. P. HILDRICH (The Chemical Constitution of Natural Fats, pg. 375, ed. 1941), porque não dispúnhamos das aparelhagens modernas, para tal fim empregadas como é o caso das magníficas colunas fabricadas pela Todd Scientific Co. Springfield, Pa., U.S.A.

Contudo, os dados por nós obtidos confirmam plenamente os encontrados na literatura sôbre os ácidos graxos das miristicáceas em geral.

Eis, em quadro sucinto, os resultados dos fracionamentos:

QUADRO II

REFRACTIONAMENTO							
<i>Fração</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Pressão</i>	<i>Peso</i>	<i>I. Nôdo</i>	<i>I. Sap.</i>	<i>% es- teres insatu- rados</i>	<i>P. mol. dos ésteres saturados</i>
A	< 115°	4	12.77	4.4	264.1	3.7	210.1
B	116° — 125°	4	33.28	6.2	237.0	5.2	234.2
C	126° — 141°	4	52.80	6.4	234.7	5.4	236.5
D	128° — 138°	2	62.65	6.7	230.7	5.6	240.6
E	139° — 144°	2	46.02	7.0	228.7	5.9	242.7
F	145° — 147°	2	23.69	7.2	223.2	6.0	249.0
G	148° — 170°	2	4.33	2.4	196.2	2.0	285.8

QUADRO III

Do quadro II, deduzimos a composição porcentual dos ácidos saturados (sólidos):

Ácido cáprico	0,8
Ácido láurico	14,9
Ácido mirístico	79,8
Ácido palmítico	3,5
Ácido esteárico	1,0
	100,0

Os dados do quadro acima foram calculados levando-se em consideração os pesos moleculares da última coluna do quadro II: por serem demais conhecidos os cálculos a efetuar em tal caso, deixamos de nos estender sôbre o assunto.

Adotámos, ainda, para o cálculo, os valores dos pesos moleculares, por não possuímos aparelhos para refratometria que nos desse valores exatos até a quinta casa decimal,

como se exige nos cálculos de composição das frações empregando o método refratométrico (6,7).

Aliás, atualmente, também é possível efetuar os cálculos da composição das frações mediante o índice de saponificação, índice de iôdo, refração e espectro de absorção (após isomerização alcalina); segundo BALDWIN & LONGENECKER (8), este método é considerado um dos mais exatos e rápido.

O índice de iôdo por nós determinado em cada fração é prova cabal de que parte dos ácidos insaturados estava presente nas mesmas.

Em resumo, para a consumação do cálculo, admitimos que em cada fração existissem dois ésteres saturados e um insaturado, sendo que aqueles foram considerados os dois homólogos, entre os pêsos moleculares dos quais, encontrava-se o da fração destilada.

COMPOSIÇÃO DA MATÉRIA GRAXA — Considerando as percentagens já expostas de cada ácido saturado e insaturado, podemos admitir a seguinte composição, para os ácidos gordos da ucuúba:

Ácidos saturados:

Cáprico	0,7
Láurico	13,0
Mirístico	69,7
Palmítico	3,0
Esteárico	0,9

Ácidos insaturados:

Oleico	7.7
Linoleico	5.1

Considerando agora o teor dos outros componentes (vide Parte IV) e admitindo a existência dos ácidos sob a forma de

triglicéridos, podemos admitir a seguinte composição centesimal para o sêbo de ucuúba.

Ácidos graxos saturados:

	%
Cáprico	0,6
Láurico	11,4
Mirístico	61,3
Palmítico	2,7
Estearico	0,8

Ácidos insaturados:

Oleico	6,7
Linoleico	4,5
Substância resinosa	4,4
Insaponificáveis	2,5
Radical glicérico	5,1

100,0

Os ácidos láurico, mirístico, palmítico e estearico, foram identificados nas frações destiladas, por cristalização em álcool (após saponificação) das frações, A, E, F e G, respectivamente: não conseguimos isolar o ácido cáprico da fração A. Foram tomados os pontos de fusão, e os pesos moleculares de cada um.

Orientando o nosso trabalho no sentido de esclarecer a constituição dos ácidos graxos, não nos detivemos, a não ser superficialmente, no estudo da substância resinosa. Apenas determinámos seu índice de saponificação (185.0) e índice de iôdo (25,5 Hanus).

RAMOS e NASCIMENTO (9), analisando material idêntico, encontraram: índice de saponificação = 176, índice de iôdo = 23.8.

Estes valores são ligeiramente diferentes dos nossos: salientaram que a reação de MORAWSKY deu resultado negativo (fato que também confirmámos) concluindo que “devido à sua inércia química, aspecto, modo de extração, etc., parece tratar-se de resenos formados por oxidação de óleos essenciais presentes na gordura”.

Os autores, em geral, citam na realidade a existência de óleos essenciais junto com os fixos, em determinadas espécies botânicas da família das Miristicáceas: assim, BAUGMAN & JAMIESON (10) referem-se à existência de 9.3 % de óleo essencial numa amostra de gordura de Otoba (*Myristica Otoba*), proveniente da Colômbia.

Não nos foi possível constatar se, pela passagem de vapor d'água através da gordura bruta de ucuúba, a emulsão no destilado que conseguimos obter era devida à presença de um óleo essencial, mesmo em teor ínfimo.

Continua, portanto, sendo uma questão aberta aos investigadores a existência ou não de óleo essencial na gordura de ucuúba.

Como nas Miristicáceas em geral, o ácido mirístico apresentou-se como o componente-mór dos ácidos graxos, seguido do láurico, os insaturados oleico e linoleico e finalmente o palmítico.

Devido à grande disparidade entre a quantidade do ácido mirístico e a dos outros componentes, é de supor a existência em quantidade dominante de triglicéridos daquele ácido, fato comprovado posteriormente.

PARTE VI

EMPREGOS TECNOLÓGICOS — SABÕES — Essa matéria graxa sendo constituída principalmente de glicéridos do ácido mirístico, produz sabões com excelentes propriedades técnicas.

Procuraremos resumir as propriedades fundamentais dos sais sódicos dos ácidos graxos em geral e do ácido mirístico em particular. Consideremos antes os chamados “agentes de superfície”. Este nome é dado a compostos químicos (especialmente derivados dos óleos e gorduras) que têm propriedades de alterar a película de tensão superficial dos líquidos em que sejam dissolvidos.

Os ácidos graxos como principais componentes (cêrca de 95 %) dos óleos e gorduras, devido à sua estrutura específica e dimensão molecular, produzem excelentes agentes de superfícies, com especial relêvo quando o grupo carboxílico da sua cadeia, tem o hidrogênio substituído por um metal alcalino.

No caso em mira, a dimensão (tamanho) da cadeia carbonada é de fundamental influência: sabe-se por exemplo, que o ótimo está entre as cadeias com 12 a 18 átomos de carbono; os que possuem menor número, não produzem bons agentes de superfície, assim como os que têm cadeia maior. Justamente o ácido mirístico com 14 átomos de carbono na molécula, acha-se, podemos dizer, a meio têrmo, entre os limites acima apontados.

Existem também certos caracteres que influenciam o poder da ação de superfície, entre eles a solubilidade. Naturalmente quanto mais solúvel, maior será a influência sôbre a tensão superficial da solução resultante. Os sabões, como é sabido, não dão soluções perfeitas com água, mas dispersões

coloidais de caráter micelar: não são portanto totalmente solúveis; não dão lugar a uma fase perfeita. Ainda mais, sabe-se que sua solubilidade n'água é tanto maior quanto menor o pêso molecular dos ácidos graxos respectivos e decresce também em relação aos cations por exemplo NH_4 , K e Na. Apesar disso, uma mínima quantidade de sabão que entre em dispersão coloidal na água, produz considerável abaixamento da tensão superficial da solução resultante. Esta particularidade é todavia muito influenciada pela temperatura do meio em que se mantenha a dispersão.

As experiências demonstram que os sais alcalinos dos ácidos graxos modificam diferentemente a tensão superficial (em concentração isomolar por exemplo) sendo que, os de baixo pêso molecular têm suas ações exaltadas a baixa temperatura enquanto que os homólogos superiores agem melhor a quente.

Uma conclusão importante para as nossas observações podemos tirar: os sabões sódicos dos ácidos com 12 a 14 átomos de carbono, lavam melhor a frio (produzem maior abaixamento da tensão superficial) enquanto aqueles com 16 a 18 (especialmente êste último) dão maior rendimento a quente.

Por outro lado, fàcilmente a prática demonstra que o poder de abaixamento da tensão superficial pelos sabões é proporcional ao poder espumante de suas soluções.

Dos ácidos ditos insaturados, apenas o oleico produz sabões de importância, igualando-se na prática ao do ácido esteárico, porém menos solúvel e mais resistente às águas alcalino-terrosas: os outros insaturados como o linoleico e linolênico, dão sabões pastosos e de baixa detergência (*).

Em conclusão, os autores são acordes em afirmar que o sabão padrão é o do ácido mirístico, pelas seguintes razões:

- a) Razoavelmente solúvel n'água
- b) Dá espuma abundante e estável.
- c) Como resultado dos itens acima, possui elevado poder detergente.

(*) Markley — Fatty Acids.

O sabão do sêbo de ucuúba satisfaz fielmente os requisitos supra, haja vista ser o ácido mirístico o componente maior de tal matéria graxa.

<i>Tipo</i>	<i>Côr</i>	<i>Consistência</i>	<i>Espuma</i>	<i>Detersividade</i>	<i>Emprego</i>	<i>Saponificação</i>
Sabão sódico da Ucuúba	Marron	Muito dura	Bôa	Bôa	Sabões duros relargados ou não	Rápida com fixívia forte

O quadro demonstra as características gerais dos sabões da matéria graxa em estudo, obtido em nosso laboratório.

É fato notável a variação de côr dos sabões de ucuúba com a temperatura de empaste; quanto mais a frio o empaste, mais claro é o sabão. Deve-se isto, mais à matéria corante da ucuúba e não, como alguns pensam, totalmente às substâncias resinosas. Estas, naturalmente, têm sua parcela de influência.

Na Amazônia (devido à grande dureza e côr escura dos sabões) essa matéria prima é em geral associada ao óleo de babaçú e andiroba na confecção de sabões para uso doméstico: também a diferença de preços das graxas em questão concorre para isto.

As misturas variam de fabricante a fabricante, parecendo-nos entretanto que é mais comum o uso de 50 % de óleo de babaçú e 50 % das outras matérias graxas em relação ao teor total na fórmula.

A fabricação dos referidos sabões efetua-se no interior do Vale, pelos processos a frio e meio-quente (processo de “empaste”), sem relargagem, havendo apenas adição de um pouco de cinzas salinas e cáusticas como carga. O breu algumas vezes é usado como material graxo adjunto.

Tratando-se de fábricas melhor organizadas, há adição de cargas comerciais tais como: silicato de sódio, barrilha e carbonato de sódio. O sêbo animal também concorre como integrante das gorduras para saponificação, apesar do seu elevado preço no norte do país.

O tipo de sabão mais âpreciado pelo público é semelhante ao de ESCHWEGE, ao qual se adiciona óxido de ferro para obtenção das “pintas”.

Nas diversas fórmulas para obtenção de tal sabão é costume no norte do país adição do sêbo de ucuúba, com o que a massa torna-se bastante mais escura, após a fabricação. Além, fazendo variar a proporção de tal gordura, poder-se-ão obter até sabões completamente marrons.

Nas fórmulas geralmente em uso, o sêbo de ucuúba entra como substância graxa auxiliar, posto que o óleo de côco babaçu constitue a principal matéria gordurosa empregada.

Poder-se-á, todavia, confeccionar sabões onde o sêbo em questão seja o principal componente: êstes, no entanto, serão sabões de côr marron escura e deverão ser confeccionados pelo processo a quente. Fizemos experiências empregando somente a matéria graxa em questão e obtivemos ótimo sabão de côr marron, duro e produzindo' bôa espuma.

Os sabões de empaste ressentem-se de alguns defeitos tais como: contêm todas as impurezas que anteriormente existiam nas matérias primas, e contêm toda a glicerina. Por estas razões, deve-se usar matéria prima de elevada pureza.

Em algumas marcas de sabão existentes em Belém, o uso abusivo de cargas alcalinas faz com que, ao cabo de 3 a 4 meses de armazenamento, os produtos apresentem uma capa de carbonato sódico, além de marcada friabilidade.

A título ilustrativo, damos a seguir uma fórmula de sabão feito com os óleos de babaçu, andiroba e ucuúba.

Sabão com rendimento de 500 %:

Óleo de babaçu	120 kg
Óleo de andiroba	30 kg
Sêbo de ucuúba	40 kg
Lixívia de Sôda a 30 Bé	130 kg
Lixívia de Carbonato a 23 Bé	140 kg
Lixívia de Sulfato de Sódio a 23 Bé	150 kg
Lixívia de Silicato a 25 Bé	340 kg

Para a sua confecção, aquecer e misturar as gorduras; juntar 2 5 da sôda calculada, até haver bom início de em-

paste. O restante da sódá é adicionado aos poucos à proporção que a saponificação se processa; terminado o empaste, adicionam-se as lixívias de carga.

A fórmula acima não é de sabão de “pintas”: aliás, é tècnicamente injustificado o uso atual de tais sabões, mormente usando o óxido de ferro e não o azul ultramar como agente para colorir.

Como é costume generalizado, transcrevemos em seguida uma fórmula para confecção de tais sabões:

Óleo de babaçú	265 kl.
Óleo de andiroba	150 kl.
Sêbo de ucuúba	117 kl.
Lixívia de sódá a 30 Bé	350 kl.
Barrilha a 30 Bé	180 kl.

Para dar as “pintas”:

Silicato a 35 Bé	3,0 kl.
Sódá a 30 Bé	0,5 kl.
Água	1,0 kl.
Óxido de ferro	0,5 kl.

Usar 5 quilos da mistura, para “pintar” 1.000 quilos de sabão.

TRIMIRISTINA — Dentre os componentes da gordura em estudo, assume grande importância econômica a trimiristina. Como seu componente principal é o ácido mirístico, admitamos de início que todo êle esteja sob a forma de triglicérido: teríamos, portanto, cerca de 64,7 % de trimiristina na gordura bruta. Todavia, quem quer que tenha experimentado obtê-la, mesmo em laboratório, jamais poderá alcançar tal rendimento: na realidade sòmente 35 a 40 % poder-se-á extrair: é que só uma parte do ácido em apreço encontra-se como triglicérido.

O preço do triglicérido em questão no mercado mundial é indiscutivelmente elevadíssimo, vários fatores concorrendo para tal. Entre êles, podemos citar a relativa dificuldade de obtenção da matéria prima com composição similar à da

ucuúba e, ainda mais, a raridade com que são encontrados nas gorduras os triglicéridos puros, somando-se a isso o grande valor do produto em estudo.

O preço da trimiristina era (1946) de US\$ 130,00, (cêrca de Cr\$ 2.600,00/quilo) enquanto que o ácido mirístico valia, na melhor das hipóteses, US\$ 18,00 (Cr\$ 360,00/quilo), preços de New York.

Ora, admitindo o preço da gordura manufaturada a Cr\$ 8,00/quilo (preço elevado em relação ao do mercado), como pretendemos extrair 35 % de triglicéridos, teríamos: Cr\$ 22,85.

Eis, portanto, o preço teórico de um quilo do triglicérido: admitamos que durante as fases da industrialização êste preço quadruplique, teríamos aproximadamente Cr\$ 100,00/quilo.

Como o preço do mercado é de Cr\$ 2.600,00, pode ser fácilmente avaliada a margem de lucro. É claro, no entanto, que à maior produção do artigo, corresponderia uma queda nas cotações; contudo cremos ser uma indústria bastante lucrativa se houver mercado compensador.

A noz-moscada é a principal fornecedora dêsse produto nos mercados mundiais. Temos aquí no Brasil a ucuúba como perfeito substituto.

A obtenção da trimiristina em todas as suas fases, deverá ser discutida em outro trabalho; todavia, em linhas gerais, daremos a seguir interessantes dados experimentais.

É por demais conhecido o poder de cristalização exercido pelo álcool etílico sôbre os glicéridos e ácidos graxos.

Um método simples para a obtenção da trimiristina pode ser relatado:

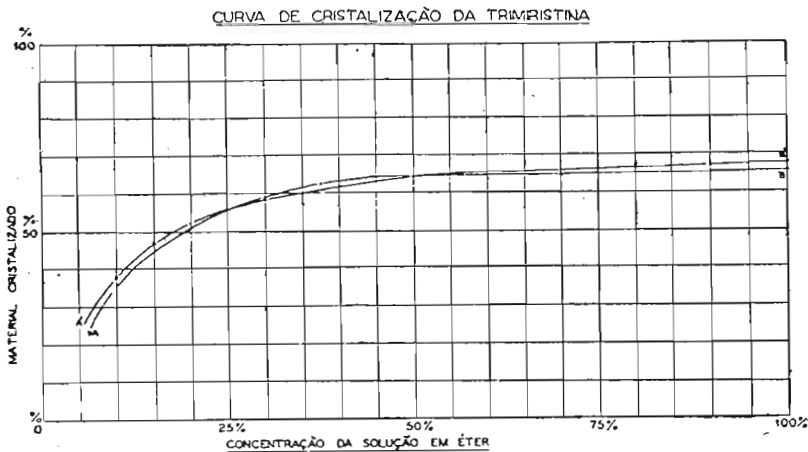
“100 grs de sêbo de ucuúba desprovidas das resinas pela purificação com éter de petróleo (p eb. < 60) conforme o método descrito, são dissolvidas em 800 ml de álcool absoluto à fervura; deixar esfriar, decantando o soluto alcoólico dos glicéridos solúveis, ao lado de pequena parte de outros glicéridos, quando a temperatura cair a 48°-52° C.

Recristalizações posteriores, produzirão um produto alvo, composto na sua maior parte de trimiristina bruta”.

Em linhas gerais, usámos o método acima transcrito, em nossas experiências.

Estudámos cada fase do método a fim de obtermos as condições ótimas de trabalho. Encetámos, então, pesquisas para sabermos qual o estado do material mais adequado para a cristalização da trimiristina bruta: se dissolvido ou em estado natural.

GRÁFICO III



O gráfico III nos mostra que a curva AB é a curva do experimento e A' B' é a curva calculada ou seja:

$$y = \frac{74 x}{x + 8,6}$$

Fazendo:

$$x = 100 \text{ temos } y = 68,2 \text{ como também se}$$

$$x = 90 \quad \therefore \quad y = 67,6$$

Conclue-se que se trabalhamos com o sêbo de ucuúba sem estar dissolvido, obtemos a maior quantidade possível de material cristalizado. Se atuarmos com uma solução etérea concentrada (90 %), teremos cêrca de 67,6 %, ou seja uma diferença de 0,6 % para menos. Deve-se, pois, trabalhar com

o material sem qualquer diluição, o que é mais econômico sob todos os aspectos.

Usámos éter sulfúrico, pois alguns autores (*) adotam uma mistura de álcool e éter para cristalização da trimiristina e outros triglicéridos; nossas experiências portanto não confirmaram tal resultado.

Para a execução do experimento relatado usamos álcool de 92 % e a seguinte proporção:

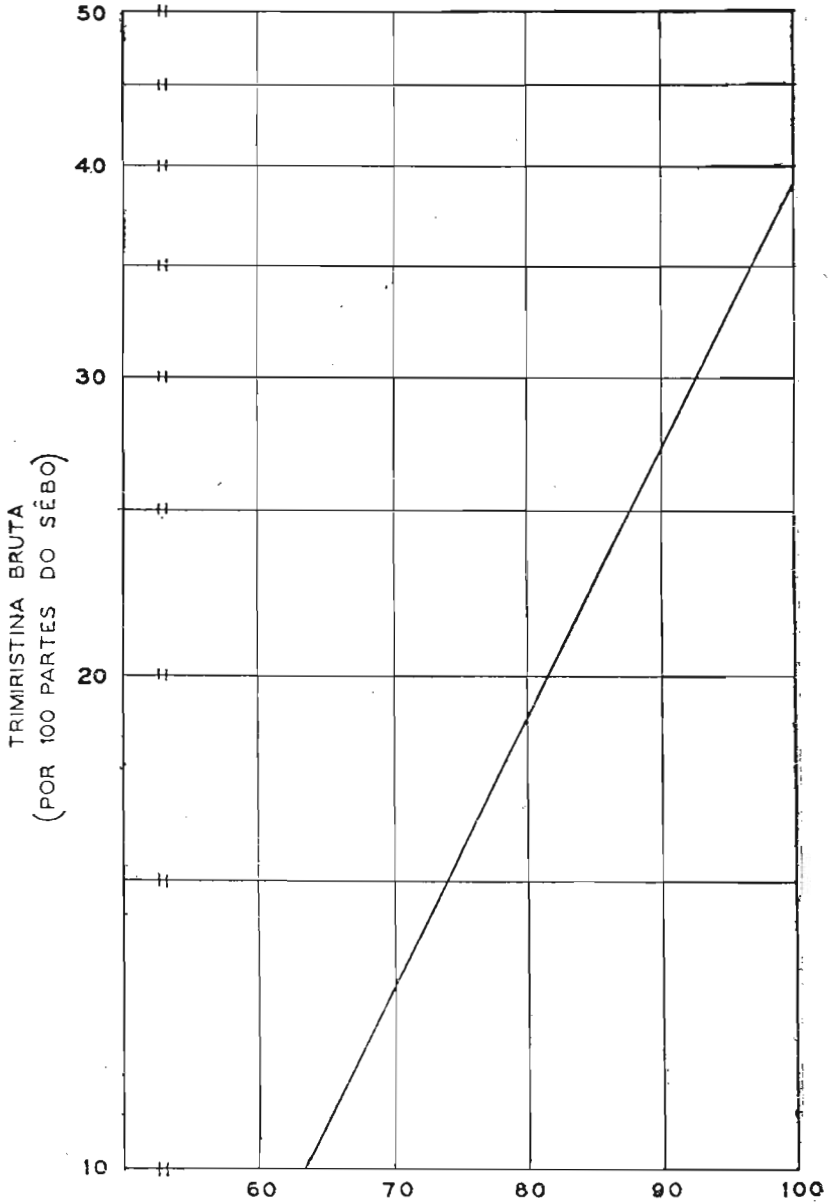
ucuúba: álcool a 92 % : : 1 : 12

O passo seguinte foi verificar a influência da concentração do álcool, sôbre a quantidade do material cristalizado, sendo mantida a mesma proporção entre a ucuúba e o álcool.

(*) Verkade, P. E. & Coops, J. — The preparation of Myristic acid from Nutmeg butter and ucuhuba fat. — Rec. trav. Chim. 46, 528 — 33 (1927)
— C.A. 21, 3347.

A experiência deu origem ao gráfico IV:

GRÁFICO IV



cuja curva representativa tem por equação:

$$\frac{y}{1,154} = 1,036^x.$$

Pelo gráfico, em se trabalhando com álcool absoluto (100 % GL) obter-se-á 39,1 % de material cristalizado, composto na maior parte de trimiristina.

Se, ao contrário, trabalharmos com álcool a 92 % GL, conseguiremos 29,5 % ou seja uma eficiência de 75 %.

Segundo as considerações acima, vê-se como é fundamental a concentração do álcool: dever-se-á portanto empregar álcool tanto mais concentrado quanto seja possível e econômico.

A trimiristina tem elevado valor na confecção dos “shortenings”, sabões para barba e emoliente graxo em elevado número de preparados. Seu elevado preço demonstra as necessidades industriais de tão precioso produto, e reflete sua procura intensa quando se necessita de uma substância própria para dar maciez e suavidade nas fórmulas de Perfumaria e Cosmética.

Dentre os triglicéridos que se aplicam na alimentação, a trimiristina junto com a trilaurina, são 100 % digeríveis pelo organismo (*) apresentando-se com elevado poder nutritivo (**).

ÁCIDO MIRÍSTICO — Este ácido graxo compõe, segundo nossa análise, 61 % da gordura integral.

Acêrca de suas propriedades como agente de superfície, já escrevemos algo quando tratámos da parte da confecção de sabões.

Inicialmente, daremos o método de obtenção desse ácido em laboratório. Nesse caso, poder-se-á partir do triglicérido (trimiristina) cuja obtenção já foi discutida.

(*) Hoagland, R. & Snider, G. G. — Digestibility of certain higher saturated fatty acids and of triglycerides — J. Nutrition 26, 219 (1943).

(**) Ozaki, Jumich — Biochem. Z. 189, 233-41 (1927) — C.A. 22, 802.

Tomam-se 250 grs de trimiristina bruta, leva-se a fusão em erlenmeyer e juntam-se 1000 ml de NaOH a 5 % em álcool + água (3 + 1). Aquecer o conjunto até a ebulição sob refluxo, durante 2 horas e 30 minutos.

Sem deixar esfriar, diluir com 400 ml d'água fervente, retornando à ebulição, durante mais 5 minutos.

Retirar a solução saponosa do aquecedor, recuperando o excesso de álcool, adicionar 8 gotas de uma solução alcoólica de fenoltaleima (1 %) e 750 ml de HCl a 20 %. Agitar bem: adicionando a solução ácida aos poucos até descoramento do indicador e separação dos ácidos graxos.

Ferver por mais 15 minutos, e, em seguida, deixar o conjunto esfriar e levá-lo à geladeira. O ácido mirístico pôsto em liberdade se apresenta como uma camada amarelo-clara, flutuando sobre o líquido ácido; com a baixa temperatura da geladeira, se solidificará.

Retirar a solução ácida com cuidado, a fim de evitar perdas de partículas sólidas da torta do ácido livre; dissolvê-la em éter.

Lavar a torta do ácido isolado, com 3 a 4 vezes 200 ml de água, prolongando o tratamento até não mais haver reação ácida ao papel indicador.

Recolher a porção do ácido. Recuperar o solvente.

Por este método, consegue-se isolar 215-220 grs de ácido, o que corresponde a um rendimento de 91-93 %.

O ácido isolado tem as seguintes características :

Ponto de fusão 50°,5 C; com uma recristalização em álcool a 95° C, obtem-se material com ponto de fusão a 52°,5 C.

Densidade a 60°/4° C = 0,8580.

Necessitando-se de um ácido de pureza extrema (98-99 %) deve-se recorrer à retificação a vácuo ou destilação molecular.

BEAL (*) cita a obtenção do ácido mirístico, por hidrólise da trimiristina com NaOH a 10 %. O rendimento oscila entre 89-95 % e o produto tem o ponto de fusão entre 52-53° C.

(*) Beal, G. D. — Organic Syntheses, VI (C. A. 20, 3230).

Claro está que processo semelhante poderia ser seguido na indústria, se a matéria prima (trimiristina) fosse de preço compensador o que não é o caso.

Assim sendo, a título de ilustração, mencionamos outro método de obtenção partindo do próprio sêbo de ucuúba.

Em linhas gerais, é idêntico ao que foi explanado na Parte V: o sêbo purificado pelo tratamento com éter de petróleo é saponificado, obtendo-se os ácidos graxos, por posterior acidificação e lavagem.

Estes são esterificados (metilação) e destilados fracionadamente, recolhendo-se a fração que passa a 127° C (2 mm Hg) ou 162° C (10 mm) ou 177° C (20 mm) composta principalmente de miristato de metilo.

Por saponificação de tal fração, obtém-se ácido mirístico suficientemente puro, podendo-se aumentar sua pureza, por sucessivas recristalizações.

O rendimento que se obtém é de aproximadamente 35 % do pêso do sêbo.

Industrialmente, poder-se-á aplicar o processo de desdobramento de TWITCHELL diretamente ao sêbo de ucuúba; sua utilização é extremamente recomendável quando, no desdobramento das substâncias graxas, se deseje obter ácidos graxos de boa pureza.

O conjunto de ácidos sólidos então obtidos, deve ser destilado a vácuo, em colunas industriais apropriadas, recolhendo-se a fração que passa a 208° C a 16 mm de Hg.

VELAS — Basta olharmos para a composição centesimal dos ácidos graxos da ucuúba e concluiremos pela sua extrema importância (tal como a noz moscada) para essa indústria. Formados principalmente pelos ácidos mirístico, palmítico e esteárico, pode perfeitamente servir para a produção dos ácidos citados, que têm lugar insubstituível na confecção de velas, hoje com o advento da luz elétrica, uma indústria de pouca significação para as cidades adiantadas.

PARTE VII

RESUMO:

1) Existe na flora amazônica, dentre mais de 20 espécies diferentes de *Violas* (Miristicáceas), uma, a *Viola surinamensis* Warb., que é a mais importante econômica e tecnicamente, produzindo um sêbo (gordura) de grande importância comercial.

2) A gordura compõe cerca de 67 % da amêndoa (extração com éter sulfúrico) ou seja 55 % do peso total da semente seca.

3) As sementes produtoras do sêbo devem ser conservadas com uma umidade de 7-8 %.

4) Para prensagem, não se deve aquecer a matéria prima acima de 90° C, nem tão pouco prensá-la a menos de 70°.

5) No emprêgo de solventes, consideramos o éter de petróleo, bissulfêto de carbono e benzina, os mais promissores.

6) Consideramos, após as determinações analíticas, a existência de 4,4 % de uma substância resinosa, cujo caráter químico não foi precisado.

7) A gordura bruta compõe-se de:

Ácidos graxos totais	88,0 %
Resina (?)	4,4 %
Insaponificáveis	2,5 %
Radical glicérico	5,1 %

8) Constatamos a presença dos seguintes ácidos graxos: cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e lino-leico.

9) O emprêgo mais importante desta matéria graxa é para obtenção da trimiristina, cujo preço é elevadíssimo, manufatura do ácido mirístico e na confecção de sabões e velas.

S U M M A R Y:

In the present paper the author reports that among more than twenty different species of the genus *Virola* (Myristicaceae) of the Amazon Valley, *Virola surinamensis* Warb. is economically the most important, because it produces a fat of great commercial value.

The fat makes up about 67 % of the kernel (sulfuric ether extraction) which represents about 55 % of the total weight of the dried seeds.

The author believes that petroleum ether, carbon bisulphide, and benzine, are the best solvents for the extraction of this fat.

If extraction of the fat is to be made by pressing operations, the respective raw material should not be heated over 90° C, nor should the material be pressed below 70° C. The seeds should be kept at a humidity of 7-8 %.

Presence of the following fatty acids has been determined: capric, lauric, myristic, palmitic, stearic, oleic and linoleic.

Analytical determinations have been made, and the fat was found to contain 4,4 % of a resinous substance, the chemical composition of which was not ascertained.

The crude fat consists of the following components:

Total fatty acids	88,0 %
Resins (?)	4,4 %
Unsaponifiable	2,5 %
Glycerol .(Rad.)	5,1 %

The principal value of this fat is that it is the source of trimyristin, having a high market value, and of myristic acid which is much used in the manufacture of soaps, candles and shortenings.

AGRADECIMENTOS:

O autor agradece ao Dr. Paulo Plinio Abreu pela confecção do sumário em língua inglesa, bem como às Srtas. Nazira Leite Nassar e Charitas Paula Gonçalves, pelo auxílio nos serviços de laboratório e datilográfico, respectivamente.

BIBLIOGRAFIA

1. DUCKE, ADOLFO — *Notes on the myristicaceae of Amazonian Brazil, with descriptions of new species.* (Ptes. I e II) *Journal of the Washington Academy of Sciences*, v. 86, ns. 5-6, 1936.
2. LE COINTE, PAUL — *Amazônia Brasileira. V. III. Árvores e plantas úteis.* Belém, 1934.
3. PESCE, CELESTINO — *Oleaginosas da Amazônia.* Belém, 1941.
4. MARKLEY, K. S. — *Fatty acids, their chemistry and physical properties.* New York, 1947.
5. PEREIRA PINTO, G. — *O óleo de uacú, seu estudo químico.* Boletim técnico n. 21, do I.A.N.
6. WYMAN, F. W. & CHAS. BARKENBUS — *Methyl esters of the higher fatty acids, separation of small quantities by fractional distillation.* *Industrial and engineering chemistry. Anal. ed.* v. 12, ps. 658-661, 1944.
7. MATTIL, K. F. & H. E. LONGENECKER — *Oil & Soap.* v. 21, ps. 16-19, 1944.
8. BALDWIN, A. R. & H. E. LONGENECKER — *Fatty acid analyses of known mixtures of purified methyl esters.* *Oil & Soap.* v. 22, ps. 151-153, 1944.
9. RAMOS, F. & R. C. NASCIMENTO — *Constituição química do sêbo de Ucuúba.* Atas e trabalhos do III Congresso Sul Americano de Química. 3.^a Secção dos Anais. Rio de Janeiro, 1937.
10. BAUGMAN, W. F. & GEORGE S. JAMIESON — *An analysis of Otoba Butter.* *Journal American Chemical Society.* v. 43, ps. 199-204, 1920.