

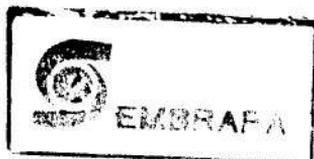
O ÓLEO DE UACÚ

(*Monopterix uacu* Spruce) Leg. pap.
(Seu estudo químico)

por

GERSON PEREIRA PINTO

(Assistente Técnico do I. A. N.)



SUMÁRIO — *Parte I — Capítulo 1) Material estudado: nome e classificação botânica; Capítulo 2) Distribuição Geográfica. — Parte II — Capítulo 3) Extração do óleo; Capítulo 4) Aspecto do óleo; Capítulo 5) Solubilidade em diversos solventes. — Parte III — Capítulo 6) Determinações físico-químicas; Capítulo 7) Reações de caracterização do óleo; Capítulo 8) Pesquisa de vitaminas. — Parte IV — Capítulo 9) Estudo dos ácidos graxos; Capítulo 10) Composição do óleo. — Parte V — Capítulo 11) Conclusões e resumos em português e inglês; Capítulo 12) Bibliografia.*

INTRODUÇÃO

O presente trabalho versa sobre o estudo químico do óleo de uacú (*Monopterix uacu*) Spruce, realizado na dependência de óleos da Secção de Química do Instituto Agronômico do Norte (I. A. N.).

Foi efetuado com o intuito de esclarecermos sua composição química, aliás, sem qualquer referência na literatura especializada que consultámos.

Tratando-se de um óleo comestível, produzido por árvores que proliferam no Alto Rio Negro, Estado do Amazonas, achámos conveniente êsse estudo, não somente como informação, mas, também, como base e julgamento para a pesquisa tecnológica futura. Como o leitor verificará, concluímos por achar difícil seu aproveitamento tecnológico no presente estado de desenvolvimento da indústria de óleos e gorduras no Norte do Brasil. Acreditamos, todavia, que, no futuro, quando a Amazônia arregimentar tôdas as suas fontes de produção de óleos, um lugar de relêvo será ocupado pelo de uacú, dadas as suas ótimas qualidades como óleo alimentício.

Esta é, portanto, u'a modesta e despreziosa contribuição à química da composição desse desconhecido óleo brasileiro.

PARTE I

1) Material estudado

Quem percorre a Amazônia fica admirado ante as estranhas raízes colocadas externamente ao solo, às vèzes ramificadas, constituindo o que se chama *raízes tabulares* ou, vulgarmente, *sapopemas*.

As sumaúmas gigantes e a paxiúba são exemplos característicos. O uacú, semelhante à sumaúma, apresenta também pronunciados sapopemas.

Suas sementes produtoras do óleo estão localizadas uma em cada vagem*, que é de tamanho grande e alada. São circulares e achatadas transversalmente, apresentando-se (as que sofreram nosso exame) com as seguintes dimensões médias:

Comprimento	35 mm
Largura	30 mm
Diâmetro	8 a 10 mm

Executámos cêrca de 250 determinações, encontrando os seguintes valores médios:

Porcentagem de casca sôbre o pêso das sementes ...	8.8 %
Pêso unitário médio das sementes com cascas	5.49 gr.
Pêso unitário médio das sementes sem cascas	5.00 gr.

Sumàriamente, a semente é constituída de uma amêndoa de côr verde-clara, recoberta por uma casca coriácea e não mui difícil de ser retirada. Com algum esfôrço, pode ser quebrada ao meio.

Os nativos recolhem-na, secam-na e obtêm seu óleo pelo rudimentar processo da fervura com água. A camada oleosa que sobrenada é retirada com concha de madeira ou outro objeto semelhante.

O óleo que sofreu o presente estudo nos chegou às mãos com as seguintes indicações:

“Óleo de uacu, colhido no alto Rio Negro. E’ empregado pelos índios para a alimentação.”

* Informação da secção de Botânica do I.A.N.

De fato, o material foi reconhecido como sendo óleo de uacú, produzido por uma leguminosa pap., *Monopterix uacu* Spruce.

Entre os nativos, êste óleo é utilizado para a alimentação. Não sòmente a matéria graxa sofre aproveitamento, mas as próprias sementes são comidas assadas ou cozidas.

Na literatura regional encontramos no livro de PAUL LE COINTE, *A Amazônia Brasileira*, III volume: "Árvores e Plantas úteis", a seguinte referência:

"Uacú — *Monopterix uacu* Spruce (Leg. pap.) árvore grande.

Loc. — Rio Negro.

Car. — Sapopemas, muito altas, enormes, ramificadas acima do chão.

Ind. — As sementes são oleaginosas, sendo seu óleo comestível e servindo para a alimentação".

No boletim técnico do IAN n.º 18 — "Notas sôbre a Flora Neotrópica, II — As Leguminosas da Amazônia Brasileira", por ADOLFO DUCKE, à página 158, encontramos interessantes dados sôbre a classificação botânica da matéria prima em estudo.

Além desta referência, encontramos apenas ligeira citação no relatório do mesmo naturalista, *Colheita de Material Botânico na Região Amazônica* (1929-30 a 1931-33).

Sendo o óleo citado sem nenhuma referência na literatura técnica consultada, trata-se, portanto, segundo nos consta, do primeiro estudo já efetuado no material em aprêço: daí a justificação do título do nosso trabalho.

Há ainda por salientar a divergência de escrita da palavra UACU: alguns escrevem-na UAUCU, outros, porém, UACU.

Contudo, parece-nos ser a segunda forma uma abreviação da primeira citada. Sendo a mais usada entre os naturais da região onde floresce, passaremos a empregá-la durante o decorrer do presente estudo.

2) Zona fitogeográfica

O uacú, segundo informações verídicas que pudemos obter, não é uma planta ubiqüista: sua zona de dispersão é relativamente pequena. Pertence à famosa flora do Rio Negro que, segundo o

Dr. ADOLFO DUCKE, é sem igual na Amazônia, não somente devido ao número, mas *devido à extrema beleza das flores locais*.

O Rio Uaupés (também chamado Vaupés e Caiari), ao lado ocidental do Rio Negro e norte do Solimões, é o local de suprema beleza da flora citada. Aí, entre as árvores de grande porte, de altas e ramificadas sapopemas, aparece-nos o uacú.

Floresce também um pouco mais abaixo, nas proximidades do Rio Curicuriari, entre este e o Rio Uaupés já citado.

Contudo, salienta o mesmo Dr. DUCKE haver encontrado o uacú nas margens do Rio Solimões, nas proximidades de São Paulo de Olivença.

Nos locais citados, a densidade de florescimento é grande, havendo enorme abundância de sementes e do óleo.

No entanto, a dificuldade existente no transporte, desde as cabeceiras do Rio Negro e Uaupés até Manaus, é sobremodo grande, sendo este um dos fatores vitais, a nosso ver, contrários ao aproveitamento desta oleaginosa.

PARTE II

3) Extração do óleo

Entre os vários processos para a obtenção dos óleos, salientam-se, como sabemos, os de prensagens e solventes.

Se bem que antigamente o último referido fôsse pouco usado para a obtenção de óleos alimentícios, devido a vários fatores, hodiernamente há certa tendência, principalmente no Velho Mundo, para se tornar generalizado seu uso em tal circunstância, especialmente devido aos melhoramentos atingidos na produção de solventes atóxicos.

Nos Estados Unidos da América do Norte, antes da Segunda Grande Guerra, pouquíssimas indústrias empregavam solventes para obter um bom óleo alimentício. JAMESON (1) responde em parte a este conservantismo industrial, argumentando que a prolifera situação em que se encontravam as fábricas de prensas em geral, era fator predominante na questão.

É bem verdade que, de acordo com o material que se trabalha, há exigência deste ou daquele processo. Contudo, na atualidade, os processos de extratores com solventes vêm ocupando sempre melhor posição em relação ao antigo sistema de prensas.

Para o nosso trabalho em laboratório servimo-nos de uma prensa especializada para trabalhar com pequena quantidade de amostras, fabricada por FRED S. CARVER, New York.

As sementes, após prévia limpeza e secagem, foram repartidas em pedaços não superiores a 0,25 de polegada e lançadas dentro da camisa da prensa. A frio, a quantidade de óleo obtida é pequena, mas a quente conseguimos aumentá-la.

Em trabalhos de prensagens industriais não há nenhum inconveniente em se aquecer o material a 60° e mesmo a mais elevada temperatura, devido ser o óleo obtido, tanto a frio como a quente, de coloração sobremodo escura.

O rendimento em condições industriais, operando-se com 9 a 10% de umidade, não vai além de 12%. É, sem dúvida, um rendimento baixo. Devido à côr verde intensa dêsse óleo e ao seu baixo teor sôbre a semente, julgamos mais aconselhável sua extração por solventes. A benzina (§ 6) é um excelente solvente para êsse óleo e, em tal caso, o rendimento da extração será grandemente compensador.

Encontramos para o teor em óleo da amêndoa, operando-se nas condições acima, cêrca de 28.8%, ou seja: 28.4% sôbre a semente integral, sem umidade.

4) Aspecto do óleo

O óleo de uacú, extraído por prensagem, tinha aspect: em tudo semelhante ao obtido pelos nativos. Apresentava-se, porém, com coloração mais clara, contendo em depósito mucilagens e gomas.

É um líquido verde-escuro, com reflexos amarelados na superfície, possuindo aroma que lembra o *melado* nordestino, não se apresentando com paladar apreciável.

Cabe aqui uma observação importantíssima; o óleo obtido por fervura (portanto, praticamente já desmucilado) não adquire ranço com facilidade, conservando-se longo tempo, o que não acontece com o obtido por prensagem. Torna-se necessário proceder à desmucilagem logo em seguida à extração, pois uma demora de cinco ou mais dias é o suficiente para a rancificação, embora em grau mínimo.

A amostra com que iniciámos nossas análises já se encontrava colhida há 10 meses, apresentando-se, no entanto, em ótimo estado. Essa amostra tinha sido obtida pelo processo de *fervura* com água.

O óleo obtido por extração com o éter de petróleo também denotava coloração verde-escura intensa.

Posteriormente concluímos pela extraordinária dificuldade de remoção apresentada pelo referido corante.

5) Solubilidade

Fizemos o teste de solubilidade para o óleo de uacú, utilizando dez dentre os solventes mais empregados para êsse mister.

A execução foi levada a efeito da seguinte maneira: a cada 2 ml do óleo juntámos 2 ml do solvente, agitámos e observámos o seguinte resultado:

Ordem	SOLVENTES EMPREGADOS	Resultado	OBSERVAÇÕES
1	Acetona.....	++++	+ = pouco solúvel
2	Álcool Etilico.....	+++	++ = medianamente solúvel
3	Benzeno.....	++++	+++ = quase inteiramente solúvel
4	Clorofórmio.....	+++	++++ = solúvel
5	Éter de Petróleo.....	++++	
6	Éter Sulfúrico.....	++++	
7	Etilenoglicol.....	+	
8	Sulfureto de Carbono.....	++++	
9	Tetracloroeto de Carbono..	+++	
10	Benzina.....	++++	

Vemos, portanto, que sua extração em determinações analíticas rápidas pode ser executada utilizando-se como solvente tanto o éter de petróleo, benzina, éter sulfúrico, benzeno ou acetona. Êstes são os solventes de melhor rendimento.

PARTE III

6) Determinações físico-químicas

Antes de qualquer pesquisa de ordem tecnológica, é necessária a pesquisa de laboratório. Essa observação é tanto mais importante quanto mais desconhecido for o material em estudo.

As propriedades físico-químicas das matérias graxas, de um modo geral, são refletidas pelas determinações vulgarmente conhecidas como *índices*. Não é raro mesmo encontrarmos tais números encobertos sob a denominação de *constantes*... Entretanto, tais denominações não exprimem a realidade.

Sabe-se que, quantitativamente, há variações por vezes grandes, sofridas por um mesmo óleo, durante certo tempo. Assim, é sobejamente conhecido que um óleo, tendo hoje uma acidez livre x , não apresentará o mesmo valor se efetuarmos tal determinação após três ou seis meses, por exemplo. Há fatores estranhos ao próprio material, tais como a luz, calor, umidade, etc., que influenciam grandemente reações, algumas biocatalíticas, responsáveis por tais variações.

Não somente a acidez livre, mas, dentro de limites relativamente estreitos, a densidade, refração, índice de iodo, éster, HEHNER, etc. sofrem variações, parecendo-nos que apenas o índice de KOETSTORFER possa ser considerado como o menos variável.

Os valores das determinações acima referidas são, portanto, função do tempo e condições do ambiente, suscetíveis de apresentarem variações.

O que comumente encontramos na literatura como *constantes* nada mais são que *constantes limites*, ou seja: indicam o intervalo em que as reações correspondentes se efetuam. É necessário executarmos uma grande série de determinações sobre um mesmo óleo para que possamos determinar os limites de variação. Não cabe neste pequeno trabalho a discussão dos fatores individuais que contribuem para tal variação; passemos, por isso, a expor as determinações que efetuámos no material em estudo.

Determinação dos caracteres físicos: Sob o título acima compreendemos as determinações executadas com métodos físicos.

Obtivemos os resultados:

Pêso específico (25º/4)	0.9079
Pêso específico (15º/4)	0.9140
Ponto de fusão do óleo (cap.)	22.7 C
Ponto de solidificação	20.8 C
Refração (Abbé a 25º)	1.4656
Refração Butiro-refratômetro	59.5

As determinações acima discriminadas já nos podem dar ligeira visão da composição qualitativa do material analisado.

Densidade: Esta determinação foi levada a efeito por dois métodos distintos: balança Westphal Mohr e picnômetro. Ambos forneceram resultados concordantes.

Para têrmo de comparação, temos os valores desta característica para vários óleos e gorduras.

Óleos	Densidades a 15º.5 C.
Óleo de côco	0.926
Óleo de algodão	0.922
Óleo de bacaba	0.918
Óleo de patauí	0.917
Óleo de oliva	0.916
Óleo de uacú	0.914

Um dos óleos de mais baixa densidade é o conhecidíssimo óleo de oliva; mesmo assim, o óleo de uacú coloca-se sob o mesmo na tabela supra. Tem, portanto, muito baixa densidade. Êste fato indica-nos a presença de ácidos graxos de elevado pêso molecular (acima de C₁₈), o que ficou demonstrado posteriormente, pôsto que constatámos a presença do ácido araquídico e linocérico.

Aliás, essa é uma das características fundamentais dos óleos de leguminosas.

Ponto de fusão: Empregámos o clássico processo do tubo capilar, segundo MULLIKEN. Obtivemos temperatura algo elevada, outro fato que confirma a observação anterior e, ainda, que o óleo em questão é perfeita gordura quando em clima frio.

Ponto de solidificação: Também elevado e acima da média. Esta determinação é de grande importância quando do emprêgo do óleo na culinária.

Refração: Usámos o clássico refratômetro de ABBÉ. O valor dado para o Butiro-refratômetro foi calculado.

O índice de refração encontrado é, porém, idêntico ao do padrão para o óleo de oliveira, confirmando a presença de ácidos de elevado pêso molecular na constituição dos glicéridos do óleo.

Com exceção do ponto de solidificação, as determinações anotadas estão próximas das constantes limites do óleo de oliva e do nosso conhecido patauá: o óleo de palma possui também caracteres físicos parecidos.

Caracteres químicos: Executamos a seguir as determinações com métodos químicos, as quais nos forneceram as seguintes médias:

Índice de saponificação	192 - 194
Índice de iôdo (HANUS)	60.4
Reichert — Meissl	1.65
Polenske	0.48
Acidez (oléico)	1.4 %
Valor de ácido	2.78
Éster	189.2
Insaponificáveis	0.6 %
Glicerina calculada	10.3 %
Ácidos graxos totais	94.8 %

Em rápida discussão teremos:

Índice de KOETSTORFER (Saponificação): Êste índice, abaixo da média, confirma as primeiras observações feitas sôbre a presença de ácidos de elevado pêso molecular. Note-se estar êste índice entre os valores limites para o óleo de oliveira.

Índice de iôdo: O índice de iôdo, sendo igual a 60,4, coloca-o entre os óleos não secativos. É algo inferior ao correspondente no óleo de oliveira.

REICHERT-MEISL: . . Êste índice, inferior a 2,00, confirma as observações feitas quando nos reportamos ao índice de saponificação. É relativamente um óleo pobre em ácidos voláteis solúveis.

POLENSKE: Indica pobreza relativa em ácidos voláteis insolúveis.

Valor de ácido e acidez (oléico): O óleo em exame apresentou uma acidez insignificante. Esta indicação é sobretudo animadora, visto demonstrar ótimo estado de conservação da amostra analisada, fato da maior importância no comércio dos óleos comestíveis. Ademais, sua refinação na parte tocante à neutralização é uma operação sobretudo econômica.

Éster e insaponificáveis: O primeiro valor é próximo do apresentado para o índice de saponificação; indica baixa percentagem de ácidos livres.

O pequeno teor em insaponificáveis é fator importante quando da sua aplicação na indústria.

Eis as interpretações de caráter geral, que podemos tirar, dos valores achados para os caracteres químicos da amostra analisada do óleo de uacú.

A análise apresenta também grande semelhança com a da "Shea Butter" (2)

Densidade (15,5)	0.9166
Ponto de fusão	23 a 32°
Ponto de solidificação	17 a 27°
Índice de saponificação	186 a 196
Índice de iôdo	56 a 62
Insaponificáveis	0.5 a 3 %

Seu índice de iôdo e saponificação enquadram-se entre os limites dados para "Shea Butter"; entretanto, pela composição dos ácidos graxos podemos colocá-lo entre os óleos pertencentes ao grupo do ácido oléico *.

Comparando as principais características físico-químicas do óleo de oliva e as do óleo em estudo, vemos uma semelhança digna de nota. À exceção do índice de iôdo e do ponto de solidificação, existe concordância entre os valores.

* VD. BAILEY: *Oil and Fat Products*.

	Uacu	Oliva **
Densidade (15°,5 C)	0.914	0.913 - 0.919
Refração (25° C)	1.4656	1.4660
Ponto de solidificação	21° C	0° - 6° C
Índice de saponificação	192 - 194	185 - 200
Índice de iôdo	60	77 - 94
Insaponificáveis	0. 6 %	0.6 % - 1.3 %

Evidentemente, dado ter elevado ponto de solidificação, não poderá substituir o óleo de oliva em tôdas as suas aplicações, mas seus caracteres não discordam entre si; é mais um fator em abono ao seu emprêgo na alimentação.

Portanto, um óleo apresentando-se sem sabor pronunciado, ótimo estado de conservação, textura não graxa, aparência brilhante e limpa, características químicas com os índices de iôdo e saponificação adequados, pode ser considerado como bom óleo para cozinhar, se utilizado nos climas quentes, sofrendo, evidentemente, prévio beneficiamento (demargarinação, etc.).

Empregado nos climas frios, êle permanecerá sólido e poderá sofrer utilização na confecção das manteigas vegetais, margarinas, etc..

Para as aplicações mencionadas, existe uma qualidade desfavorável; sua côr verde-escura. Tratando-se de um óleo de mesa, exige o comércio produto quase incolor. Entretanto, contornámos esta dificuldade, provocando seu descoramento por um processo especial.

Obtivemos também sabões com o óleo em estudo: principalmente os do potássio apresentaram-se com ótima consistência e, para os sabonetes de coloração esverdeada, não há necessidade do uso de corantes.

** VD. JAMIESON, G. S., *Vegetable Fats and Oils*.

7) Reações de caracterização do óleo

Tratando-se de um óleo pela primeira vez estudado, não poderíamos deixar de efetuar as reações de caracterização, comumente empregadas para tal fim.

Testámos, pois, seu comportamento frente aos principais reativos usados, e verificámos de modo geral o desenvolvimento de colorações.

Reação de HEYDENREICH:

Numa cápsula de porcelana, colocámos 5 ml de ácido sulfúrico a 66º Bé e, com uma pipeta, deixámos cair 6 gôtas do óleo em exame. Ao cabo de dois a três minutos, observámos as seguintes reações cromáticas:

Côr: Amarela com estrias alaranjadas; por agitação passa a alaranjada intensa. Naturalmente que as colorações obtidas referem-se às que se manifestaram na zona de contato entre o óleo e o ácido. Talvez esta coloração alaranjada seja devida ao tempo de armazenagem da amostra do óleo.

Reação de HAUCHECORNE:

Em um tubo de ensaio colocámos 6 ml de óleo, com 2 ml de ácido nítrico (3 + 1) e não observámos reação colorida. Aquecemos vinte minutos em banho-maria e, não havendo desenvolvimento de côr, concluímos pela inércia do reagente em aprêço sôbre o óleo.

Reação com o ácido nítrico:

Tratámos o óleo com ácido nítrico em volumes iguais. Obtivemos coloração rósea. Em nova observação, feita vinte e quatro horas depois, destacámos o aparecimento de três camadas, com côres distintas: uma inferior, de coloração marron-escura, u'a média, alaranjada, e uma superior, amarela.

Consideramos esta a reação mais característica do óleo de uacu*.

* As reações acima foram efetuadas em cápsulas de porcelana de fundo chato: a última, após a execução como ficou estabelecido, fizemos novo teste usando um tubo de ensaio.

O óleo usado sofreu prévia descoloração.

8) Pesquisa de Vitaminas

A seguir, nossas observações se dirigiram para a pesquisa de vitaminas lipossolúveis no material em questão.

Tratando-se de um óleo usado como alimento pelos nossos nativos, era, portanto, necessário executar testes, ao menos qualitativos, a fim de obtermos qualquer indicação a respeito. Para estas pesquisas empregámos os clássicos métodos de CARR-PRICE, FEARON, WAIT e WARSON.

Reagente de CARR-PRICE:

A solução clorofórmica do óleo foi tratada com cloreto de antimônio a 30%, tendo sido observada uma fugaz coloração azul. Com êste resultado podemos considerar positivo o valor da reação.

Reagente de FEARON:

Com o reagente de FEARON executámos o teste como de comum e obtivemos resultados negativos.

Reagente de WAIT:

Êste reagente, que é composto pela dissolução de ácido fosfomolibdico em ácido acético concentrado, foi feito atuar sobre o óleo em questão. Notámos coloração verde-esmeralda inicial (indicação provável de vitamina D), seguindo-se pelo aparecimento de coloração azul, característica da Vitamina A.

Reagente de DRUMOND & WARSON:

O tratamento do óleo pelo ácido sulfúrico forneceu-nos uma coloração violêta purpúrea: consideramos positivo o teste.

Conclusão: Compreende-se, pelas reações acima, que é provável a existência da vitamina A (provitamina) e vitamina D (esta última encarada sob reserva).

Quanto a esta observação, é necessário um ensaio em laboratório especializado, para cabal comprovação quali-quantitativa da questão.

PARTE IV

9) Estudo dos ácidos graxos

De uma maneira geral, a separação dos ácidos graxos sólidos e líquidos do óleo de uacú foi executada inteiramente, pelos métodos clássicos de TWITCHELL e TORTELLI-RUGGERI.

Fizemos uma associação dos dois métodos e, após têmos elementos indicativos da constituição qualitativa dos ácidos graxos, experimentámos a destilação dos ésteres metílicos com uma aparelhagem improvisada, cujos resultados serão transcritos posteriormente.

Para a determinação do teor em ácidos totais, fizemos várias saponificações do óleo. Encontrámos, como média de 5 determinações, o seguinte: pela saponificação de 50 g do óleo, obtivemos 47.4 g de ácidos graxos totais, o que significa uma percentagem de 94.8%.

Os ácidos graxos apresentaram cor amarelo-âmbar, consistência sólida à temperatura ambiente e untuosos ao tato: quando liquefeitos, tomam coloração avermelhada.

Aquecidos, fundiram entre 43 — 47°, valor bem mais elevado que o encontrado para o ponto de fusão do óleo, que foi igual a 22°7.

Encontrámos nas determinações do índice de iodo o valor 64.6, que concorda estreitamente com o valor teórico 63.7.

O índice de neutralização dos ácidos totais foi achado igual a 200.9, aproximado, portanto, do valor teórico do índice de saponificação, que é 202.4.

Por sua vez, calculando-se por meio dos índices encontrados o teor em ácidos totais no óleo, encontra-se o valor médio 94.3%, que se aproxima do determinado praticamente: 94.8.

Como ressaltamos no início, utilizámos dois métodos para a separação dos ácidos graxos saturados e insaturados:

- a) Método de TWITCHELL (3), que nos permitiu a obtenção de ácidos graxos saturados, com satisfatória pureza, para seu estudo subsequente.

- b) Método de TORTELLI e RUGGERI (4) — método oficial italiano, que nos forneceu ácidos graxos insaturados, mais puros que os de TWITCHELL.

De início, executámos a separação dos ácidos graxos saturados (sólidos), pelo método (a), obtendo em média o seguinte valor:

Ácidos sólidos 28,5 %

Para o índice de iôdo dos ácidos sólidos brutos encontrámos o valor 1.5, concluindo, dêste modo, pela pureza satisfatória dos ácidos em questão. Calculámos o teor em ácidos líquidos como 71.5% dos ácidos totais, partindo do valor encontrado para os ácidos sólidos. Recapitulando, temos, pelo método de TWITCHELL:

Ácidos saturados (sólidos) 28.5 %

Ácidos insaturados (líquidos) 71.5 %

Estudo dos ácidos líquidos: Para estudo dos ácidos líquidos utilizámos o processo de RUGGERI-TORTELLI. Como sabemos, êste processo baseia-se na solubilidade em éter dos sais de chumbo dos ácidos líquidos, permitindo, dêste modo, sua separação dos ácidos sólidos.

Aplicámos o processo citado seguindo rigorosamente o método descrito, e obtivemos ácidos líquidos de côr amarelo-citrina, o que pode ser considerado como sinal característico de boa pureza. Trabalhámos com 25 g de ácidos totais, obtendo 17.8 g de ácidos insaturados.

Calculámos sua percentagem, que é $17.8 \times 4 = 71.2\%$.

A determinação do índice de iôdo pelo método de HANUS nos forneceu o valor 90.24.

Para o ponto de fusão dos citados ácidos líquidos, obtivemos o valor de 18°.

Analisando êsses dados, podemos emitir as seguintes considerações: existe ácido oléico só ou em mistura com os ácidos lino-léico ou linolênico. Para examinarmos as hipóteses supra, executámos o clássico processo de bromação dos ácidos insaturados e posterior estudo da solubilidade dos produtos obtidos no éter sulfúrico e de petróleo.

O processo acima foi pôsto em prática tal como preconizam seus autores, EIBNER e MUGGENTHALER (5): utilizámos 15 g de ácidos líquidos, que foram dissolvidas em 150 ml de éter sulfúrico previamente sêco sôbre cloreto de cálcio.

Mantivemos a solução sob 0° C e, após termos obtido a temperatura de 5° C, adicionámos lentamente, aos poucos, a fim de evitarmos tôda e qualquer elevação de temperatura, 17.0 g de bromo (quantidade dupla da que será absorvida pelos ácidos líquidos em referência).

Deixámos 48 horas em contato: passando êsse tempo, não notando nenhuma precipitação, concluímos pela ausência de hexabrometos, o que era de esperar, devido a o índice de iôdo estar mais próximo do valor teórico do índice de iôdo do ácido oléico. Riscámos, portanto, de nossas suposições, a existência de ácido linolênico.

Expulsámos a seguir o éter sulfúrico, secámos o material cuidadosamente em estufa a vácuo e, após obtermos constância de pêso, dissolvêmo-lo em éter de petróleo. Resfriámos o conjunto nas proximidades de 0°, conservando-o 18 horas na geladeira, e continuámos a não constatar cristalização. Concentrámos então a 1/4 do volume primitivo, tornámos à geladeira e, após 10 horas de refrigeração intensa, não tendo obtido cristais visíveis, excluímos a presença de tetrabrometos, confirmando-se, portanto, a ausência do ácido linoléico, ao menos nas condições expostas. Se o houver, será em quantidades tão ínfimas que não pudemos forçar a cristalização do respectivo tetrabrometo.

No produto bromado obtido dosámos o bromo pelo processo de STEPANOW e conseguimos um teor calculado em bromo de 36.30%, valor muito próximo da percentagem em bromo dos dibrometos do ácido oléico, que é 36.18 (6).

Calculámos indiretamente qual deverá ser a percentagem dos ácidos líquidos nos ácidos totais, partindo dos índices de iôdo dos ácidos totais e dos ácidos líquidos, obtendo o seguinte resultado:

$$\text{Ácidos líquidos por cento} = \frac{64.6 \times 100}{90.24} = 71.6$$

valor concordante com o calculado, segundo os dados obtidos quando da aplicação do processo de TWITCHELL.

Concluímos finalmente que a composição dos ácidos líquidos totais é:

Ácido oléico 100 % devido aos seguintes itens:

- a) Índice de iôdo 90.24 próximo ao valor teórico para o do ácido oléico = 89.93 (7).
- b) Ponto de fusão nas proximidades de 18° C idêntico ao do dito ácido.
- c) Teor em bromo do dibrometo concordante com o valor teórico.
- d) O índice de neutralização foi achado igual a 201.7, próximo também ao do ácido em questão, que é igual a 198.6.

Estudo dos ácidos sólidos (saturados): O estudo dos ácidos sólidos requer não somente aparelhagem adequada, quando trabalhamos com o método de distilação dos ésteres, como, também, muita experiência e habilidade, se usamos os processos comuns de cristalizações fracionadas.

Para o nosso trabalho, utilizámos as frações obtidas pela separação segundo o método de TWITCHELL, já referido, as quais, ainda que se apresentassem em ótimo estado de pureza (índice de iôdo 1.5.), foram recristalizadas, entretanto, a fim de obtermos um produto sem impurificações.

Após várias recristalizações em álcool, obtivemos finalmente cristais de cor branca com leves reflexos citrinos.

Redeterminámos posteriormente o índice de iôdo dos mesmos e obtivemos o valor 0, satisfazendo-nos seu estado de pureza.

Determinámos o seu ponto de fusão, usando o processo do tubo capilar, segundo MULLIKEN: fundiram entre limites estreitos de temperatura, que foram 63.1 — 65.5. A seguir, determinámos seu índice de neutralização, encontrando o valor 199.0, que concorda com o calculado: 198,9.

Pelos dados para os índices de neutralização dos ácidos sólidos e dos líquidos calculámos o mesmo índice nos ácidos e obtivemos 200,9, número concordante com o achado, 200.9.



Entretanto, pela simples observação do citado índice, nos era impossível predizer qual a composição qualitativa dos ácidos sólidos.

O índice de neutralização está abaixo da média, outro indício sumamente importante da presença de ácidos superiores ao esteárico.

A fim de obtermos certos esclarecimentos sôbre a constituição dos ácidos saturados presentes, fizemos uma série de cristalizações fracionadas em álcool etílico de 95%, 90%, 80%, 70%, 60%, obtendo os resultados do quadro seguinte:

FRAÇÕES	Álcool	Pêso da fração	%	P. fusão	OBSERVAÇÕES
A.....	95%	15,1	60,4	71.5-73.5	A. Esteárico + A. Superiores
B.....	90%	1,3	5,2	63-69	A. Palmítico + A. Est. + + A. Superiores
C.....	80%	3,0	12,0	59.2-64.6	A. Mirístico + A. Palm. + A. Esteárico.
D.....	70%	2,55	10,2	50.2-61.2	A. Mirístico + A. Palm.
E.....	60%	3,05	12,2	53-54	A. Mirístico, talvez imp. com ácidos inferiores.

A fração A, a maior de tôdas, apresentou-se com ponto de fusão compreendendo os do ácido esteárico e araquídico. Como, no entanto, êste último raríssimas vêzes ocorre desacompanhado, é de supor a presença de outros ácidos de maior pêso molecular. Portanto, quando escrevemos ácido araquídico, fica subentendido o próprio e outros superiores, que porventura possam ocorrer *.

A fração B forneceu-nos uma provável mistura de ácidos palmítico, esteárico e outros de mais elevado pêso molecular. Na fração C constatámos a presença dos ácidos mirístico e palmítico, bem como nas restantes. Muito nos auxiliou na caracterização do ácido mirístico, a técnica preconizada por G. RODILLON (8), baseada na reação dos sais de lítio do referido ácido.

* Posteriormente, como veremos, ficou constatado a presença do ácido linoléico.

A fração E é composta de ácido mirístico quase puro, devendo o ponto de fusão inicial de 53° ser resultante da presença de traços de ácidos voláteis, os quais não nos foi possível caracterizar devido à sua pequena quantidade.

As frações acima foram recristalizadas continuamente em álcool das diversas concentrações, obtendo nas frações purificadas os ácidos esteárico, palmítico e mirístico perfeitamente definidos. A fração do ácido araquídico não se apresentou com ponto de fusão nítido.

Portanto, a composição qualitativa provável dos ácidos sólidos do óleo de uacú é a seguinte:

Ácidos Voláteis
 Ácido Mirístico
 ” Palmítico
 ” Esteárico
 ” Araquídico
 Ácidos Superiores

10) Composição quantitativa do óleo

Para a determinação dos ácidos voláteis nos baseamos nos dados obtidos para os índices de REICHERT MEISSL e POLENSKE, êste para os insolúveis e aquêle para os solúveis em água.

Adotamos êsse critério, visto ser diminuta as quantidades em que ocorrem no óleo; em afirmativa a esta asserção, basta compararmos os valores encontrados para os dois índices com os idênticos de outros óleos ricos em ácidos de baixo pêso molecular.

	R. M.		P.	
Óleo de côco	6	a 8	15	a 18
Óleo de palma	4.8	a 7	9.4	a 11
Babaçu	5.8	a 6.2	10.2	a 11.3

Resolvemos, outrossim, calcular a quantidade dos ácidos voláteis solúveis, em ácido caprílico, e a dos insolúveis, em ácido cáprico.

O cálculo citado é simples, dispensando maiores esclarecimentos.

R. MEISSL	1.65
POLENSKE	0.48

calculando em ácido caprílico (R.M.) e cáprico (P.), o que nos dará os valores mais elevados teremos:

Ácidos voláteis totais % = 0.64, sendo:

Ácido caprílico	0.48 %
Ácido cáprico	0.16 %

valores êstes que, recalculados sôbre a percentagem de ácidos graxos sólidos totais, nos forneceram:

Ácido caprílico	1.68 %
Ácido cáprico	0.56 %

Para o estudo quantitativo dos ácidos sólidos não voláteis empregámos o conhecido método de destilação fracionada, a vácuo, de seus ésteres metílicos.

Há grande vantagem na utilização dêste método, uma vez que é mais rápido, prático e econômico, como, também, mais elegante e técnico.

O método citado pode ser empregado para misturas contendo ácidos saturados e insaturados ou para separação individual dos ácidos em cada um dos dois grandes grupos: êstes poderão ser separados um do outro, por cristalização em solventes apropriados, sais metálicos, derivados bromados, etc., a várias temperaturas.

Sem dúvida alguma, devemos o aperfeiçoamento dos métodos de destilação fracionada aos magnatas da técnica de trabalho com os produtos petrolíferos: os americanos do norte e inglêses.

Não foram seus inventores ou, mesmo, seus utilizadores em primeira mão, mas os aperfeiçoamentos introduzidos na técnica de destilação em laboratórios dos produtos derivados do petróleo, deram-lhes cabais experiências, proporcionando a introdução de novas normas de trabalho, com o estudo das condições que influenciam a destilação, com respeito à teoria, prática e desenho da aparelhagem.

Nas considerações práticas devemos salientar a fundamental influência na coluna da destilação, dos fatores: material de construção, dimensões, material de enchimento (packing material), e queda de pressão no interior da coluna. A este respeito citamos o excelente trabalho de NORRIS e TERRY (9) que discute largamente todos os pontos de influência nas operações de destilação.

Também, quanto aos tipos de colunas e suas eficiências, reportamo-nos aos trabalhos de WALTER J. PODBIELNIAK (10) e LONGENECKER (11), que tratam mais exaustivamente do assunto.

Necessitando aparelhagem para destilação de pequenas quantidades de ésteres, encontramos nas publicações de BUSH e SCHWARTZ (12) e JANTZEN (13) tipos de grande eficiência.

Para o nosso trabalho utilizámos um método misto, para a separação dos ácidos saturados e insaturados e posterior fracionamento a vácuo. Separámos, inicialmente, os ácidos saturados dos não saturados, pelo processo dos sais de chumbo solúveis em éter sulfúrico — método oficial A.O.A.C. (14) — pois trabalhámos com óleo de leguminosa, rico, portanto, em ácidos de elevado peso molecular e com elevada percentagem de ácidos insaturados, segundo os trabalhos de T. P. HILDITCH (15).

Seguindo o método citado, separámos os ácidos sólidos e, em seguida, efetuámos a operação de metanólise, da seguinte maneira (16): levámos à ebulição, durante 12 horas, 180 g da mistura de ácidos sólidos com 360 g de álcool metílico previamente seco com cloreto de cálcio anidro, tendo em dissolução 2 por cento de ácido sulfúrico concentrado. Depois do tempo necessário à metanólise, recuperámos o álcool pela destilação em banho-maria, dissolvemos o resíduo em éter sulfúrico e lavámos com água pura, depois, com uma solução a 2 por cento de carbonato de sódio, a fim de removermos os ácidos graxos não esterificados na reação, que, como sabemos, não é cem por cento quantitativa.

HILDITCH reporta ser de 97 a 98 por cento a eficiência do processo preconizado.

A mistura de ésteres apresentou-se sólida à temperatura ordinária e de coloração marron-escuro.

Efetuímos sua destilação fracionada em um aparelho improvisado, seguindo, em linhas gerais, o citado no trabalho de HILDITCH

(*The Chemical Constitution of Natural Fats*, pg. 375, ed. 1941) porque, não dispunhamos de aparelhagem moderna, como as encontradas nas referências anteriormente feitas. Portanto, sendo efetuada a operação de destilação em aparelhagem de tipo primitivo, não podemos, de modo algum, referirmos como sendo absolutos os resultados que mais adiante serão transcritos.

Quer-nos parecer, entretanto, que servirão como dados grandemente aproximados da constituição quantitativa verdadeira dos ácidos sólidos, do óleo estudado. Acresce ainda o fato de termos trabalhado com um óleo apresentando mistura de ácidos graxos algo complexa, o que diminui mais a eficiência do fracionamento, em um aparelho primitivo como o que foi usado.

Fizemos uma primeira destilação a fim de separarmos as frações preliminares:

Quadro A

Fração	Temperatura	Pressão (mm Hg)	Pêso
I	140 - 160	5	17.35
II	156 - 180	4	28.34
III	181 - 195	4	32.48
IV	186 - 210	3	25.42
V	201 - 220	2	9.63
Resíduo	> 220	2	8.78
			122.00

Ligada à aparelhagem, funcionou uma bomba de vácuo "METROVAC" especialmente construída para trabalhos com alto vácuo, fabricada pela firma inglesa *W. Edwards & Co.*

Separamos 6 frações (inclusive o resíduo), tendo começado o fracionamento com 5 mm Hg. de pressão, terminando-o com 2 mm Hg.

As temperaturas foram tomadas quando da queda da primeira e última gota, em cada fração.

Obtidas as frações preliminares, foram tôdas refracionadas sob pressão uniforme de 2 mm Hg., a começar pela do ponto de ebulição mais baixo, e adicionando-se sempre as novas frações ao resíduo da destilação anterior.

Quadro B

FRAÇÃO	Temperatura	Pressão (mm Hg.)	Pêso	Ind. de Iôdo	Ind. de Sap.
A.....	120 — 147	2	6,02	3,1	218,2
B.....	148 — 155	2	23,72	3,2	205,3
C.....	156 — 160	2	19,03	3,8	203,1
D.....	161 — 165	2	16,63	3,9	199,5
E.....	166 — 186	2	12,04	4,6	184,1
F.....	187 — 205	2	15,58	2,8	176,4
G.....	206 — 215	2	13,12	1,5	157,3
H.....	216 — 226	2	15,12	1,2	148,4
R.....	> 227	2	0,50	—	—
			121,76		

O quadro de destilação acima agrupa, na primeira coluna, a ordem alfabética das frações. Na segunda, encontram-se os limites de temperaturas em que se efetuou a destilação, sendo o inferior e o superior tomados quando da queda da primeira e última gôta, respectivamente.

Pelo quadro a seguir temos os pontos de ebulição dos ésteres metílicos a várias pressões.

BOILING POINTS IN DEGREES OF METHYL ESTERS AT VARIOUS PRESSURES *

ESTER	PRESSURE IN MILLIMETERS OF MERCURY						
	2	4	6	8	10	20	40
Methyl caproate.....	15	26	33	38	42	55	70
Methyl caprylate.....	45	58	65	71	76	89	106
Methyl caprate.....	77	89	97	103	108	123	139
Methyl laurate.....	100	113	121	128	134	149	166
Methyl myristate.....	127	141	150	157	162	177	197
Methyl palmitate.....	148	162	172	177	184	202	**
Methyl stearate.....	166	181	191	199	204	**	**

* P. M. Althouse and H. O. Triebold, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16.605-606 (1944).

** Decomposição.

Observa-se que, operando na pressão de 2 mm Hg., procurámos esgotar o máximo, dentro de uma mesma fração. Assim, sendo a 148° o ponto de ebulição do éster metílico do ácido palmítico, trabalhamos inicialmente em fracionamentos contínuos até 147; idênticamente, para o ácido esteárico, cujo ponto de ebulição do éster respectivo é 166, demarcámos o fracionamento até 165°. Com isto procurámos sempre operar dentro dos limites do ponto de ebulição teórico de cada éster.

Tivemos de calcular, para os ésteres metílicos dos ácidos araquídico e linocérico, os pontos de ebulição, à pressão indicada.

Na quinta coluna colocamos a relação dos índices de iôdo determinados, sendo apresentados somente os valores médios dentre uma série de determinações: o mesmo aconteceu com o índice de saponificação, na sexta coluna. (Quadro B).

Pela observação dos índices de iôdo das frações podemos constatar que, apesar do rigor exercido nas operações de afastamento dos ácidos graxos líquidos, uma parte ainda permaneceu como impureza. Temos a fração E como a mais impura, concorrendo para isto seus limites de destilação, que são 166 a 186, enquadrando os pontos de ebulição do éster metílico do ácido oléico que, sob pressão de 2 mm Hg., ebolui a 166°,5.

Após atingir o máximo, há uma gradativa diminuição do índice citado até à última fração.

Na última coluna, o índice de saponificação diminui gradualmente até à penúltima fração.

O resíduo (Fração R) apresentou-se com uma coloração negra e de aspecto lembrando o do alcatrão: não determinámos seus índices de iôdo e saponificação porque se tratava de uma fração residual, proveniente da decomposição dos ésteres metílicos, principalmente devido ao grande aquecimento sofrido para a destilação das últimas frações (F a H). Posteriormente, conseguimos isolar do mesmo 0.20 g de ácido linocérico.

Pelos dados para os índices de iôdo e saponificação, calcula-se o por cento de ésteres saturados e insaturados, o índice de saponificação dos ésteres saturados em cada fração e o pêsso molecular dos mesmos.

Quadro C

FRAÇÃO	% de éster insaturado	% de éster saturado	Índice de saponificação dos ésteres saturados	Pêso mol. dos ésteres saturados
A.....	3,6	96,4	219,3	255,8
B.....	3,7	96,3	205,9	272,5
C.....	4,4	95,6	203,8	275,3
D.....	4,6	95,4	200,0	280,4
E.....	5,3	94,7	183,8	305,2
F.....	3,2	96,8	176,0	318,7
G.....	1,7	98,3	156,7	358,0
H.....	1,4	98,6	148,0	379,0

Com os dados da segunda, terceira e última coluna do quadro acima, podemos calcular as composições das frações em relação aos ésteres saturados e insaturados que contêm.

Quadro D

(Composição centesimal das frações)

FRAÇÃO	Miris-tato de Metila	Palmi-tato de Metila	Estea-rato de Metila	Araqui-dato de Metila	Linoce-rato de Metila	Olcato de Metila
A.....	50,22	46,18	3,60
B.....	...	89,11	7,29	3,70
C.....	...	78,93	16,67	4,40
D.....	...	61,45	33,95	4,60
E.....	72,04	22,66	...	5,30
F.....	26,97	69,83	...	3,20
G.....	43,10	55,20	1,70
H.....	5,80	92,80	1,40

Relacionando a composição centesimal das frações, com seus respectivos pesos, teremos:

Quadro E

(Composição das frações em gramas)

FRAÇÃO	Pêso em gramas	Miristato de Metila	Palmitato de Metila	Estearato de Metila	Araquidato de Metila	Linoleato de Metila	Oleato de Metila
A.....	6,02	3,02	2,78	0,22
B.....	23,72	...	21,13	1,72	0,87
C.....	19,03	...	15,02	3,17	0,84
D.....	16,63	...	10,22	5,64	0,76
E.....	12,04	8,67	2,73	...	0,64
F.....	15,54	4,20	10,84	...	0,50
G.....	13,12	5,66	7,24	0,22
H.....	15,12	0,88	14,03	0,21
R.....	0,50	0,20*	...
	121,72	3,02	49,15	23,40	20,11	21,47	4,26
<i>Total = 121,41</i>							

Houve uma percentagem em perdas, de 0.25%, valor que não irá alterar no cômputo final dos dados. Esta perda deve-se possivelmente à associação ** e, em parte, à decomposição, seguida ou não de polimerização do resíduo, bem como a pequena quantidade de ácidos voláteis que possam ter alterado o pêsso total do conjunto.

* Pêso obtido por cristalização de uma solução alcoólica dos ácidos livres do resíduo.

** Associação é o termo técnico para o fenômeno pelo qual o grupo carboxílico de um ácido combina-se quimicamente com idêntico agrupamento proveniente de outro ácido. Por este motivo — além das seguintes vantagens: a) mais baixo ponto de ebulição; b) maior estabilidade, mesmo quando há ácidos insaturados presentes — prefere-se trabalhar com os ésteres metílicos dos ácidos graxos.

Recalculando cada fração de éster em seu respectivo ácido graxo, teremos:

	Nas frações	% de ácidos saturados
Ácido mirístico	2.84	2.54
Ácido palmítico	46.60	41.73
Ácido esteárico	22.30	19.98
Ácido araquídico	19.25	17.23
Ácido linocérico	20.68	18.52
TOTAL	111.67	100.00

Considerando o teor em ácidos voláteis, anteriormente calculados pelos índices de R. MEISSL e POLENSKE, obteremos para a composição centesimal dos ácidos saturados:

		% de ácidos saturados nos ácidos totais
Ácido caprílico	1.68	0.50
Ácido cáprico	0.56	0.20
Ácido mirístico	2.48	0.70
Ácido palmítico	40.80	11.60
Ácido esteárico	19.54	5.60
Ácido araquídico	16.84	4.80
Ácido linocérico	18.10	5.10
	100.00	28.50

Portanto, a composição percentual dos ácidos totais do uacú será:

Ácidos Saturados	{	Ácido caprílico	0.5 %
		Ácido cáprico	0.2 %
		Ácido mirístico	0.7 %
		Ácido palmítico	11.6 %
		Ácido esteárico	5.6 %
		Ácido araquídico	4.8 %
		Ácido linocérico	5.1 %
Ácido não Saturado	{	Ácido oléico	71.5 %

Para os cálculos dos ácidos graxos nas frações admitimos que em cada uma somente existisse um ácido insaturado e dois saturados, sob a forma de éster.

Por conseguinte, mediante um cálculo simples, afastámos a influência do éster do ácido insaturado sobre o índice de saponificação da fração, e obtivemos os pesos moleculares de cada uma, como se nela somente existissem dois ácidos saturados, cujos pesos moleculares dos respectivos ésteres delimitassem-na.

Utilizámos o antigo método de cálculo a partir do índice de saponificação, se bem que, atualmente, empreguem-se métodos muito mais aperfeiçoados, como, por exemplo, o processo de cálculo baseado no índice de refração de cada fração destilada, segundo os estudos de WYMAN e BARKENBUS, da Universidade de Kentucky (17), posteriormente aperfeiçoados por MATTIL e LONGENECKER (18).

Os ácidos graxos destilados foram identificados da seguinte maneira:

Ácido mirístico: Isolâmo-lo pela saponificação da fração A e cristalização dos ácidos postos em liberdade.

Obtivemos, após fracionamentos sucessivos, um produto branco, com peso molecular 228 e ponto de fusão a 54° C.

Ácido palmítico: Êste ácido foi isolado da fração B, por idêntico processo.

O ácido livre obtido apresentou ponto de fusão a 64° C e peso molecular igual a 255.9.

Ácido esteárico: Isolámos êste ácido da fração E, apresentando-se com peso molecular 283.8 e ponto de fusão igual a 69°,5.

Ácido araquídico: Foi separado da fração F.

O produto isolado apresentou ponto de fusão a 75°,1 e peso molecular igual a 312,5.

Ácido linocérico: Conseguimos isolar um produto cujas características se enquadram nos limites do ácido em referência: foi proveniente da fração H e do resíduo fortemente escuro R.

Suas características encontradas foram: ponto de fusão a 80°,5 C e peso molecular igual a 368.2.

Não fizemos as análises centesimais dos elementos por não dispormos de aparelhagem para trabalhos de tal porte.

Como relatámos, o teor em insaponificáveis do óleo foi igual a 0.6%.

Avaliando-se o radical glicérico (C_3H_5), partindo do índice de saponificação, admitindo estarem os ácidos como triglicérides, encontramos 4.5%, resultando daí a seguinte composição para o óleo de uacú:

Ácidos saturados:

Ácidos voláteis	calculados como ácido caprílico	0.5%
	calculados como ácido cáprico	0.2%
Ácido mirístico	0.7%
Ácido palmítico	11.0%
Ácido esteárico	5.3%
Ácido araquídico	4.6%
Ácido linocérico	4.8%

Ácido não saturado:

Ácido oléico	67.8%
--------------	-------	-------

Outros componentes:

Radical glicérico	4.5%
Insaponificáveis	0.6%
		100.0

PARTE V

11) Conclusões

Empregos tecnológicos: Em virtude das observações citadas no decorrer dêste trabalho, podemos admitir a aplicação do óleo de uacú como:

1) Ingrediente adicional na confecção de óleos compostos para a cozinha, desde que sofra beneficiamento adequado (demargarinação, especialmente).

2) Matéria-prima adjunta na confecção de manteigas vegetais, quando usado em climas frios, devendo ser salientado seu teor vitamínico.

3) Como matéria-prima para a produção industrial do ácido oléico.

4) Na indústria da saboaria, especialmente para a confecção de sabonetes, seu emprêgo deve ser tido como excelente, fornecendo, segundo experiências por nós feitas, ótimos sabões potássicos, empregado só ou em mistura com o óleo de côco, com especial relêvo.

É conveniente salientarmos que as suposições acima necessitam maiores estudos tecnológicos e estão sujeitas às seguintes observações:

a) A zona de florescimento do uacú é de difícil acesso, principalmente se ponderarmos a escassez e dificuldade natural dos transportes no interior da Amazônia.

b) As zonas de florescimento são de relativa pequena dispersão, fator sumamente importante, em relação a outras oleaginosas.

c) É árvore de grande porte e de lenho endurecido, necessitando um longo período de crescimento antes que a produção da mesma possa ser utilizada.

d) O item anterior depõe contra seu transplante para outras zonas de mais fácil acesso.

e) Pequeno teor em óleo na semente.

f) Coloração *extremamente escura* e difícil de ser removida.

Ficam, portanto, esclarecidos os principais fatôres que se opõem ao aproveitamento desta oleaginosa.

Achamos mesmo inviável sua exploração no estado atual, quando o Vale Amazônico dispõe de outras plantas oleíferas mais econômicas.

É de se notar ser êste o primeiro estudo feito sôbre o uacú.

Não nos foi possível constatar a presença do ácido linoléico, nas condições das análises efetuadas, fato interessante, quando sabemos da ocorrência dos ácidos oléico-linoléico nos óleos de leguminosas.

As determinações constantes da parte experimental foram executadas parte com as sementes e parte com o óleo, tal como os naturais obtêm.

Por ter sido pequena a quantidade de sementes colhidas, fizemos o teste de solubilidade sôbre o próprio óleo, empregando o método citado no capítulo (5).

Não executámos as clássicas reações de BENZSSONOF, ROSENHEIM & DRUMOND, ROSENTHAL & ERDELI (para Vitamina A) e SHEAR & KRAMER, ROSENHEIM, MEESENMECKER, CRUZ & CROOKS, TORTELLI & JAFFE e STEIGMANN (para Vitamina D), devido à falta das drogas indicadas.

Inicialmente, para a separação dos ácidos saturados (sólidos) e insaturados (líquidos), utilizámos, como ficou esclarecido, o método de TWITCHELL e o de TORTELLI-RUGERI. Com o fim de esterificarmos os ácidos sólidos, empregámos nova amostra do óleo, isenta de insaponificáveis e o processo dos sais de chumbo solúveis em éter sulfúrico, conforme preconizam os métodos A.O.A.C. (14) para sua separação dos ácidos líquidos.

Não fizemos a exposição detalhada dos métodos acima por têmos seguido rigorosamente as descrições das publicações citadas.

SUMMARY

This paper deals with the chemical composition of the uacu oil (*Monopterix uacu* Spruce, Leg. pap.) heretofore unknown in the specialized literature, this being the first investigation to be carried out on the subject.

The author discusses the use of the uacu oil as a cooking oil or as a raw material for the butter industry (for cold climates) on account of its physical, chemical, and organoleptic properties.

The probable presence of Vitamin A, and possibly Vitamin D in the oil is indicated. The oil can be used for production of oleic acid which is its major component.

Determinations of the qualitative and quantitative composition of fatty acids in the oil were made, and the presence of myristic, palmitic, stearic, arachidic, lignoceric and oleic acids was indicated.

Another important observation was made of the absence of linoleic acid in the oil, in spite of the presence of great quantities of oleic acid.



The difficulty for the technological use of the oil, under present conditions, is ascribed by the author to the following reasons: (a) phytogeographical zone somewhat inaccessible and small dispersion; (b) trees of high build requiring a long time to produce (This is an argument set against transplanting of trees to places near the present factories); (c) small oil content; (d) dark colour too difficult to remove.

These are the main conclusions inferred by the author.

AGRADECIMENTO

O autor agradece, penhorado, ao Dr. PAULO PLÍNIO ABREU, pelas sugestões apresentadas quanto à confecção do sumário em língua inglesa.

12) Bibliografia

- 1) JAMIESON, G. S. — *Vegetable Fats and Oils*. New York, 1932.
- 2) HILDITCH, T. P. — *Industrial chemistry of the Fats and Waxes*. London, 1943.
- 3) TWICHELL, E. — *Ind. Eng. Chem.* XIII, 806, 1921.
- 4) VILLAVECCHIA, V. — *Tratado de Química Analítica aplicada*, II. Barcelona, 1944.
- 5) GRÜN, AD. — *Analyse der Fette und Wachse*.
- 6) LEWKOWITSCH, J. — *Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes*, I. London, 1921.
- 7) JAMIESON, G. S. — *Vegetable Fats and Oils*. New York, 1932.
- 8) WATTIEZ, N. et F. STERNON — *Elements de chimie végétale*. Paris, 1942.
- 9) NORRIS, F. A. & TERRY, D. E. — *Oil & Soap*, XXII, 41-46. 1945.
- 10) PODBIELNIAK, W. J. — *Ind. Eng. Chem. A. Ed.* III, 177, 1931, e V, 172-179, 1933.
- 11) LONGENECKER, H. E. — *J.S.C.I.* 56, 199 T, 1937.
- 12) BUSH, M. T. & SCWARTZ, A. M. — *Ind. Eng. Chem. A. Ed.* IV, 142, 1932.
- 13) JANTZEN, E. & TIEDCKE, C. — *J. Prakt. Chem.* 235, 277. 1930.
- 14) A. O. A. C., 499, 1945 (6.ª edição).
- 15) HILDITCH, T. P. — *The constitution of Natural Fats*. London, 1941.
- 16) HILDITCH, T. P. — *Industrial Fats and Waxes*, London, 1943.
- 17) WYMAN, F. W. & BARKENBUS, C. — *Ind. Eng. Chem. A. Ed.* XII, 658. 1940.
- 18) MATTIL, K. F. & LONGENECKER, H. E. — *Oil & Soap*, XXI, 16, 1944.

ERRATA

<i>Pág.</i>	<i>linha</i>	<i>onde se lê</i>	<i>leia-se</i>
	Título corrente das páginas	Boletim técnico n.º 16	Boletim técnico n.º 21
15	1. ^a (de baixo)	neutralização dos óleos é de elevado	neutralização dos óleos são de elevado
31	subtítulo	<i>Monopterix uacu</i>	<i>Monopteryx uaucu</i>
31	2. ^a	<i>Monopterix uacu</i>	<i>Monopteryx uaucu</i>
33	2. ^a	<i>Monopterix uacu</i>	<i>Monopteryx uaucu</i>
33	9. ^a	<i>Monopterix uacu</i>	<i>Monopteryx uaucu</i>
52	8. ^a	grandementemente	grandemente
61	20. ^a	<i>Monopterix uacu</i>	<i>Monopteryx uaucu</i>