

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS E AGRÍCOLA

ANÁLISE E APROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS DA REFINAÇÃO
ALCALINA DE ÓLEOS COMESTÍVEIS

Hêber Sebastião de Carvalho
Farmacêutico-Bioquímico

Orientador

Prof. Dr. Leopold Hartman

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos
e Agrícola da Universidade Estadual de Campinas, para -
obtenção do Título de Mestre em Ciências de Alimentos.

Aos meus pais, Emílio e Anélia, exemplos
de doação e amor, DEDICO

Aos meus irmãos, pelos estímulos,
minha GRATIDÃO

À minha noiva, Helenice, pelo incentivo,
carinho e abnegação, OFEREÇO

AGRADECIMENTOS

Ao incansável orientador e amigo, Prof. Dr. Leopold Hartman, profundo conhecedor do assunto, de orientação inteligente e objetiva, que não mediu esforços para a realização deste - trabalho.

Ao Prof. Dr. André Tosello, Ex-diretor da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola - UNICAMP - pelo apoio na realização deste trabalho. Agradecimento extensivo, também ao atual Diretor Prof. Dr. Jorge Leme Júnior.

À Escola de Farmácia e Odontologia de Alfenas, na pessoa do Ex-diretor Prof. Hélio de Souza, por ter autorizado meu afastamento, para realização do curso de mestrado. Agradecimento extensivo, também, ao atual Diretor Prof. Vínio Barbosa Tamburini.

Ao Prof. Dr. Walter Esteves, pelo auxílio na revisão do texto.

À Prof. Maria Regina Sueno Franco, pelo auxílio na execução das análises cromatográficas.

A CAPES, pelo auxílio financeiro.

Aos funcionários da biblioteca, Angelina F. de Godoy, Olivaldo B. Filho, Creusa K. Nomura, pela paciência e carinho com que sempre me atenderam.

Aos colegas Luiz Antônio Viotto, Walkíria Hanada, Dorivaldo da Silva Raupp, assim como também a todos que, direta ou in diretamente contribuíram para a execução deste trabalho.

ÍNDICE

	página
ÍNDICE DE TABELAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
RESUMO.....	iii
SUMMARY.....	v
I. INTRODUÇÃO.....	1
II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
1. Generalidades.....	4
2. Análise de borra.....	8
3. Tratamento da borra.....	14
III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
1. Amostras.....	17
2. Reagentes.....	18
3. Aparelhos e Equipamentos.....	19
4. Métodos analíticos.....	19
4.1. Métodos usados da "American Oil Chemists' Society".....	19
4.2. Método desenvolvido no presente trabalho.....	19
4.3. Composição dos ácidos graxos livres e dos provenientes do óleo neutro...	25
5. Métodos preparativos.....	26
5.1. Prepare do reagente Twitchell.....	26

5.2. Preparo do óleo comestível de borra	
de amendoim.....	27
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
1. Análise da borra.....	28
2. Tratamento da borra.....	37
2.1. Saponificação da borra.....	37
2.2. Hidrólise da borra original e acidula	
da.....	39
V. CONCLUSÕES.....	44
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	45
ANEXO 1.....	50
ANEXO 2.....	72

ÍNDICE DE TABELAS

	página
1. Estatística dos principais óleos e gorduras no Brasil em 1979 - 1980.....	7
2. Amostras utilizadas e fontes de origem.....	17
3. Análise de várias amostras de borra de acor do com o método proposto.....	28
4. Análise da mistura de ácidos graxos livres e óleo neutro de soja. Desvio padrão e coe ficiente de variação.....	29
5. Análise da borra de amendoim. Desvio padrão e coeficiente de variação.....	30
6. Análise de borras pelos Métodos Oficiais da "American Oil Chemists' Society".....	31
7. Composição de ácidos graxos da fração ácida e glicerídica de borra de soja acidulada, ó leo de soja degomado e óleo bruto de babaçu.	33
8. Hidrólise de várias amostras de borra no Di gestor PARR 4745.....	40
9. Hidrólise de várias amostras de borra com o reagente Twitchell a 150°C, no Digestor - PARR 4745.....	41

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
1. Esquema do dispositivo para concentração de sabões.....	21
2. Cromatograma dos ácidos graxos livres e dos provenientes do óleo neutro da borra de so- ja acidulada.....	34
3. Digestor PARR 4745.....	38

RESUMO

Foi desenvolvido um método simplificado para determinação de ácidos graxos totais, de ácidos graxos provenientes do sabão e de matéria insaponificável de "borras" originais ou aciduladas, resultantes da neutralização de óleos e gorduras comestíveis. O método consiste em acidulação de uma amostra de aproximadamente 5 gramas (2,5 gramas no caso de borra acidulada), extração da matéria graxa com 50 ml de hexana e titulação de uma alíquota de 25 ml com solução aquosa de hidróxido de sódio. A matéria graxa contida nesta alíquota é saponificada e, depois da evaporação do solvente e acidulação, os ácidos graxos são extraídos com 50 ml de hexana e uma alíquota de 25 ml é novamente titulada. Esta alíquota serve, também, para determinação da matéria insaponificável e os resultados das duas titulações e o peso da matéria insaponificável são usados para o cálculo de ácidos graxos totais, de ácidos graxos provenientes do sabão, de óleo neutro e de matéria insaponificável, contidos na borra.

O método proposto foi utilizado para a análise de uma série de borras industriais, originais e aciduladas. Os resultados obtidos foram semelhantes àqueles dos Métodos Oficiais da "American Oil Chemists' Society".

A utilização da borra para a produção de ácidos graxos industriais foi estudada, empregando-se uma réplica do Di

gestor PARR 4745. A hidrólise do óleo neutro existente na-borra foi efetuada por autoclavagem no aparelho mencionado, utilizando os sabões presentes na borra como catalisadores. Alternativamente, foi comprovada a possibilidade de hidróli-se da borra original ou acidulada usando-se reagente Twitchell e ácido sulfúrico sob pressão não excedente a 5 atm. absolu-tas, correspondentes à temperatura de 150°C.

SUMMARY

A simplified method was developed for the determination of total fatty acids, of fatty acids in the form of soap and of unsaponifiable matter of original and acidulated soap stocks, which are the by-products of the neutralization of edible oils and fats. The method consists in acidifying - approximately five gram samples of soap stock (2,5 grams of acidulated soap stock) extraction of the fatty matter with 50 ml of hexane and titration of a 25 ml aliquot with an aqueous solution of sodium hydroxide. The fat contained in this aliquot is saponified and after the evaporation of the solvent and acidification the fatty acids are extracted with 50 ml of hexane and a 25 ml aliquot is titrated as before. - This second aliquot serves also for the determination of the unsaponifiable matter and the two titrations and the weight of the unsaponifiable matter are used for calculating the amount of total fatty acids, of fatty acids present as soap, of the neutral oil and of the unsaponifiable matter contained in the soap stock.

The proposed method was used for analysing a series of industrial soap stocks and the results obtained were similar to those of the Official Methods of the "American Oil Chemists' Society".

The utilization of the soap stock for the production

of industrial fatty acids was studied, employing a replica of the Acid Digester PARR 4745. Hydrolysis of the neutral oil of the soap stock was effected by autoclaving it in the above - mentioned apparatus using the soaps present as catalyst of the reaction. The possibility of hydrolysing original and acidulated soap stocks with the Twitchell reagent and sulphuric acid under a pressure not exceeding 5 atmospheres absolute (corresponding to 150°C) was also verified.

1. INTRODUÇÃO

Na obtenção dos óleos comestíveis, é necessário o processo de refinação, composto basicamente de tres fases, ou seja, desacidificação, branqueamento e desodorização, consistindo a primeira em neutralização da acidez livre com solução aquosa de hidróxido de sódio. O sabão assim obtido é chamado de "borra".

Por volta de 1840, foi utilizado hidróxido de cálcio ou de potássio, para neutralização de óleos, mas foi substituído após 1880, nos Estados Unidos, por hidróxido de sódio, que é um reagente mais barato (1).

A partir daí, a "borra" começou a surgir como subproduto do processo de neutralização de óleos comestíveis.

Em torno de 1907, foram encontradas referências sobre os primeiros estudos de análises de borras e, no geral, essas pesquisas forneceram dados que se aproximam dos verificados atualmente, seja do ponto de vista químico ou físico.

No Brasil, a indústria de óleos e gorduras comestíveis seguiu o exemplo dos países europeus e dos Estados Unidos.

O consumo brasileiro de óleos comestíveis que, há 10 - anos atrás, foi de aproximadamente 6 Kg per capita por ano, agora ultrapassa 10 Kg. Este aumento é, até certo ponto, devido ao-

crescente cultivo e produção de soja, que passou de cerca de 300.000 toneladas em 1968 para cerca de 15.000.000 toneladas em 1980. Este aumento é responsável por uma crescente quantidade de subprodutos de refinação de óleos, tais como lecitina comercial e a acima mencionada "borra".

A exata quantidade de borra produzida anualmente no País, não é conhecida. Provavelmente está ao redor de 100.000 toneladas por ano, sendo a sua utilização, variada. Após saponificação do óleo neutro contido na borra, o produto é utilizado na fabricação de sabão em barra ou em pó; além disso, é a fonte para obtenção de ácidos graxos que, depois de destilados, são consumidos pelas indústrias de lubrificantes, detergentes, cerâmicas e outras.

Para qualquer emprego da borra, é necessária uma análise do produto, ou seja, determinação do conteúdo de ácidos graxos na forma de sabão, do óleo neutro arrastado durante a neutralização do óleo bruto e da matéria insaponificável. Estas análises oferecem numerosas dificuldades, como já foi demonstrado por Stiepel, em 1909 (9), pois a borra - "soap stock" - é um material muito complexo. Além dos principais constituintes, contém um grande número de impurezas, tais como: substâncias resinosas, fosfolipídios, proteínas, glucosídeos e outros.

Devido às dificuldades referidas, em uma das indús -

trias visitadas a pureza dos ácidos graxos isolados da borra parece nunca ultrapassar 86%. Além disso, os métodos utilizados atualmente pelas indústrias brasileiras para determinação do conteúdo de ácidos graxos e óleo neutro na borra não são uniformizados, variando de fábrica para fábrica.

Dos métodos de análise de borra, os da "American Oil Chemists' Society" são mais frequentemente citados na literatura. Embora forneçam resultados satisfatórios, são demorados e necessitam de três amostras para a determinação de ácidos graxos totais, óleo neutro e matéria insaponificável, além do alto consumo de solvente.

Em vista disso foi desenvolvido, durante o presente trabalho, um método simplificado de análise de borra, que foi aplicado a uma série de amostras de borras comerciais. Foram também estudados alguns meios de utilização da borra como tal e na forma do produto obtido por acidulação com ácidos minerais.

II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I. Generalidades

A borra é um subproduto da neutralização dos ácidos graxos do óleo bruto com álcali.

BLACK (1) relatou que, entre 1840 e 1846, foram requeridas quatro patentes na Europa para melhoramento dos óleos brutos uma das quais, referente ao uso de álcali, foi provavelmente antecipada já antes de 1800.

Segundo WESSON (2) a cor da borra fresca depende - sobretudo do óleo do qual é originada e varia do amarelo escuro até o vermelho. A borra exposta ao ar torna-se escura; - sua consistência pode ser macia ou dura, de acordo com a habilidade do refinador e a quantidade de lixívia usada. Seu peso específico varia de 0,970 a 1,04 e seu odor é provavelmente devido à metilamina. Uma borra com o conteúdo de água muito acima de 40% fermenta facilmente no verão, produzindo cheiro desagradável, com reação ácida.

De acordo com WURSTER et al. (3) a borra é comercializada com base em seu conteúdo de ácidos graxos totais, que varia consideravelmente de acordo com o método de refinação. Na refinação por batelada, o conteúdo de ácidos graxos totais alcança 50%. Borra de refinação contínua contém usualmente 35 a 40% destes ácidos. As borras provenientes da refinação do -

óleo de coco e outros óleos do grupo do ácido láurico são levemente coloridas e livres de impurezas, podendo ser usadas diretamente para sabões de lavanderia. As borras de óleo de soja e algodão, entretanto, são de cor escura, mal cheirosas, devendo sofrer uma purificação antes de estarem em condições adequadas para uso, mesmo em sabões baratos.

PATISON (4) afirmou que a borra, sendo um produto mais barato que o óleo bruto do qual é derivada, constitui uma fonte econômica de matéria graxa, tanto para a indústria de sabões como para a indústria de ácidos graxos.

Para reduzir o custo do frete, uma grande parte da borra é acidulada antes do transporte e vendida na base de - 95% de ácidos graxos totais. É dado ao comprador o direito de rejeitar a remessa se o conteúdo de ácidos graxos totais for abaixo de 85%. A borra acidulada é preparada por aquecimento da borra original com pequeno excesso de ácido sulfúrico ou outros ácidos minerais em tanques de madeira revestida com chumbo (5).

Em geral, borras originais são destinadas para a indústria de sabões enquanto a borra acidulada fornece a matéria prima para a indústria de destilação de ácidos graxos. Quando a indústria de destilação compra a borra original, - ela é acidulada prontamente após a recepção (6).

A quantidade de borra produzida mundialmente não é conhecida mas provavelmente alcança milhões de toneladas. No Brasil não existem dados estatísticos relativos à borra; com base na produção e consumo doméstico dos vários óleos vegetais em 1980, mostrados na Tabela 1 (7), sua produção deve ser, atualmente ao redor de 100.000 toneladas.

Pelas metas previstas pela Comissão Nacional de Energia (8), o Brasil deverá aumentar sua produção de óleos vegetais de 2.914.000 toneladas em 1981, para 5.187.000 toneladas em 1983 e sua demanda para a alimentação, de 1.600.000 toneladas em 1981 para 2.000.000 toneladas em 1985. Portanto, a quantidade de borra produzida deverá também aumentar consideravelmente nos próximos anos.

TABELA 1 - Estatística dos principais óleos e gorduras no Brasil em 1979-1980.

Semente	Área de colheita (1000 ha)	Produção estimada (1000 T)	Exportação (1000T)	Extração, e consumo doméstico (1000 T)	Óleo (1000 T)	
					Produção doméstica	Consumo doméstico e Exportação
Soja						
1979	8.175	10.200	638	8.900	1.767	1.200 509
1980	8.730	15.200	1.500	12.700	2.618	1.500 1.000
Algodão						
1979		913		913	146	112 34
1980		996		996	144	95 49
Amendoim						
1979	286	460	30	441	94	13 81
1980	300	480	35	445	97	12 85
Mamona						
1979	371	370	-	412	163	40 140
1980	380	465	-	450	191	35 130
Babaçu						
1979		275			151	130 21
1980		235			130	130

-Aproximadamente 5000 toneladas de semente de mamona importadas em cada ano, 1979 e 1980.

2. Análise de borra

Em uma das mais antigas descrições do método analítico encontrada na literatura Stiepel (9) relata o seguinte procedimento: a matéria graxa obtida por acidulação de 10 gramas de borra proveniente da refinação do óleo de algodão ou 5 gramas de borra acidulada é dissolvida em álcool absoluto. A solução é saturada com HCl, transferida para um funil de separação e igual volume de água é adicionado. A matéria graxa é extraída com 100 ml de éter de petróleo e depois com 50 ml do mesmo solvente e as soluções etéreas são agitadas com solução aquosa de hidróxido de potássio a 15° Beaumé. A fase aquosa alcalina é agitada três vezes com éter de petróleo e o solvente dos extratos combinados, evaporado. O resíduo é um óleo de cor amarelo claro e o seu conteúdo de ácidos graxos calculado do seu índice de saponificação. O material removido por tratamento com hidróxido de potássio não tem, de acordo com Stiepel, nenhum valor para a produção de sabão ou ácidos graxos.

De acordo com HELLER (10) o método acima descrito envolve uma considerável perda do material, que pode alcançar 17% ou mais, na base do peso da borra original. O mesmo autor (11) propôs um método, segundo o qual a borra acidulada é extraída com éter etílico e éter de petróleo, os solventes são-

evaporados, o resíduo é saponificado, diluído com álcool a 50% e agitado com éter de petróleo. A fase alcóolica depois da evaporação do álcool é acidificada. Os ácidos graxos liberados - são extraídos com éter de petróleo, o solvente é evaporado e o resíduo, pesado. O rendimento, neste caso, é bem maior do que aquele obtido com o método de Stiepel.

Para a determinação da gordura total, FAHRION (12) utilizou 5 gramas de borra. A amostra foi acidificada com ácido clorídrico e fervida. Após resfriamento, a mistura foi ex-traída duas vezes com éter etílico e a solução etérea foi fil-trada, seguida por evaporação do solvente. Foram obtidos 54,2% de uma gordura semi-sólida. Para separar os hidroxí-ácidos, a gordura foi tratada com hidróxido de potássio etanólico 2 N e o álcool evaporado. O resíduo foi acidificado, extraído com - éter etílico e éter de petróleo e as soluções etéreas foram juntadas e deixadas em repouso durante uma noite, o que resultou - na formação de um precipitado. Este precipitado apresentou hidroxi-ácidos, cuja quantidade foi de 7,4% da gordura original.

A matéria insaponificável da borra foi, de acordo com KNIGGE (13) obtida da seguinte maneira: 100 gramas de borra foram dissolvidos em um litro de álcool absoluto e a solução saturada com HCl durante 8 horas, mantendo a temperatura entre 10 e 14°C, com gelo. A solução foi adicionada a um litro de água des-

tilada e depois agitada com éter de petróleo num funil de separação. A fase etérea foi agitada com uma solução aquosa de hidróxido de potássio que foi removida e acidulada, produzindo um precipitado preto de consistência de piche. Depois de vários tratamentos, foi obtida uma substância com índice de acidez 129, número de éster 3 e índice de saponificação 132, tendo a fórmula $C_n H_{2n} O_8$.

STIEPEL (14) discordou com os resultados obtidos por Knigge, considerando que a matéria insaponificável, com índice de saponificação 132, poderia ser dificilmente considerada como insaponificável.

WAGNER e CLEMENT (15) relataram a alta porcentagem de matéria insaponificável em duas amostras de borra de óleo de algodão, quando comparado com o conteúdo de matéria insaponificável em óleos brutos e refinados originais. Assim uma destas borras apresentou 2,30% e outra 1,91% de matéria insaponificável o que calculado para matéria graxa deu 4,93% e 3,27% respectivamente. O óleo bruto correspondente à esta última borra conteve 0,884% e, após refinação 0,595% de insaponificáveis. De acordo com os autores o componente principal da matéria insaponificável foi o fitosterol.

De acordo com WITTKA (16), a porcentagem de ácidos graxos livres na borra acidulada torna-se de 0,6 a 6% mais alta por causa da hidrólise do óleo neutro durante o aquecimento da borra com ácido mineral. Este erro pode ser evitado por

acidificação sem aquecimento, seguida pela extração com éter, porém o método é demorado. Resultados aproximadamente corretos podem ser obtidos diluindo-se a borra com água morna, adicionando-se um excesso de ácido sulfúrico diluído e agitando-se até a emulsão semi-sólida tornar menos viscosa. Isto é seguido por aquecimento com agitação depois do qual a fase oleosa é misturada com sulfato de sódio anidro, filtrada e determinada sua acidez. A acidez obtida com a borra submetida a este tratamento foi somente 0,2 a 0,7% acima da acidez verdadeira.

O mesmo autor (17) fez uma avaliação dos resultados obtidos na análise de borras, após longo tempo de armazenamento. O armazenamento ou tratamento impróprio com ácido forte teve grande influência na hidrólise dos glicerídios presentes na borra original. Isto é de considerável importância como uma fonte de erro no cálculo dos fatores de perda.

QUELET et al. (18) investigaram a formação de ácidos graxos oxidados em borras, usando como padrão óleo de amendoim tratado durante 105 horas com O_2 a $110^\circ C$. De acordo com os resultados obtidos, a extração com éter de petróleo não conduz a uma correta determinação de ácidos graxos oxidados. Os autores mostraram, também, que o óleo neutro e os ácidos graxos se oxidam mais rapidamente do que os sabões. Matéria mucilaginosa e hidróxido de sódio não tiveram influência na oxidação, mas sais

ferrosos provocaram efeito acelerador. Sabões preparados com óleo de amendoim oxidado, com índice de peróxido acima de 125, não puderam ser cortados, mas formaram geléia que reteve todo o cloreto de sódio adicionado.

WOLFF (19) sugeriu uma mistura de 67% de dioxano e 33% de água como um excelente solvente para prevenir emulsões durante a extração do óleo neutro com éter de petróleo e também para eliminar o perigo de uma possível hidrólise, quando-se usa ácido clorídrico para decomposição dos sabões. O autor discutiu métodos volumétricos de estimação de matéria graxa, mas recomendou-os somente para borras muito puras.

Recentemente, SHATTORY (20) relatou a composição de borras de óleos de algodão obtidos por prensagem hidráulica, - prensagem com "expeller" e extração por solvente. O conteúdo - de umidade e de matérias voláteis destas borras foi de 43-47%; ácidos graxos totais, 23-33%; óleo neutro, 1,2-14,7%; cinza, 2,9-3,3%; ácidos graxos livres, 0,16-0,9%. O autor não esclareceu, contudo, em que consistiram os restantes porcentos.

Tudo indica que os métodos mais completos e confiáveis de análise de borra são aqueles da "American Oil Chemists' Society" (21), ou seja, o método G 3-53 (ácidos graxos totais e oxidados); método G 4-40 (ácidos graxos totais), aplicável - à borra de óleo de coco e óleos semelhantes; G 5-40 (óleo neu-

tro); Da 11-42 e Da 10-42 (matéria insaponificável). A tradução destes métodos, que foram utilizados no presente trabalho como métodos de comparação, aparece no Anexo I.

3. Tratamento da borra

Como já mencionado anteriormente, a borra pode ser utilizada como tal ou depois da acidulação.

Para emprego da borra original, esta deve ser submetida ao processo de purificação, que consiste em ferver o material com excesso de álcali para assegurar completa saponificação, seguida de corte do sabão com auxílio de cloreto de sódio. A fase aquosa com impurezas é descartada. A fase superior, é misturada à uma pequena porção de água e bombeada para armazenamento, à espera do processo posterior (22).

NEVOLIN (23) tratou a borra de óleo de algodão - com peróxido de hidrogênio, na proporção de 4 a 5%, o que - melhorou a cor e a qualidade do sabão obtido a partir desta borra.

A borra destinada à produção de ácidos graxos é usualmente saponificada com hidróxido de sódio antes da acidulação. ABDURAKHIMOV et al. (24) relataram que o tratamento mais econômico consiste em saponificação do óleo neutro presente na borra com hidróxido de cálcio. As condições ótimas são as seguintes: concentração de Ca(OH)_2 7 a 10%, usando 50% de excesso sobre a teoria, temperatura de reação: 80°C, tempo de reação: 1 hora, agitação: 500 rpm.

A acidulação da borra é usualmente efetuada de manei

ra descontínua, em tachos, como já citado. Mais recentemente, foi desenvolvida a acidulação contínua da borra (25) com ácido mineral diluído, a 80-90°C, na presença de um dispersante. A purificação da borra antes da acidulação é realizada pelo tratamento com solução concentrada de hidróxido de sódio e corte com solução de cloreto de sódio.

A hidrólise do óleo neutro contido na borra acidulada foi, originalmente, efetuada pelo método de Twitchell (26) utilizando-se o reagente conhecido sob o nome do inventor. Este reagente, ou seja, ácido aril-esteárico-sulfônico adicionado na quantidade de 1% ao óleo, conduziu a hidrólise do material depois da ebulição à pressão atmosférica, durante 24 a 48 horas, na presença de 50% de água e 1% de ácido sulfúrico.

WURSTER et al. (27) relataram a existência de vários métodos para a hidrólise de borras aciduladas. Empregando autoclavagem à baixa pressão, se faz necessária a presença de um catalisador, enquanto que à alta pressão, o uso do mesmo é desnecessário. Os catalisadores mais comuns são óxidos de zinco, magnésio ou cálcio.

As investigações de LASCARAY (28) e HARTMAN (29) têm mostrado que a hidrólise de gorduras, seja por autoclavagem seja com o método de Twitchell, é essencialmente uma reação homogênea que ocorre na fase gordurosa.

De acordo com MUCKERHEIDE (30) o objetivo primário da destilação dos ácidos graxos derivados da borra é a produção de um destilado de cor clara. O sucesso desta operação depende do tratamento da borra antes da destilação. É desejável, portanto, tratar-se a borra de maneira a obter o mais alto grau de hidrólise do óleo neutro.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

1. Amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utiliza^{da}das dez amostras de borras e três amostras de óleos, sendo duas de óleo de soja e uma de babaçu. A amostra nº 11 foi preparada em laboratório à base de ácido graxo (70%) e óleo de soja refi^{na}dado (30%) e analisada para verificar se o método analítico de^{se}nvolido neste trabalho apresenta resultados confiáveis.

TABELA 2 - Amostras utilizadas e fontes de origem

Amostra nº	Material	Fonte
1	borra acidulada de óleo de soja	industrial
2	borra acidulada de óleo de soja	industrial
3	borra de óleo de soja	industrial
4	borra de óleo de soja	industrial
5	borra de óleo de soja	industrial
6	borra de óleo de babaçu	industrial
7	borra de óleo de algodão	industrial
8	borra de óleo de milho	industrial
9	borra de óleo de amendoim	industrial
10	borra de óleo de amendoim	industrial
11	mistura de 70% de ácidos graxos e 30% de óleo refinado de soja	laboratorial
12	óleo de soja refinado	industrial
13	óleo de soja degomado	industrial
14	óleo bruto de babaçu	industrial

2. Reagentes

Acetona, P.A.

Álcool metílico, P.A.

Álcool etílico absoluto.

Ácido clorídrico 37%, P.A.

Ácidos graxos de óleo de soja destilados.

Ácido sulfúrico 96%, P.A.

Biftalato de potássio, padrão, 0,25N.

Carbonato de potássio, P.A.

Celite.

Cloreto de sódio. A.R.

Éter dietílico, P.A.

Éter de petróleo, P.A.

Fenolftaleína.

Hexana destilada.

Hidróxido de cálcio, P.A.

Hidróxido de potássio, Grau Laboratório.

Hidróxido de sódio, Grau Laboratório.

Naftaleno comercial.

Óxido de magnésio, P.A.

Óxido de zinco, P.A.

Sulfato de sódio, P.A.

Terra clarificante "Tonsil".

Reagente de Twitchell, preparado em laboratório.

3. Aparelhos e Equipamentos

Aquecedor e agitador Thermolyne

Balança analítica Mettler H 10 T

Balança técnica Mettler P 1200

Digestor PARR 4745

Centrífuga FANEM

Chapa elétrica Marchesoni

Condensador

Estufa FANEM

Cromatógrafo gás-líquido Perkin-Elmer modelo 990, com detector de ionização de chama

Vidraria e aparelhos comuns de laboratório

4. Métodos analíticos

4.1. Foram usados os seguintes métodos da "American Oil Chemists' Society" (A.O.C.S.) (21); (ver Anexo I): Ácidos graxos totais e ácidos graxos oxidados, de acordo com o Método Oficial G 3-53. Ácidos graxos totais, de acordo com o Método Oficial G 5-40. Matéria insaponificável, de acordo com os Métodos Oficiais Da 10-42 e Da 11-42.

4.2. Método desenvolvido no presente trabalho

O método usado para determinar a quantidade de ácidos

graxos totais, de ácidos graxos livres ou existentes na forma de sabões e de matéria insaponificável, é descrito como segue: pesa-se uma quantidade de aproximadamente 5 gramas de borra original ou cerca de 2,5 gramas de borra acidulada, num erlenmeyer de 250 ml. Adiciona-se 10 ml de ácido clorídrico a 25%, seguido pela adição de 10 ml de solução saturada de NaCl. Faz-se aquecimento para que ocorra a liberação dos ácidos graxos. Após resfriamento, a matéria graxa é extraída adicionando-se 50 ml de hexana destilada com uma pipeta, agitando-se a mistura por dois minutos e deixando-a em repouso, até a separação das fases. Retira-se aproximadamente 30 ml da fase superior para uma proveta e pipeta-se 25 ml para um erlenmeyer de 250 ml. Adiciona-se 25 ml de álcool etílico neutro e 0,5 ml de solução de fenolftaleína como indicador. Faz-se a titulação com solução aquosa de hidróxido de sódio aproximadamente 0,5 N. Adiciona-se à amostra titulada 5 ml de hidróxido de potássio aquoso a 50% para saponificar o óleo neutro. Evapora-se o solvente até a obtenção de um produto de consistência pastosa (Fig. 1).

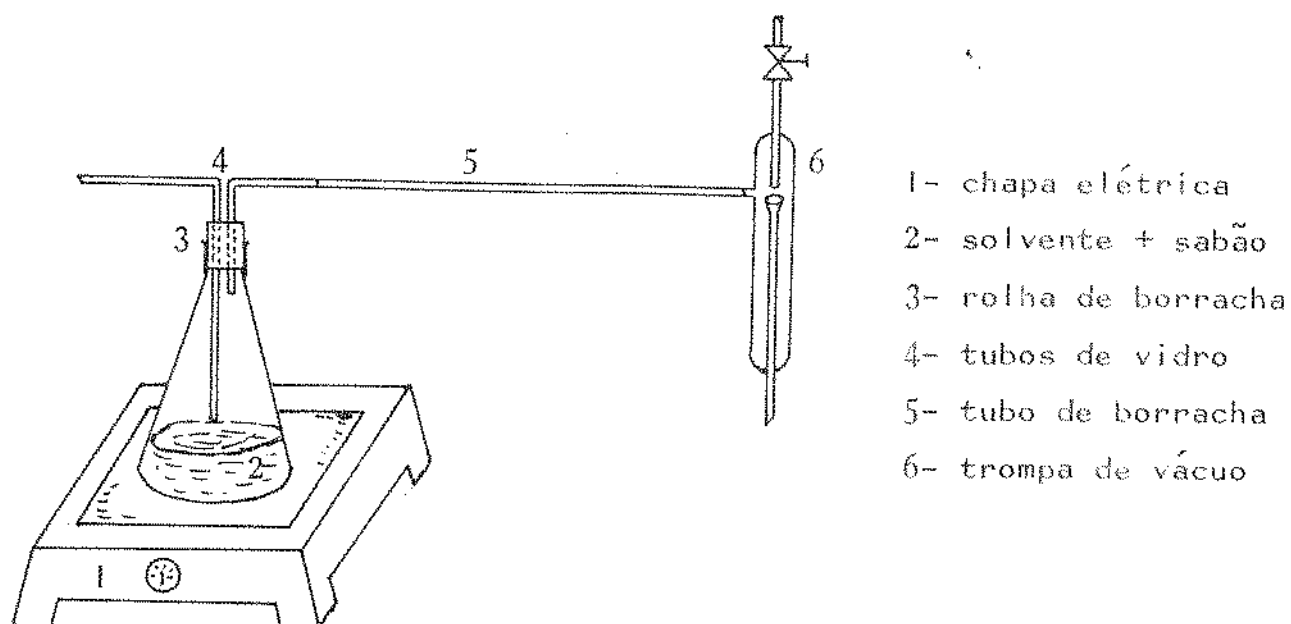


FIGURA 1 - Esquema do dispositivo para concentração de sabões

Adiciona-se a este produto 20 ml de solução saturada de NaCl e 20 ml de ácido clorídrico a 25%. Faz-se nova extração de ácidos graxos juntamente com a matéria insaponificável através da adição, com pipeta, de 50 ml de hexana destilada, agitando-se em seguida por dois minutos. Retira-se 30 ml da solução de hexana para uma proveta e pipeta-se 25 ml para um erlenmeyer de 250 ml. Acrescenta-se 25 ml de álcool etílico neutro e 0,5 ml de solução de fenolftaleína. Faz-se uma titulação com solução aquosa de hidróxido de sódio aproximadamente 0,5 N. Adiciona-se à solução titulada, 0,5 ml de hidróxido de potássio aquoso a 50% e uma quanti

dade de água para se obter um volume total de 25 ml de água, incluindo o volume de hidróxido de sódio - aquoso utilizado na titulação. Transfere-se para um funil de separação de 250 ml. Após vigorosa agitação, deixa-se em repouso e despreza-se a fase inferior. A seguir, adiciona-se 20 ml de água destilada, com nova agitação e remove-se a fase inferior. Lava-se mais duas vezes, utilizando-se em cada uma delas 25 ml de etanol aquoso a 50%, que são desprezados. Transfere-se o extrato em hexana para um erlenmeyer ou becker anteriormente tarado. Evapora-se o solvente e a matéria insaponificável é seca em estufa a 80-90°C e pesada.

Cálculo para ácidos graxos livres ou existentes na forma de sabão:

$$V \cdot N \cdot 0,282 = C$$

$$B = \frac{C (50 + A)}{25}$$

$$\% B = \frac{B}{P} \cdot 100$$

onde

V = volume de solução de hidróxido de sódio utilizado para a titulação da primeira alícuota.

N = normalidade da solução.

0,282 = miliequivalente do ácido oleico.

C = quantidade de ácidos graxos em gramas correspondente à titulação da primeira alíquota.

A = quantidade de ácidos graxos totais na amostra.

B = quantidade de ácidos graxos livres ou existentes na amostra em forma de sabão.

P = peso da amostra.

Cálculo para ácidos graxos totais:

$$V_1 \times N \times 0,282 = E$$

$$A = \frac{E \times 100}{25 - 3E}$$

$$\%A = \frac{A \times 100}{P}$$

onde:

V_1 = volume da solução de hidróxido de sódio utilizado para a titulação da segunda alíquota.

N = normalidade da solução

0,282 = miliequivalente do ácido oleico.

E = quantidade de ácidos graxos em gramas correspondente à titulação da segunda alíquota.

P = peso da amostra

A dedução das fórmulas usadas para calcular

a quantidade de ácidos graxos livres ou existentes na forma de sabão e ácidos graxos totais aparece no Anexo 2.

Cálculo para óleo neutro:

O óleo neutro é calculado através da diferença entre ácidos graxos totais e ácidos graxos livres ou existentes na forma de sabão; esta diferença é multiplicada por 1,045, para converter os ácidos graxos em triglicerídios.

$$\% \text{ óleo neutro} = (\% \text{ ácidos graxos totais} - \% \text{ ácidos graxos livres}) \cdot 1,045$$

Para a borra de babaçu, a correção é 1,055 devido ao peso molecular médio dos ácidos graxos.

Cálculo da matéria insaponificável:

Sua porcentagem é calculada multiplicando-se seu peso pelo peso dos ácidos graxos totais e dividindo-se pelo produto da quantidade de ácidos graxos correspondente à titulação da segunda alíquota e peso da amostra.

$$\% \text{ matéria insaponif.} = \frac{\text{Peso M.I.} \times \text{Peso A} \times 100}{E \times \text{Peso da amostra}}$$

onde:

M.I. = matéria insaponificável.

A = ácidos graxos totais.

E = quantidade de ácidos graxos em gramas correspondente à titulação da segunda alíquota.

4.3. Composição dos ácidos graxos livres e dos provenientes do óleo neutro.

A análise por cromatografia gás-líquido da amostra nº 1 (borra de soja acidulada), nº 13 (óleo de soja degomado), e nº 14 (óleo bruto de babaçu), - foi efetuada da seguinte maneira: 5 gramas da amostra nº 1, foram dissolvidos em 50 ml de hexana destilada seguido pela adição de 50 ml de metanol aquoso a 50%. A mistura foi agitada num funil de separação com 10 ml de carbonato de potássio aquoso a 40%. A fase inferior foi removida, acidulada com HCl a 25%, os ácidos graxos liberados foram extraídos com 30 ml de hexana destilada e o solvente evaporado na estufa a 105°C. O óleo neutro obtido durante a operação inicial foi recuperado, evaporando-se o solvente. O mesmo procedimento foi aplicado à amostra nº 13 (óleo de soja degomado), porém empregando-se 50 gramas de amostra devido a sua baixa acidez (0,6% de ácidos graxos livres). Os ácidos graxos livres e os óleos neutros de ambas as amostras foram convertidos em ésteres metílicos de acordo com o método de HARTMAN & LAGO (31). No caso da amostra nº 14 (óleo bruto de ba-

bacau com 5,3% de ácidos graxos livres), usou-se 10 gramas de amostra e os ácidos graxos livres foram separados do óleo neutro como anteriormente descrito. O óleo neutro foi recuperado como no caso do óleo de soja e seus ácidos graxos transformados em ésteres metílicos. Os sabões do óleo de babaçu foram acidificados, extraídos com hexana destilada e a solução assim obtida foi titulada com hidróxido de sódio metanólico 0,5 N usando-se fenolftaleína como indicador. Os solventes foram evaporados e os sabões secos foram convertidos em ésteres metílicos. Todos os ésteres metílicos foram analisados no aparelho Perkin-Elmer nº 990 com detetor de ionização de chama.

5. Métodos preparativos

5.1. Preparo do reagente Twitchell

A uma mistura de 28 gramas (0,1 moles) de ácidos graxos destilados de soja e 13 gramas (0,1 moles) de naftaleno, adicionou-se lentamente 80 gramas de ácido sulfúrico a 96% (0,8 moles) mantendo-se a temperatura abaixo de 55°C. O produto foi agitado durante 60 minutos a esta temperatura e resfriado. Adicionou-se 80 ml de água e a fase aquosa foi removida num fu-

nil de separação. Após adição de éter dietílico à fase superior e filtração, o solvente foi evaporado obtendo-se 32 gramas do produto final.

5.2. Preparo do óleo comestível de borra de amendoim

Acidificou-se 300 gramas de borra de amendoim, amostra nº 10 com HCl a 25%; a fase ácida aquosa foi removida e a fase oleosa lavada com água destilada quente. Esta fase foi aquecida com 8 gramas de glicerol e 0,5 gramas de zinco em pó a 200°C à vácuo, durante 5 horas e resfriada. O produto foi neutralizado com solução aquosa de soda cáustica a 15%, lavado com água, branqueado com 2% de mistura de "Tonsil" e Celite 10:1, desodorizado durante 2 horas com vapor direto à pressão absoluta de 12 mm Hg e resfriado sob vácuo.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO1. Análise da borra

Os resultados das análises de amostras de borras originais e aciduladas, empregando-se o método proposto no presente trabalho, são mostrados na Tabela 3. Estes resultados são - médias de, pelo menos, duas repetições.

TABELA 3 - Análise de várias amostras de borra de acordo com o método proposto.

Amostras nº	Material	% AGT	%AGC	% Óleo neutro	% M.I.
1	borra acidulada soja	91,53	56,74	36,16	1,76
2	borra acidulada soja	92,99	71,21	22,76	1,28
3	borra de soja	30,11	26,75	3,51	2,22
4	borra de soja	38,35	36,39	2,04	2,26
5	borra de soja	43,96	22,32	22,61	2,54
6	borra de babaçu	50,63	37,10	14,27	1,14
7	borra de algodão	58,35	41,16	17,96	2,97
8	borra de milho	57,74	45,79	12,48	1,17
9	borra de amendoim	52,52	34,93	18,38	1,74
10	borra de amendoim	50,33	27,75	22,57	1,12

AGT = ácidos graxos totais.

AGC = ácidos graxos livres ou combinados na forma de sabão.

M.I. = matéria insaponificável

Os resultados da análise da amostra nº 11, preparada em laboratório, o desvio padrão e o coeficiente de variação - são mostrados na Tabela 4 e da amostra nº 9, na Tabela 5.

TABELA 4 - Análise da mistura de ácidos graxos livres e de óleo neutro de soja (amostra nº 11). Desvio padrão e coeficiente de variação.

Dados	Peso	% AGT	% AGL	% Óleo	% M.l.
Estatísticos	g			neutro	
	2,5126	97,70	68,97	30,02	0,95
	2,5091	97,13	68,12	30,31	0,93
	2,5117	97,66	68,33	30,64	0,98
	2,5089	97,55	68,45	30,41	0,99
	2,5109	97,28	68,53	30,04	0,91
Desvio padrão		0,248	0,314	0,261	0,033
Coeficiente de variação		0,254	0,459	0,861	3,531

AGT = ácidos graxos totais.

AGL = ácidos graxos livres.

M.l. = matéria insaponificável.

TABELA 5 - Análise da borra de amendoim (amostra nº 9).
Desvio padrão e coeficiente de variação.

Dados	Peso	% AGT	% AGC	% Óleo	% M.I.
Estatísticos	g			neutro	
	5,0104	51,96	34,99	17,73	1,75
	5,0915	52,93	34,85	18,89	1,71
	5,1043	52,95	34,93	18,83	1,75
	5,1931	51,99	34,97	17,78	1,73
	5,1297	52,86	34,89	18,77	1,76
Desvio padrão		0,515	0,057	0,590	0,020
Coeficiente de variação		0,980	0,163	3,209	1,149

AGT = ácidos graxos totais.

AGC = ácidos graxos combinados (como sabão).

M.I. = matéria insaponificável.

Os resultados comparativos obtidos com 6 amostras empregando-se os Métodos Oficiais da "American Oil Chemists' Society" (21), aparecem na Tabela 6 e representam a média de duas repetições.

TABELA 6 - Análise de borras pelos Métodos Oficiais da "American Oil Chemists' Society".

Amostras	% AGT	% Óleo neutro	% M.I.
borra acidulada de soja nº 1	93,40	38,16	1,82
borra de soja nº 5	46,54	25,30	2,56
borra de babaçu nº 6	51,98	15,48	1,16
borra de algodão nº 7	61,50	20,68	3,11
borra de milho nº 8	58,62	13,84	1,23
borra de amendoim nº 9	54,38	20,41	1,79

AGT = ácidos graxos totais, incluindo matéria insaponificável.

Óleo neutro, incluindo matéria insaponificável.

M.I. = matéria insaponificável.

As principais diferenças entre esses métodos e o método desenvolvido no presente trabalho se baseiam nos seguintes aspectos: 1)- A extração exaustiva de matéria graxa como praticada nos métodos da A.O.C.S. foi substituída pelo uso de quantidade determinada de solvente e suas alíquotas. 2)- A determinação de matéria graxa é efetuada, nos métodos da A.O.C.S., por pesagem enquanto que, no método proposto, por titulação. 3)- Nos métodos da A.O.C.S., as quantidades de ácidos graxos totais e de óleo neutro incluem a matéria insaponificável, a qual é preciso determinar para se obter as verdadeiras quantidades daqueles componentes. No método proposto, estas determinações não incluem a matéria insaponificável, cuja avaliação pode ser feita, se desejável.

O peso molecular médio dos ácidos graxos provenientes do sabão e do óleo neutro de todas as amostras de borra analisadas, com exceção da borra de babaçu, foi assumido como 282, enquanto que o peso molecular médio dos ácidos graxos do óleo de babaçu foi 229, na base da análise cromatográfica. Para verificar se os pesos moleculares médios dos ácidos graxos provenientes do sabão e do óleo neutro são aproximadamente iguais, foram feitas determinações por cromatografia gás-líquido, cujos resultados aparecem na Tabela 7. Esta tabela e a **Figura 2** demonstram que não existe nenhuma diferença palpável entre a composição e o peso molecular médio dos ácidos graxos presentes na forma de sabão e na forma de glicerídios.

TABELA 7 - Composição de ácidos graxos da fração ácida e glicéridica de borra de soja acidulada, óleo de soja degomado e óleo bruto de babaçu.

ácidos graxos	borra de soja acidulada		óleo de soja degomado		óleo bruto de babaçu	
	composição de ácidos		composição de ácidos		composição de ácidos	
	graxos %	fração	graxos %	fração	graxos %	fração
	ácidos gra	óleo	ácidos gra	óleo	ácidos gra	óleo
	xos livres	neutro	xos livres	neutro	xos livres	neutro
C ₈ :0	-	-	-	-	4,6	7,0
C ₁₀ :0	-	-	-	-	4,4	5,8
C ₁₂ :0	-	-	-	-	35,3	31,9
C ₁₄ :0	-	-	1,0	0,7	17,6	18,9
C ₁₆ :0	15,2	12,2	20,6	17,4	11,5	11,6
C ₁₈ :0	3,7	4,0	3,6	3,8	4,4	4,4
C ₁₈ :1	18,4	22,3	19,9	23,0	18,8	16,9
C ₁₈ :2	56,6	55,6	50,1	49,4	3,3	3,5
C ₁₈ :3	6,2	5,7	4,8	5,7	-	-
P.M.m.c.	277,1	277,4	274,9	275,9	229,1	226,6

P.M.m.c. = Peso Molecular médio calculado

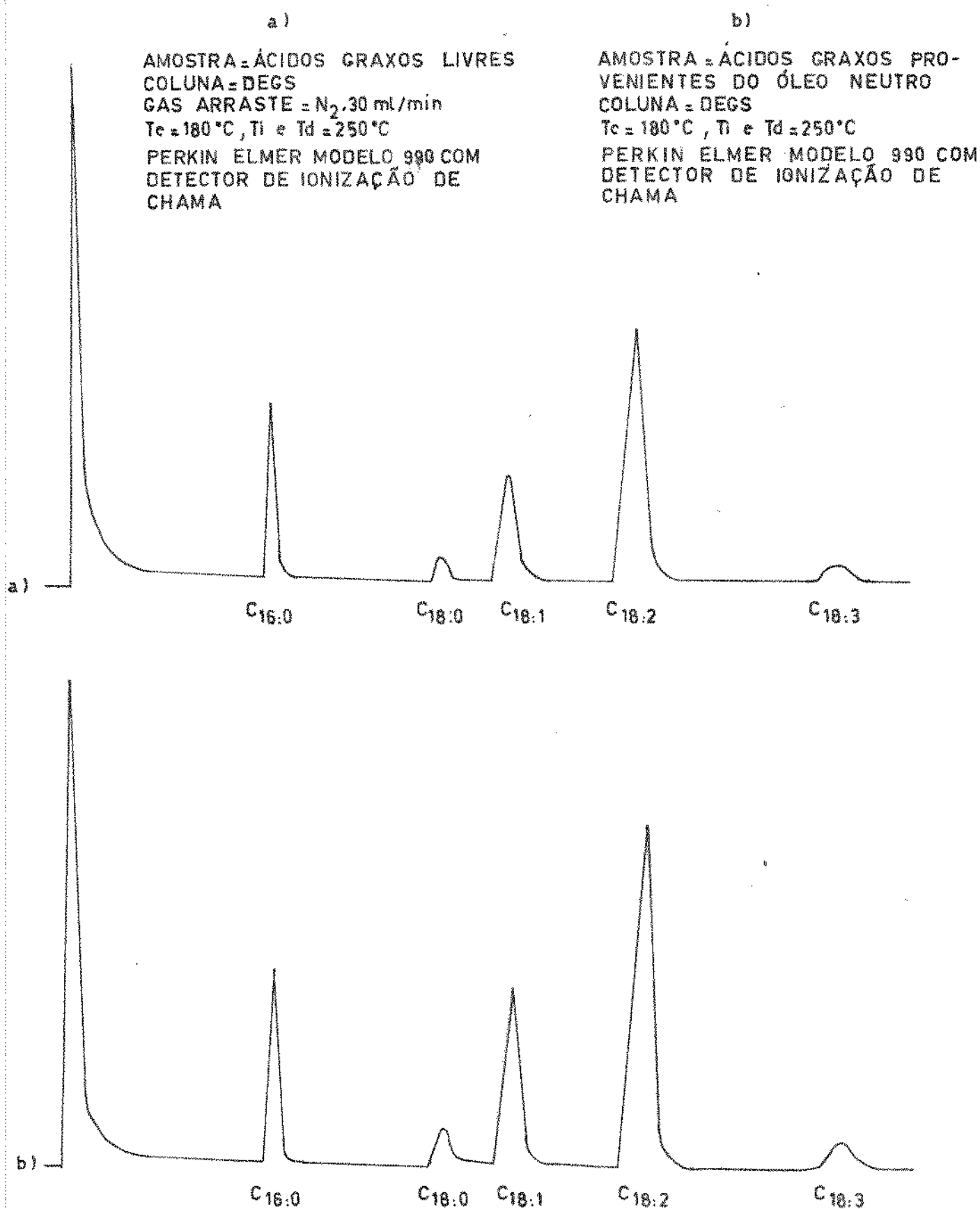


FIGURA 2 - Cromatograma de ácidos graxos livres e provenientes do óleo neutro de borra de soja acidulada (amostra N°1)

A comparação entre os resultados obtidos com os métodos da A.O.C.S. e o método proposto, demonstra que existem diferenças entre os valores do conteúdo de ácidos graxos totais e de óleo neutro obtidos em ambos os casos. Isso, porém, é devido ao fato de que os ácidos graxos totais e óleo neutro determinados pelos métodos da A.O.C.S. incluem matéria insaponificável, o que não acontece no método proposto. Deduzindo-se a porcentagem da matéria insaponificável dos valores obtidos pelos métodos da A.O.C.S., pode-se facilmente constatar que estes resultados e aqueles obtidos pelo método proposto são muito semelhantes e estão dentro do erro experimental.

As vantagens do método proposto são as seguintes: 1)- O uso de uma única extração de matéria graxa com um volume determinado de hexana destilada em lugar da extração exaustiva resulta numa considerável economia de solvente, enquanto que a titulação em lugar de determinação gravimétrica permite economia de tempo. 2)- A determinação de ácidos graxos totais, de óleo neutro e de matéria insaponificável exige, de acordo com os Métodos Oficiais da A.O.C.S., três amostras, mais do que um dia de trabalho e cerca de um litro de éter de petróleo, enquanto que o método proposto permite obter resultados equivalentes em poucas horas, usando-se uma só amostra e 100 ml de hexana destilada.

O uso de alíquotas no método proposto implica no em-

prego de correções devido à presença de matéria graxa no solvente. A base dos cálculos é explicada no Anexo 2 e, embora a dedução pareça um tanto complexa, as fórmulas finais são simples e facilmente aplicáveis.

Todavia, o uso dos fatores para cálculo de ácidos graxos tais como 282 no caso de óleo de soja ou 229 no caso de óleo de babaçu, pressupõe o conhecimento da origem da borra. No caso de borras desconhecidas ou suas misturas, é preciso se determinar o peso molecular de seus ácidos graxos por pesagem de sabões resultantes da titulação, como indicado no Método Oficial G 4-40 da A.O.C.S. (ver Anexo 1), porém corrigindo-o para o conteúdo de matéria insaponificável. Isto porém raramente é necessário na prática industrial.

O método G 3-53 da A.O.C.S. que descreve a determinação de ácidos graxos totais na borra, inclui também o procedimento para se determinar os ácidos graxos oxidados do produto. O método proposto não oferece condições para esta determinação, mas de acordo com as informações obtidas durante o presente estudo, a mesma não é praticada na indústria brasileira.

2. Tratamento da borra

Como exposto na revisão bibliográfica, a utilização da borra consiste principalmente em seu emprego na fabricação de sabão em barra ou em pó e, alternativamente, na produção de ácidos graxos destilados. Para estes fins, o óleo neutro arrastado durante a neutralização dos óleos brutos deve ser saponificado ou hidrolisado. Por isso usou-se, no presente trabalho, um aparelho fabricado localmente, que representa uma réplica do Digestor PARR 4745. O aparelho é uma espécie de mini-autoclave que permite o tratamento de borra com álcali ou ácidos à pressão de até 10 atm. absolutas e cuja parte essencial consiste em um cadinho de teflon (Fig. 3).

2.1. Saponificação da borra

Enquanto a saponificação da borra para a produção do sabão é comumente efetuada por ebulição com hidróxido de sódio sob pressão atmosférica, o que requer um considerável excesso de álcali e muitas horas de fervura, o emprego da réplica do Digestor PARR 4745 permitiu reduzir a quantidade de álcali ao valor praticamente teórico e obter uma saponificação completa.



FIGURA 3 - Digestor PARR
4745

altura 80 mm
Dimensões: corpo
diâmetro 50 mm

cadinho altura 50 mm
de
teflon diâmetro 40 mm



2.2. Hidrólise da borra original e acidulada

De acordo com a literatura (27), a borra original destinada à produção de ácidos graxos destilados é usualmente acidulada e a matéria graxa as sim obtida é submetida à autoclavagem à baixa pressão com o uso de catalisadores ou à alta pressão sem o uso destes. Um tratamento alternativo consiste na saponificação do óleo neutro com álcali seguido pela acidificação sendo, porém, um processo dispendioso, - considerando o preço do álcali e do ácido mineral ne cessário para a subsequente liberação dos ácidos gra xos. Experiências realizadas no presente estudo mostraram que o mais simples e rápido método para se efetuar a hidrólise do óleo neutro é submeter a borra bruta à autoclavagem, sendo que seu conteúdo de sabão age como catalisador da reação. As amostras, após autoclavagem, foram aciduladas e o grau de hidrólise ob tido é mostrado na Tabela 8.

TABELA 8 - Hidrólise de várias amostras de borra no Digestor PARR 4745.

Amostra	Peso	Água adicionada	Tempo	Temperatura	AGL %
	g	g			
borra de soja nº 3	16	-	4 ^h	180°C	92,83
borra de soja nº 4	16	-	4 ^h	180°C	93,73
borra de soja nº 5	14	2	4 ^h	180°C	94,31
borra de algodão nº 7	14	5	4 ^h	180°C	94,21
borra de amendoim nº 9	14	4	4 ^h	180°C	93,38

AGL = ácidos graxos livres determinados depois da acidulação da borra

Como exposto anteriormente, a borra acidulada é submetida à autoclavagem que, no caso de baixa pressão, exige o emprego de catalisadores. Isto foi confirmado no presente trabalho, usando-se 0,5% de catalisadores tais como óxido de cálcio, de zinco ou de magnésio à pressão de 10 atm. absolutas (180°C), durante 4 a 6 horas. Em todos os casos, o conteúdo de ácidos graxos livres no produto final excedeu 90%.

O uso de reagentes tipo Twitchell, isto é, ácidos aril-esteárico-sulfônicos e semelhantes permite efetuar a hidrólise de óleos sob pressão atmosférica, porém o processo é demorado (até 48 horas). Pareceu-se de interesse, tentar a -

hidrólise de borra acidulada com o reagente Twitchell produzido no laboratório, sob pressão moderada, ou seja, 5 atm. - correspondente a 150°C. A temperatura mais elevada conduz, de acordo com a literatura (32), a uma decomposição do reagente Twitchell. As condições destas experiências e os resultados - obtidos são mostrados na Tabela 9. Os pesos dos materiais usa dos foram escolhidos de maneira a obter 1% de reagente Twitchell, 1% de ácido sulfúrico (após descontar a quantidade necessária - para decompor sabões) e 100% de água na base da matéria graxa - presente.

TABELA 9 - Hidrólise de várias amostras de borra com o reagente Twitchell a 150°C (5 atm. absolutas), no Digestor - PARR 4745.

Amostra	Peso	Reagente	Ácido	Água adi	Tempo	Tempe-	% AGL
	g	g	sulfúrico	cionada		ratura	
	g	g	g	g			
borra de soja acidulada nº 1	10	0,1	0,1	10	3 ^h	150°C	94,62
borra de soja nº 3	20	0,07	1,1	-	3 ^h	150°C	93,90
borra de soja nº 4	20	0,08	1,3	-	3 ^h	150°C	94,31
borra de amendoim nº 9	20	0,1	1,2	-	3 ^h	150°C	95,26

AGL = ácidos graxos livres na borra acidulada.

Esta Tabela demonstra que o emprego de pres
ão reduziu consideravelmente o tempo de hidrólise -
com o reagente tipo Twitchell. Contudo, para o funcion
amento do reagente, é necessária a adição de ácido -
sulfúrico, o que exige o uso de aparelho resistente a
este ácido, principalmente em vista da temperatura de
150°C aplicada. Sem o uso de ácido sulfúrico, o rea-
gente Twitchell mostrou pouca atividade. Assim, o a-
cuecimento da borra acidulada (amostra nº 1) mesmo -
com 3% do reagente, sem a adição de ácido sulfúrico, -
a 150°C durante 3 horas, aumentou o conteúdo inicial
de 56,74% de ácidos graxos livres da amostra para som
ente 65%.

Preparo de óleo comestível a partir da borra original

Não foi encontrada na literatura nenhuma re
ferência quanto ao preparo de óleo comestível a par-
tir da borra. Por outro lado, são conhecidos casos de
fabricação de óleos comestíveis a partir dos óleos -
brutos com alta acidez, seja por destilação de ácidos
graxos livres, seja por esterificação destes ácidos -
com glicerol. Baseando-se nisto, foi produzido um óleo
comestível da borra de óleo de amendoim que contém ge
nalmente menos impurezas do que a borra dos óleos tais
como soja e algodão. Foi utilizada a amostra nº 10, re

presentada por uma borra industrial, fresca e de cor clara, a qual, de acordo com a análise, continha - 27,75% de ácidos graxos na forma de sabão e 22,57% - de óleo neutro. Foram acidificados 300 gramas desta borra, produzindo 150 gramas de matéria graxa. Este produto, depois da esterificação com glicerol na - presença de pó de zinco como catalisador, apresentou um conteúdo de ácidos graxos livres de 3,21%. A neutralização com 6 ml de hidróxido de sódio a 15% e a 60°C reduziu a acidez a 0,07%, expressa como ácido oleico. Depois da lavagem, secagem, branqueamento e desodorização, foram obtidos 135 gramas de um óleo com 0,11% de ácidos graxos livres, gosto e odor agradáveis e uma cor de 1,2 vermelho numa cubeta de uma polegada na escala de Lovibond.

Isto demonstrou a viabilidade da produção de óleo comestível da borra fresca que, talvez, possa ser realizada no caso de óleos tais como amendoim ou abacate e, em geral, no caso de uma escassez de óleos comestíveis.

V. CONCLUSÕES

1. O método de análise de borras resultantes da neutralização de óleos comestíveis, proposto no presente trabalho, usando quantidades determinadas de solvente para extração da matéria graxa e titulação de alíquotas provenientes desta extração, deu resultados semelhantes àqueles obtidos com os Métodos Oficiais da "American Oil Chemists' Society".
2. A análise de cromatografia gás-líquido demonstrou que a composição de ácidos graxos livres e daqueles do óleo neutro é praticamente idêntica, o que permite a determinação destes componentes por titulação, usando-se o mesmo fator.
3. A hidrólise do óleo neutro contido na borra pode ser efetuada de maneira mais econômica por autoclavagem, utilizando-se os sabões presentes na borra como catalisadores.
4. A hidrólise do óleo neutro da borra acidulada pode ser efetuada usando-se o reagente Twitchell com ácido sulfúrico, sob pressão, à temperatura não excedente a 150°C, o que reduz o tempo de reação.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BLACK, H.C. 1948. Edible cottonseed oil products.
In: BAILEY, A.E. Cottonseed and cottonseed products.
1st ed., p. 732. Interscience Publ. Inc., N.Y.
2. WESSON, D. 1906. Cotton seed soap stock. J. Soc. Chem.
Ind. 26: 595. In: Chem. Abs. 1: 2415 (1907).
3. WURSTER, O.H.; GOVAN, W.J. & STOCKMANN, G.J. 1948.
Nonedible cottonseed oil products. In: BAILEY, A.E.
Cottonseed and cottonseed products. 1st ed.,
p. 814. Interscience Publ. Inc., N.Y.
4. PATISON, E.S. 1959. Industrial fatty acids and their
applications. In: BAILEY, A.E. Industrial oil and
fat products. 3rd ed., p. 762-763. Interscience
Publ. Inc., N.Y.
5. WURSTER, O.H.; GOVAN, W.J. & STOCKMANN, G.J. 1948.
Nonedible cottonseed oil products. In: BAILEY, A.E.
Cottonseed and cottonseed products. 1st ed.,
p. 815. Interscience Publ. Inc., N.Y.
6. BAILEY, A.E. 1951. Industrial oil and fat products.
2nd ed., p. 649. Interscience Publ. Inc., N.Y.

7. J. Amer. Oil Chem. Soc. 1980. World oilseed forecast.
57: 588A.
8. Jornal do Brasil. 14 de dezembro de 1980. Proposta
formação de estoques. 1º caderno p. 48.
9. STIEPEL, C. 1909. Soap stock. Seifenfabr. 29: 1185-
1187. In: Chem. Abs. 4: 522-523 (1910).
10. HELLER, Q. 1910. Soap stock analysis. Seifenfabr.
30: 915-916. In: Chem. Abs. 4: 3149 (1910).
11. HELLER, Q. 1910. Total fat and soap stock analysis.
Seifenfabr. 30: 107-108. In: Chem. Abs. 4: 3148
(1910).
12. FAHRION, W. 1910. Valuation of soap stock. Seifensieder
Ztg., 37: 696-697, 745-746. In: Chem. Abs. 5: 799
(1911).
13. KNIGGE, G. 1910. Unsaponifiable matter in soap stock.
Seifenfabr. 30: 578-580. In: Chem. Abs. 4: 3148
(1910).
14. STIEPEL, C. 1910. Unsaponifiable matter in soap stock.
Seifenfabr. 30: 633-634. In: Chem. Abs. 4: 3149.
(1910).

15. WAGNER, H. & CLEMENT, J. 1909. Cotton oil soap stock.
Z. Nahrungsmittel, 17: 266. In: Chem. Abs. 3:
1474 (1909).
16. WITTKA, F. 1932. Soap stock analysis and neutral oil
loss. *Allgem. Oel- u. Fett-Ztg.* 29: 9-13. In: Chem.
Abs. 27: 1534 (1933).
17. WITTKA, F. 1936. The evaluation of the results of
analysis of old soap stock samples. *Seifensieder
Ztg.* 63: 774-796. In: Chem. Abs. 31: 4148 (1937).
18. QUELET, R.; ALLARD, J.; DUFFAUD, N. & PINEAU, R. 1949.
Formation of oxidized acids in soap stocks. *ITERG.*
3: 73-77. In: Chem. Abs. 43: 5212 (1949).
19. WOLFF, J.P. 1950. Analysis of soap stock. *ITERG.*
4: 165-168. In: Chem. Abs. 44: 6171 (1950).
20. EL-SHATTORY, Y. 1979. Statistical studies on physical
and chemical characteristics, phospholipids and fatty
acid constitution of different processed cottonseed
soapstocks. *Revue française des Corps Gras.* 26: 187-190.
21. American Oil Chemists' Society. Official and tentative
methods. 3rd ed., 1945 - 1977. Champaign, Illinois.

22. WURSTER, O.H.; GOVAN, W.J. & STOCKMANN, G.J. 1948.
Nonedible cottonseed oil products. In: BAILEY, A.E.
Cottonseed and cottonseed products. 1st ed.,
p. 815. Interscience Publ. Inc., N.Y.
23. NEVOLIN, F.V. 1956. Treatment of black soap stocks
with hydrogen peroxide. Referat. Zhur., Khim n^o
15, 209-211. In: Chem. Abs. 52: 19186 (1958).
24. ABDURAKHIMOV, A.; DAVTYAN, L.A. & ROIZMAN B.B. 1968.
Treatment of cotton soapstock with milk of lime.
Tr. Tashkent. Politerkh. Inst. n^o 42, 116-118.
In: Chem. Abs. 70: 59138 (1969).
25. KEITH JR., F.W.; BELL, V.G. & SMITH, F.H. 1955.
Continuous purification and acidulation of ve-
getable oil soapstock. J. Amer. Oil Chem. Soc.
32: 517-519.
26. TWITCHELL E. 1900. Benzenestearosulphonic acid and
other sulphonic acids containing the stearic ra-
dical. J. Amer. Chem. Soc. 22: 22-26.
27. WURSTER, O.H.; GOVAN, W.J. & STOCKMANN, G.J. 1948.
Nonedible cottonseed oil products. In: BAILEY, A.E.
Cottonseed and cottonseed products. 1st ed., p. 819
Interscience Publ. Inc., N.Y.

28. LASCARAY, L. 1949. Mechanism of fat splitting.
Ind. Eng. Chem. 41: 786-790.
29. HARTMAN, L. 1951. Kinetics of the Twitchell hydrolysis.
Nature 167: 199.
30. MUCKERHEIDE, V.J. 1967. Industrial production of fatty acids. In: MARKLEY, K.S. Fatty acids. 2nd ed.,
p. 2687. Interscience Publ. Inc., N.Y.
31. HARTMAN, L. & LAGO, R.C.A. 1973. Rapid preparation
of fatty acid methyl esters from lipids. Laboratory
Practice 22: 475-476.
32. HARTMAN, L. 1953. Effect of temperature on the
Twitchell fat splitting process and its catalysts.
J. Amer. Oil Chem. Soc. 30: 349-350.

ANEXO I

MÉTODO OFICIAL - "AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY".

G 3-53

Ácidos graxos totais

Ácidos graxos oxidados

Definição:- O procedimento C deste método determina ácidos graxos totais numa amostra quer presentes como óleo neutro - ou saponificado. Qualquer matéria graxa insaponificável - na amostra será incluída. O procedimento D deste método - determina matéria insolúvel em éter de petróleo mas solúvel em éter etílico, comumente chamada ácidos graxos oxidados.

Extensão:- Aplicável para borra original e acidulada, com exceção de borra de óleo de coco, caroço de palma e óleos semelhantes.

A. Aparelhos:-

1. Proveta com rolha esmerilhada de 250 ml.
2. Frasco erlenmeyer de 300 ml.
3. Papel de filtro, Reeve Angel No. 230, Eaton and Dickman No. 617, ou equivalente.
4. Becker de 400 ml.
5. Funil de separação de 500 ml com rolha esmerilhada.
6. Frasco Soxhlet de 250 ml.

B. Reagentes:-

1. Hidróxido de potássio alcóolico, 50 g de hidróxido de potássio sólido para um litro de etanol a 95%. U.S.S.D. fórmulas 30 e 3A são permitidas.
2. Ácido clorídrico (1:1). Misture um volume de ácido clorídrico (peso específico 1,19) com um volume de água destilada.
3. Solução indicadora de alaranjado de metila, 0,1% em água destilada.
4. Éter de petróleo, A.O.C.S. Especificação H-2-41.
5. Éter etílico, grau A.C.S.

C. Procedimento para determinação de ácidos graxos totais:-

1. Misturar a amostra bem e pesar imediatamente.
2. Pesar 8 a 10 gramas de borra original (4 a 5 gramas de borra acidulada) num erlenmeyer de 300 ml ou becker de 400 ml (ver nota 1). Adicionar 50 ml de hidróxido de potássio alcóolico, cobrir com vidro de relógio e aquecer em banho de água para saponificar (ver nota 2). Agitar frequentemente e aquecer pelo menos 30 minutos ou até completa saponificação.
3. Remover o vidro de relógio, continuando o aquecimento em banho de água, com ocasional agitação, para evaporar o álcool. Para evitar oxidação não evaporar além de massa pastosa. Se necessário, adicionar uma pequena

quantidade de água, depois que quase todo o álcool tiver sido evaporado.

4. Adicionar 100 ml de água destilada e aquecer até o sa
bão ser completamente dissolvido. Transferir o conteú
do para uma proveta com tampa esmerilhada com o auxí
lio de água destilada quente, tomando o cuidado para
não exceder um volume total de 130 ml na proveta.
5. Adicionar 3 a 5 gotas de alaranjado de metila como in
dicador e neutralizar com ácido clorídrico diluído, -
até coloração rósea. Depois adicionar um mais ml de -
ácido. Girar gentilmente a proveta para misturar o
conteúdo.
6. Esfriar pelo menos a 35°C e adicionar 125 ml de éter-
de petróleo. Os ácidos graxos não necessitam ser cla
rificados completamente antes da adição do éter. Tam
par a proveta, agitar gentilmente e deixar em repouso
até a separação da camada etérea.
7. A fase etérea é sifonada para um funil de separação
de 500 ml, tomando o cuidado que tão pouco quanto pos
sível de matéria insolúvel, a qual está localizada na
interfase éter-água, seja transportado para o funil -
de separação. Se uma apreciável quantidade da matéria
insolúvel for transferida para o funil de separação,
ela usualmente se sedimentará e poderá ser retornada
para a proveta. Fazer pelo menos mais 4 extrações se

malhentes, usando 25 a 30 ml de éter de petróleo cada vez e agitar a proveta vigorosamente por 30 segundos - à cada extração. As extrações devem ser continuadas - até a camada de éter de petróleo ficar praticamente - sem cor. Guardar a água ácida na proveta, se pretender determinar os ácidos graxos oxidados, como descrito na seção D.

8. Diluir os extratos combinados com éter de petróleo para 450 ml e misturar bem, agitando gentilmente o funil de separação.
9. Filtrar o extrato de éter de petróleo diluído para um frasco Soxhlet de 250 ml tarado e evaporar o éter em banho de água, adicionando gradualmente todo o extrato e lavagens subsequentes. Lavar o papel de filtro - exaustivamente com cerca de 75 ml de éter de petróleo, removendo todo o círculo amarelo de ácidos graxos, - formado usualmente perto da carga superior do papel - de filtro. Consegue-se melhor resultado lavando o papel cuja margem superior é afastada do funil com uma - pequena espátula.
10. Evaporar o éter de petróleo em banho de água sob a - corrente de ar seco e límpido. Secar os ácidos graxos em estufa a temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, durante 30 minutos. Esfriar num dessecador à temperatura ambiente - e pesar. Repetir até peso constante ser obtido.

Peso constante é alcançado quando a perda (ou ganho) de peso não exceder 0,1% em sucessivos períodos de 30 minutos de secagem. Este é o peso dos ácidos graxos totais.

D. Procedimento para determinação de ácidos oxidados:-

1. Adicionar 25-30 ml de éter etílico ao conteúdo da proveta depois do procedimento C-7, tampar e proveta, agitar gentilmente e deixar em repouso até a separação da fase etérea.
2. Sifonar a camada de éter etílico através do mesmo papel de filtro usado previamente para outro frasco de Soxhlet de 250 ml, tarado seco e esfriado - num dessecador. Fazer pelo menos mais 4 extrações semelhantes, usando de 25 a 30 ml de éter etílico cada vez, agitando a proveta vigorosamente por 30 segundos à cada extração. Último extrato de éter etílico deverá ser praticamente sem cor.
3. Filtrar todos os extratos através do mesmo papel de filtro e finalmente lavar bem o papel de filtro com éter etílico para recuperar todos os ácidos oxidados.
4. Evaporar o éter etílico em banho de água, sob uma corrente de ar límpido e seco. Secar os ácidos graxos oxidados em estufa à temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$

por 30 minutos. Esfriar em dessecador à temperatura ambiente e pesar. Repetir até peso constante ser obtido. Peso constante é alcançado quando a perda (ou ganho) de peso não exceder 0,1% em sucessivos períodos de 30 minutos de secagem. Este é o peso dos ácidos graxos oxidados.

E. Cálculos:-

$$\% \text{ ácidos graxos totais} = \frac{\text{Peso dos ácidos graxos totais} \times 100}{\text{Peso da amostra}}$$

$$\% \text{ ácidos graxos oxidados} = \frac{\text{Peso dos ácidos graxos oxidad.} \times 100}{\text{Peso da amostra}}$$

F. Notas:-

1. Para borra original é aconselhável pesar a amostra - transferindo-a de um frasco de pesagem para um becker ou frasco erlenmeyer, porque este material perde umidade rapidamente. Becker de 400 ml é volumoso demais para uma balança analítica. É aconselhável pesar a - borra original ou acidulada com auxílio do frasco de pesagem, quando um becker for usado.
2. 50 ml de etanol a 95% e 2 a 3 gramas de hidróxido de potássio sólido podem ser usados em lugar da solução alcóolica, se desejável.

MÉTODO OFICIAL - A.O.C.S. - G 4-40

Ácidos graxos totais

Definição:- Este método determina ácidos graxos totais na amostra, quer presentes como óleo neutro ou saponificado. Qualquer matéria graxa insaponificável na amostra será incluída.

Extensão:- Aplicável para borra original ou borra acidulada de óleo de coco, de cerox de palma e outros óleos semelhantes.

A. Aparelhos:-

1. Beckers, 250 e 600 ml.
2. Becker ou frasco Soxhlet, 250 ml, tarado com o bastão.
3. Proveta com tampa esmerilhada de 250 ml.
4. Papel de filtro, Reeve-Angel No. 230, Eaton and Dickman No. 617, ou equivalente.
5. Dessecador contendo um eficiente dessecante. Cloreto de cálcio não é satisfatório. Ver A.O.C.S. Especificação - H 9-45.
6. Funil de separação de 500 ml.

B. Reagentes:-

1. Solução alcoólica de hidróxido de sódio ou potássio, 50 gramas de hidróxido de potássio sólido para um litro de

álcool etílico a 95%. U.S.S.D. Fórmulas 30 e 3A são permitidas.

2. Ácido clorídrico (1:1). Misture um volume de HCl - (peso específico 1,19) com um volume de água destilada.
3. Solução indicadora de alaranjado de metila, 0,1% em água destilada.
4. Solução indicadora de fenolftaleína, 1% em álcool etílico a 95%.
5. Éter de petróleo, A.O.C.S. Especificação H 2-41.
6. Solução de hidróxido de sódio, 1 N, acuradamente padronizada. Esta solução deveria ser tão livre de impurezas, quanto possível, para manter o mínimo - de correção. Carbonatos são usuais impurezas que contribuem para este fator, mas outros sais de só dio podem estar presentes. Determinar o fator de correção neutralizando 20 ml de uma solução de hi dróxido de sódio 1 N (contendo um pouco de fenolftaleína), exatamente, com ácido clorídrico 1 N. Evaporar a solução neutra em banho de água e então secar por 2 horas em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$. - Esfriar em dessecador à temperatura ambiente e pe sar. Repetir até peso constante ser obtido. Peso constante é alcançado quando a perda (ou ganho) de peso não exceder 0,1% em sucessivos períodos de 1

hora de secagem. O fator de correção por ml de hi
dróxido de sódio 1 N =

$$C = \frac{\text{Peso do resíduo} - 1,1691}{20}$$

C. Procedimento:-

1. Misturar a amostra bem e pesar imediatamente.
2. Pesar uma quantidade de amostra, a qual produzirá cerca de 5 gramas de ácidos graxos, num becker de 250 ml. Adicionar 50 ml de hidróxido de potássio alcóolico e aquecer em banho de água para saponificar (ver nota 1). Cobrir com vidro de relógio, misturar frecuentemente e aquecer pelo menos 30 minutos ou até completa saponificação.
3. Remover o vidro de relógio e continuar o aquecimento no banho de água, com ocasional agitação, para evaporar o álcool. Para evitar oxidação, não evaporar além de massa pastosa. Se necessário adicionar pequena quantidade de água, quando quase todo o álcool tiver sido evaporado.
4. Adicionar 100 ml de água destilada e aquecer até o sabão ser completamente dissolvido. Transferir o - conteúdo para uma proveta com tampa esmerilhada com auxílio de água destilada quente, tomando-se o cuidado para não exceder um volume total de 130 ml na proveta.

5. Adicionar 3 a 5 gotas de alaranjado de metila e peque
no mas definido excesso de ácido clorídrico diluído.
Girar gentilmente a proveta para misturar o conteúdo.
6. Esfriar pelo menos a 35°C e adicionar 125 ml de éter
de petróleo. Os ácidos graxos não necessitam ser clari
ficados completamente antes da adição do éter. Tamper
a proveta, agitar gentilmente e deixar em repouso
até que a fase etérea se separe.
7. A fase superior é sifonada e filtrada através de papel
de filtro para um becker de 600 ml, ou funil de
separação. Se o extrato for nublado, êle deverá ser
refiltrado, mas qualquer subsequente turvação podeser
desconsiderada.
8. Fazer pelo menos mais 4 extrações semelhantes, usando
de 25 a 30 ml de éter de petróleo cada vez e agitando
vigorosamente durante 30 segundos à cada extração.
9. Filtrar cada extrato através do mesmo papel de filtro
como o primeiro e finalmente lavar este papel de filtro
exaustivamente com éter de petróleo, para remover
todos os ácidos graxos.
10. Evaporar o éter em banho de água para obter um volume
de 50-75 ml sob corrente de ar límpido e seco. Adicionar
50 ml de álcool etílico neutro e 0,5 ml de fenolfta
leína. Titular com solução de hidróxido de sódio 1

- N, até coloração rósea.
11. Evaporar o restante éter de petróleo e concentrar a solução em banho de água, sob corrente de ar límpido e seco, até o volume ser reduzido para cerca de 25 ml.
 12. Usar álcool etílico quente para transferir essa solução para um becker de 250 ml ou frasco de Soxhlet, que foi seco, esfriado num dessecador e tarado junto com um bastão.
 13. Terminar a evaporação e secar em estufa a $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. Esfriar em um dessecador à temperatura ambiente e pesar. Repetir a secagem por intervalos de 30 minutos, até peso constante ser obtido. Agitar a massa ocasionalmente durante a evaporação e secagem. Peso constante é alcançado quando a perda (ou ganho) de peso não exceder 0,1% em sucessivos períodos de 30 minutos de secagem.

D. Cálculo:-

$$\% \text{ ácidos graxos totais} = \frac{[W - (0,022 + C) T]}{\text{Peso da amostra}} \times 100$$

W = peso do sabão de sódio: C,13.

C = correção para impurezas: B,6.

T = titulação dos ácidos graxos: C,10.

MÉTODO OFICIAL - A.O.C.S. - G 5-40

Óleo neutro

Definição:- Este método determina óleo neutro total ou seja, óleo não saponificado. Qualquer matéria graxa insaponificável na amostra será incluída.

Extensão:- Aplicável para todos os tipos de borras.

A. Aparelhos:-

1. Proveta com tampa esmerilhada de 250 ml.
2. Funil de separação de 500 ml.
3. Becker de 400 ml ou frasco Soxhlet de 500 ml.

B. Reagentes:-

1. Hidróxido de potássio aquoso, 14% de hidróxido de potássio por peso.
2. Álcool etílico (U.S.S.D. Fórmulas 30 e 3A são permitidas) 50% por volume. Misturar 10 volumes de álcool a 95% com 9 volumes de água destilada.
3. Álcool etílico, como acima, 10% por volume. Misturar 2 volumes de álcool a 95% com 17 volumes de água destilada.
4. Éter de petróleo, A.O.C.S. Especificação II 2-41.

C. Procedimento:-

1. Misturar bem a amostra e pesar imediatamente.
2. Pesar de 8 a 10 gramas de borra original (4 a 5 gramas de borra acidulada), numa proveta de extração. Adicionar 125 ml de álcool a 50%, 50 ml de éter de petróleo e agitar até mistura homogênea ser formada.
3. Esfriar a 20 ou 25°C e adicionar 10 ml de hidróxido - de potássio aquoso. Agitar gentilmente até bem misturado, mas evitar movimentação vigorosa.
4. Adicionar 25 ml de álcool etílico a 50% e agitar gentilmente até bem misturado. Deixar em repouso até completa separação das duas camadas. Não deixar a fase - óleo-éter permanecer em contato com a camada alcali-alcóolica além de 30 minutos.
5. Sifonar a fase superior para um funil de separação de 500 ml. Fazer pelo menos mais 4 extrações semelhantes, usando 50 ml de éter de petróleo para cada extração. - Coletar todos os extratos em um funil de separação.
6. Lavar o extrato etéreo no funil com porções de 25 ml de álcool a 10%, agitando vigorosamente cada vez, até a solução de lavagem ser neutra à fenolftaleína, 3 lavagens sendo usualmente suficientes. Filtrar através de papel de filtro e lavar o papel com éter de petróleo até livre de matéria graxa.
7. Transferir o extrato etéreo para um becker ou frasco

de Soxhlet tarado, o qual foi previamente secado e esfriado em dessecador. Evaporar o éter em banho de água, sob corrente de ar límpido e seco. Secar em estufa à temperatura de $105^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Esfriar em dessecador à temperatura ambiente e pesar. Repetir a pesagem até peso constante ser obtido. Peso constante é alcançado quando a perda (ou ganho) de peso não exceder 0,1% em sucessivos períodos de 30 minutos de secagem.

D. Cálculo:-

$$\% \text{ Óleo neutro} = \frac{\text{Peso do óleo neutro} \times 100}{\text{Peso da amostra}}$$

MÉTODO OFICIAL - A.O.C.S. - Da 11-42

Matéria insaponificável

Definição:- Matéria insaponificável inclui as substâncias -
frequentemente dissolvidas nos óleos e gorduras, as -
quais não podem ser saponificadas por álcali cáustico,
mas são solúveis em solventes comuns para gorduras. -
São incluídos álcoois alifáticos de alto peso molecular,
esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos.

Extensão:- Aplicável para sabões e produtos afins.

A. Aparelhos:-

1. Frasco erlenmeyer de 200 ml com condensador resfriado
do com água.
2. Proveta de extração ou frasco de Stokes.
 - a. Proveta de extração de capacidade de 250 ml, tam-
pa esmerilhada, cerca de 39 mm diâmetro e 355 mm
de altura.
 - b. O frasco de Stokes é um frasco com fundo redondo
de 100 ml fundido com frasco erlenmeyer de 150 ml.
3. Sifão, constituído de uma tampa de borracha, onde se
insere 2 tubos de vidro, para permitir a remoção da-
camada superior da proveta de extração ou fresco de
Stokes.
4. Funis de separação, 500 ml.

B. Reagentes:-

1. Álcool etílico a 95%. U.S.S.D. Fórmulas 30 e 3A são permitidas.
2. Solução aquosa de hidróxido de potássio, 50% de hidróxido de potássio por peso.
3. Éter de petróleo, A.O.C.S. Especificação H 2-41.
4. Solução de hidróxido de sódio 0,02 N acuradamente padronizada
5. Solução indicadora de fenolftaleína 1 % em álcool a 95%.

C. Procedimento:-

1. Pesar acuradamente 5 gramas de amostra num frasco erlenmeyer de 200 ml. Adicionar 30 ml de álcool a 95% e 5 ml de solução de hidróxido de potássio a 50%. Fererver gentilmente com condensador de refluxo durante 1 hora ou até completa saponificação. É essencial a completa saponificação (ver nota 2).
2. Transferir para uma proveta de extração e lavar com álcool até a marca de 40 ml. Completar a transferência com água destilada quente e depois com água destilada fria, até o volume total ser de 80 ml. Lavar o frasco com pequena quantidade de éter de petróleo e adicionar na proveta. Esfriar a proveta e o conteúdo à temperatura de 20 a 25°C e então edicionar 50 ml de éter de petróleo.

3. Agitar vigorosamente pelo menos 1 minuto e deixar em repouso até ambas as camadas serem límpidas. Remover a camada superior com um sifão de vidro e proceder - com extrações adicionais como indicado na A.O.C.S.; Método Oficial Da 10-42, C, 4 a 10 inclusive.

D. Cálculo:-

$$\begin{aligned} & \% \text{ Matéria insaponificável} = \\ & = \frac{(\text{Peso do resíduo} - \text{Peso dos ácidos graxos})}{\text{Peso da amostra}} \times 100 \end{aligned}$$

E. Nota:-

1. A matéria não saponificada é obtida subtraindo a porcentagem da matéria insaponificável (seção D deste método) da porcentagem de matéria não saponificada e insaponificável, como determinado no Método Oficial da A.O.C.S. Da 10-42, seção D.
2. Se o frasco de Stokes é usado, a amostra pode ser pesada diretamente nele e a saponificação levada a cabo neste frasco após conexão em condensador de ar. - Isto elimina a necessidade de transferir a matéria saponificada.

MÉTODO OFICIAL - A.O.C.S. - D-10-42

Matéria não saponificada mais matéria insaponificável

Definição:- Este método determina a matéria não saponificada e matéria insaponificável na amostra. A matéria não saponificada consiste de gordura neutra. A matéria insaponificável inclui as substâncias frequentemente dissolvidas nos óleos e gorduras, as quais não podem ser saponificadas - com álcali cáustico, mas são solúveis em solventes comuns das gorduras. São incluídos os álcoois alifáticos de alto peso molecular, esteróis, pigmentos e hidrocarbonetos.

Extensão:- Aplicável para sabões e produtos afins.

A. Aparelhos:-

1. Frasco erlenmeyer de 250 ml.
2. Beckers ou frascos Soxhlet de 250 ml.
3. Funis de separação de 500 ml.
4. Proveta de extração ou frasco de Stokes.
 - a. Proveta de extração, capacidade de 250 ml, tampa esmerilhada, cerca de 39 mm de diâmetro e 355 mm de altura.
 - b. O frasco de Stokes é um frasco com fundo redondo de 100 ml fundido com um frasco erlenmeyer de 150 ml.
5. Sifão, constituído de uma tampa de borracha, onde se -

insere 2 tubos de vidro, para permitir a remoção da camada superior da proveta de extração ou frasco de Stokes.

6. Cadinho de Gooch ou funil contendo um disco de porcelana perfurado. O cadinho ou funil é preparado com uma camada de amianto, lavada com água destilada, - álcool e éter de petróleo.

B. Reagentes:-

1. Álcool etílico a 95%, U.S.S.D. Fórmulas 30 e 3A são permitidas.
2. Álcool etílico, 10% e 50%. Preparado por diluição do álcool etílico a 95% com água destilada, para obter a concentração desejável.
3. Solução de hidróxido de sódio, cerca de 0,1 N.
4. Solução de hidróxido de sódio, 0,02 N acuradamente padronizada.
5. Éter de petróleo, A.O.C.S. Especificação H 2-41.
6. Solução indicadora de fenolftaleína 1 % em álcool a 95%.
7. Bicarbonato de sódio, grau A.C.S.

C. Procedimento:-

1. Pesar $5 \pm 0,01$ gramas de amostra num erlenmeyer ou

becker de 250 ml, os quais contêm 0,1 gramas de bicarbonato de sódio. Adicionar 100 ml de álcool a 50%, aquecer e agitar até dissolver, mas mantendo a temperatura abaixo de 60°C.

2. Filtrar através de um cadinho de Gooch ou funil coletando o filtrado numa proveta de extração ou frasco de Stokes. Lavar 3 vezes com álcool quente a 50% e após, com poucos ml de éter de petróleo para remover traços de matéria não saponificada e insaponificável.
3. Adicionar álcool a 50% o suficiente para obter um volume de 160 ml na proveta ou para atingir a parte estreita do frasco de Stokes, esfriar à temperatura ambiente (20 a 25°C) e adicionar 50 ml de éter de petróleo. Tampar a proveta, agitar vigorosamente pelo menos durante 1 minuto e deixar em repouso até ambas as camadas serem límpidas.
4. Usar um sifão de vidro para remover a fase superior tão completamente quanto possível, sem incluir nada da porção inferior. As frações de éter de petróleo são transferidas para um funil de separação de 500 ml.
5. Repetir a extração usando porções de 50 ml de éter de petróleo cada vez, pelo menos mais 6 vezes, agitando vigorosamente a cada extração.

Precaução - A agitação vigorosa e um íntimo contato -

entre as 2 fases é essencial, caso contrário, o resultado pode ser baixo. Há alguns casos, especialmente - se lanolina ou substância similar forem presentes, - nos quais sete extrações não são suficientes. Neste - caso uma outra extração é feita, seguida por evaporação separada. O resíduo deste extrato não deverá exceder 0,002 gramas.

6. Lavar os extratos combinados com uma mistura de 15 ml de solução de hidróxido de sódio 0,1 N mais 15 ml de álcool a 95% e então 3 vezes com porções de 25 ml de álcool a 10%, agitando vigorosamente após cada adição. Depois da separação das camadas, remover cada porção - antes da adição da próxima.
7. Transferir o extrato de éter de petróleo para um becker ou frasco de Soxhlet e evaporar o éter num banho de - água, sob corrente de ar límpido e seco.
8. Adicionar 50 ml de éter de petróleo no resíduo à temperatura ambiente e filtrar através de papel de filtro. Lavar o papel de filtro com éter de petróleo para remover os últimos traços de matéria não saponificada e insaponificável. Coletar o filtrado e as lavagens em frasco ou becker tarado.
9. Evaporar o éter em banho de água, até seu odor não - ser mais perceptível. Secar em estufa a vácuo à temperatura de 75-80°C com pressão interna não mais que -

200 mm de mercúrio por 30 minutos. Esfriar a temperatura ambiente em dessecador e pesar. Secar novamente durante 15 minutos sob as mesmas condições e continuar desta maneira até peso constante ser obtido.

10. Adicionar 50 ml de álcool a 95%, o qual foi previamente neutralizado com solução de hidróxido de sódio, usando fenolftaleína como indicador. Aquecer e titular com solução de hidróxido de sódio 0,02 N até obtenção de uma leve coloração rósea.

Peso dos ácidos graxos no extrato, em gramas = ml da solução de hidróxido de sódio 0,02 N x 0,0056.

D. Cálculo:-

% de matéria não saponificada e matéria insaponificável =

$$= \frac{(\text{Peso do resíduo} - \text{Peso dos ácidos graxos})}{\text{Peso da amostra}} \times 100$$

ANEXO 2

A dedução das fórmulas usadas para o cálculo da quantidade de ácidos graxos livres ou provenientes do sabão e de ácidos graxos totais, ou seja:

$$B = \frac{C (50 + A)}{25} \quad e$$

$$A = \frac{100 \times E}{25 - 3E}$$

respectivamente, foi elaborada da seguinte maneira:-

Denotação

- A = ácidos graxos totais como peso ou volume equivalente à matéria graxa da amostra.
- B = ácidos graxos livres ou provenientes do sabão.
- C = ácidos graxos livres ou provenientes do sabão correspondentes à titulação da primeira alíquota.
- D = ácidos graxos da segunda extração e seu volume em ml.
- E = ácidos graxos correspondentes à titulação da segunda alíquota.
- P = peso da amostra.

Obs:- C e E apresentam valores conhecidos, determinados experimentalmente por titulação.

1. Quantidade e porcentagem de ácidos graxos livres ou provenientes do sabão

$$B = \frac{C (50 + A)}{25}$$

$$\%B = \frac{C (50 + A) \times 100}{25 p} \quad \text{fórmula 1}$$

Obs:- como exposto na página 22 a quantidade de ácidos graxos provenientes do sabão denominada C é obtida da fórmula $C = V \times N \times 0,282$.

2. Quantidade de ácidos graxos totais

A quantidade de ácidos graxos denominada D proveniente da segunda extração, é obtida da fórmula:

$$D = \frac{25 \times A}{50 + A}$$

Desta fórmula, o valor para A é obtido procedendo-se da seguinte maneira:

$$50D + AD = 25A$$

$$25A - AD = 50D$$

$$A = \frac{50 \times D}{25 - D}$$

O valor de D é uma função de E, de acordo com a equação:

$$E = \frac{25 \times D}{50 + D}$$

Transformando-se esta equação obtemos:

$$50E + ED = 25D$$

$$25D - ED = 50E$$

$$D (25 - E) = 50E$$

$$D = \frac{50 \times E}{25 - E}$$

Substituindo-se o valor de D na fórmula $A = \frac{50 \times D}{25 - D}$

obtemos:

$$A = \frac{50 \times \frac{50 \times E}{25 - E}}{25 - \frac{50 \times E}{25 - E}} = \frac{2500 \times E}{25^2 - 25E - 50E}$$

$$A = \frac{2500 \times E}{25^2 - 75E}$$

$$A = \frac{100 \times E}{25 - 3E}$$

$$\%A = \frac{(100 \times E) \times 100}{(25 - 3E) P}$$

Fórmula II

A equivalência de peso e volume da matéria graxa é justificada pelo fato que a dissolução desta matéria em hexana é acompanhada de uma certa contração.