

T
4

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS COMESTÍVEIS SEM O EMPRÉGO DE ALCALIS

Leopold Hartman

Tese de doutramento

Orientador: Dr. Andre Tosello, Diretor
da Faculdade de Tecnologia de Alimentos

Ao ilustre Chefe Dr André Tosello
com gratidão e afeto

I

Campinas 23 de junho de 1971

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

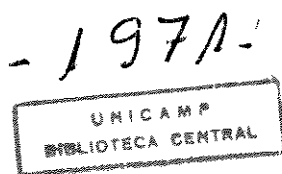
DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS COMESTÍVEIS SEM O EMPRÉGO DE ALCALIS

Leopold Hartman

Tese de doutoramento

O. E. A.	
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS	
— CURSO REGIONAL T	
N.º	664.3 — H255 14
Data	20 JAN 1972

Orientador: Dr. André Tosello, Diretor
da Faculdade de Tecnologia de Alimentos



II

Esta tese é dedicada à memória de meu venerado mestre Philip Wilfred Robertson, M.A., M. Sc. (N.Z.), M.A. (Oxon), Ph. D. (Leipzig), F.R.S.N.Z., professor emérito da Universidade Victória de Wellington, Nova Zelândia, pesquisador, pensador e poeta.

III

Agradecimentos ao Dr. André Tosello, Diretor da Faculdade de Tecnologia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, pelo seu encorajamento e apoio; ao Dr. Giacomo Perolo, gerente industrial, Drew Produtos Químicos Ltda., São Paulo, pelas valiosas sugestões; à S. A. Indústrias Reunidas Francisco Matarazzo, São Paulo, por permitir o uso do destilador molecular; ao Engº Agrº Júlio César Medina, chefe da Seção de Divulgação e Treinamento do ITAL, pela meticulosa revisão do texto; e a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste trabalho.

IV

C O N T E Ú D O

1. INTRODUÇÃO	1
2. CONCEITOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3. PARTE EXPERIMENTAL E DISCUSSÃO	8
Esterificação dos ácidos graxos por glicerol	8
Desacidificação por destilação a espaço curto	18
Adsorção dos ácidos graxos em alumina ativada	23
4. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS	31
5. RESUMO E "SUMMARY"	35-36
6. BIBLIOGRAFIA	37
7. APÊNDICES	43

DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS COMESTÍVEIS SEM O EMPREGO DE ÁLCALIS

*Quem deseja na ciência
Um promissor futuro,
Pegue um tema fácil
E torne-o muito duro.*

Piet Hein ("Grooks")

*Porque, se um tema duro
Em coisa fácil tornasse,
Sempre seria obscuro
Dom de segunda classe.*

O autor da presente tese

1. INTRODUÇÃO

Alguns óleos vegetais, como os de girassol, gergelim, côco ou dendê, são ainda consumidos em alguns países produtores, sem refinação. Porém, há outros óleos, como o de algodão, por exemplo, que são quase in-comestíveis na sua forma bruta, devido ao sabor, odor ou coloração indesejável. Foram justamente estes últimos que propiciaram a oportunidade para o desenvolvimento dos processos da refinação. Parece que, em fins do Século 18, eram conhecidos dois métodos de tratamento para esses óleos: com ácido sulfúrico e com álcalis (61). Contudo, até 1850, os álcalis geralmente não eram utilizados na refinação de óleos, enquanto que a soda cáustica somente foi introduzida em 1883, por David Wesson, em lugar da potassa cáustica, que era mais cara. Atribui-se a esse químico, também, o processo de desodorização de óleos por vapor a vácuo. Anteriormente, já era

praticado o branqueamento de óleos com terras clarificadoras. Ainda hoje, no Brasil e em outros países,* os processos de neutralização, branqueamento e desodorização formam a base da refinação industrial de óleos.

Todos os óleos brutos vegetais e animais contêm uma certa quantidade de ácidos graxos livres. Uma acidez moderada não parece prejudicar o uso dos óleos para fins comestíveis. O azeite de oliva, o clássico óleo comestível da Região Mediterrânea, contém, frequentemente, até 3% de ácidos graxos livres, e não há indicações de que isso ocasione algum mal aos habitantes dessa região. O óleo de dendê, ingrediente indispensável da cozinha baiana, contém, às vezes, 5% ou mais de ácidos graxos livres. Porém, em geral, a desacidificação dos óleos é considerada um processo essencial e, em muitos casos, exige-se que ela seja quase total.

Sob esse ponto-de-vista, a neutralização dos ácidos graxos livres com álcalis é o processo mais conveniente. É uma reação instantânea, que permite reduzir a acidez dos óleos a valores mínimos, ou seja, abaixo de 0,1%, sem dificuldade. Além da neutralização, o tratamento com álcalis, tais como a soda cáustica, remove alguns outros componentes dos óleos considerados indesejáveis, como substâncias protéicas, "gomas" e fosfátides, e produz, ao mesmo tempo, via de regra, considerável branqueamento.

* Nos Estados Unidos da América do Norte, o termo "refinação" é frequentemente empregado para o processo específico da neutralização dos óleos com álcalis. Neste trabalho, o termo "refinação" será aplicado ao conjunto dos processos de melhoramento dos óleos brutos, empregando-se o termo "desacidificação" para indicar os vários processos de remoção dos ácidos graxos livres.

De fato, alguns óleos, como de algodão, não podem ser branqueados de maneira satisfatória sem o tratamento alcalino.

Porém, a neutralização com álcalis não é um método ideal. A soda cáustica não somente neutraliza os ácidos graxos livres, como saponifica os triglicérides, ou o óleo neutro. Os sabões formados durante a neutralização são emulsionantes eficientes e, conseqüentemente, certas quantidades de óleo neutro são incluídas na "bôrra"; essas perdas de óleo neutro, no caso de alguns óleos - por exemplo, no óleo de farelo de arroz - podem ser consideráveis. Além disso, o método tem limitações. Os óleos com acidez de 15% não podem ser, em geral, neutralizados com a soda cáustica, economicamente. Os óleos com acidez de 30-40% produzem, principalmente, "bôrras", com pouco ou nenhum óleo neutralizado.

Há, ainda, alguns outros fatores contrários à neutralização com álcalis, especialmente no Brasil. Um destes, baseia-se no fato de que o desenvolvimento de detergentes sintéticos tende a diminuir o uso e o valor das "bôrras". Praticamente, todos os sabões em pó no Brasil são produzidos de derivados de petróleo, e a indústria de sabão de pedra, a principal consumidora dessas "bôrras", acha-se em declínio.

A finalidade desta pesquisa foi examinar as alternativas para a neutralização de óleos e gorduras, com álcalis, e desenvolver, se possível, um processo ou processos que permitissem melhorar, reduzir ou eliminar os subprodutos da desacidificação dos óleos comestíveis.

2. CONCEITOS GERAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

MÉTODOS DE DESACIDIFICAÇÃO

A desacidificação dos óleos pode ser realizada por processos químicos ou físicos.

2.1. Desacidificação química

Os processos químicos empregados na desacidificação dos óleos são os seguintes:

2.1.1. Neutralização com álcalis, tais como NaOH, Na_2CO_3 , KOH ou K_2CO_3 .

O mais empregado é o hidróxido de sódio, mas alguns processos contínuos e descontínuos são baseados sobre o uso do carbonato de sódio ou a mistura de ambos os reagentes (44). O hidróxido de potássio e o carbonato de potássio são empregados somente em casos especiais, ou seja, se os sabões (bôrra) resultantes da neutralização são utilizados na fabricação de sabões moles ou líquidos. Ocasionalmente, também empregam-se silicatos, aluminatos ou fosfatos de sódio (16, 57).

2.1.2. Neutralização com alcalinos terrosos.

O hidróxido de cálcio era utilizado para a neutralização de óleos (1), principalmente o de côco, com o aproveitamento das bôrras para fabricação de sabões, segundo o método de Krebitz - conversão do sabão de cálcio em sabão de sódio, por aquecimento com solução de carbonato de sódio (13).

2.1.3. Neutralização com reagentes básicos, como amônia (60), etanolamina, tri-etanolamina (9) e outros.

2.1.4. Esterificação com glicerol (37, 40, 43) e outros álcoois polibásicos e monobásicos (etileno e propileno glicol, etanol) (56).

2.2. Desacidificação física

2.2.1. Destilação dos ácidos graxos livres a vácuo, com e sem vapor (8, 10, 26, 38, 62).

2.2.2. Extração dos ácidos graxos livres com solventes (metanol, etanol, furfural, propano, formiato de metila, mono-acetato de glicol, etc.) (3, 35, 55).

2.2.3. Formação de complexos de ácidos graxos livres, principalmente com uréia (54).

2.2.4. Adsorção com alumina ativada (46) ou silica gel. Resinas trocadoras aniônicas, como Zerolit FF, também foram sugeridas (2, 17, 18, 48, 49).

2.3. Essa classificação, como a maioria das classificações, não é precisa. Isso porque existem processos que combinam métodos químicos e físicos: agentes básicos, como a amônia, frequentemente são empregados juntamente com solventes, como o etanol; a esterificação com gli-

cerol pode ser acompanhada de destilação; a destilação geralmente é seguida de neutralização alcalina, etc. Contudo, essa classificação pode servir de base à discussão que segue.

2.4. Avaliação dos vários métodos de desacidificação

Os processos mencionados no capítulo anterior, sob os itens 2.1.1 a 2.1.3, produzem "bórras" e, portanto, não foram estudados neste trabalho. Por outro lado, a esterificação com glicerol parece ser, do ponto-de-vista sócio-econômico, mais vantajosa do que quaisquer outros métodos, visto que os ácidos graxos livres são utilizados na alimentação. Foi investigada na Seção 3.1 da parte experimental deste trabalho. O emprego de outros álcoois mono e polibásicos, resulta na formação de ésteres não encontrados em óleos naturais e apresenta dúvidas do ponto-de-vista nutritivo.

Dos quatro processos físicos antes mencionados, a destilação dos ácidos graxos livres tem, sem dúvida, a maior importância industrial. O estudo desse método constitui a Seção 3.2 da parte experimental.

A extração dos ácidos graxos livres com solventes pressupõe o emprego de grandes quantidades destes últimos (três a quatro vezes o volume de óleos brutos)(42), sendo que a recuperação desses solventes e as perdas a ela associadas, criam problemas econômicos. Além disso, a seletividade dos solventes comuns, como o etanol, em relação a ácidos graxos livres e triglicérides, é limitada. Portanto, no caso de óleos com alta acidez, quantidades consideráveis de óleo neutro são arrastadas juntamente com os ácidos graxos (42).

A remoção dos ácidos graxos livres formando complexos com uréia foi investigada por vários autores (34, 36, 45, 51, 53). Existe uma patente (52) para a desacidificação do óleo de azeitona, segundo êsse método. Porém, as quantidades de uréia e os volumes das soluções aquosas e não aquosas necessários para o funcionamento do processo, parecem ser proibitivos no caso de óleos comuns. Ademais, o processo exige um tratamento alcalino para remoção da acidez residual, que alcança 2% ou mais, o qual é incompatível com a finalidade dêste trabalho.

A adsorção dos ácidos graxos livres com alumina ativada é a base de um método analítico (35, 46), mas parece que ainda não foi utilizada como processo industrial. O estudo dêsse processo constitui a Seção 3.3 da parte experimental. O emprêgo da alumina ativada parece ser preferível ao das resinas trocadoras, por questões técnicas e econômicas.

No estudo dos três métodos escolhidos, ou seja, a esterificação, destilação e adsorção dos ácidos graxos livres, tentou-se desenvolver processos, até certo ponto novos, em lugar de reinvestigar técnicas bem conhecidas. Na base dos resultados obtidos, requereu-se o privilégio de três patentes, sem fins de lucro, mas que comprovam o caráter prático da presente tese.

3. PARTE EXPERIMENTAL E DISCUSSÃO

3.1. Esterificação dos ácidos graxos com glicerol

3.1.1. Mecanismo da esterificação

Praticamente, todos os processos industriais da esterificação com glicerol descritos na literatura, empregam quantidades equivalentes desse álcool com uma variedade de catalisadores, tais como: alcalinos, ácidos, sais de metais leves e pesados, pós metálicos (como zinco), etc. Uma quantidade teórica ou pouco menos de glicerol é empregada para evitar a formação de ésteres parciais do glicerol, ou seja, monoglicérides e diglicérides.

A esterificação com glicerol geralmente é aplicada a óleos de acidez bem elevada. A finalidade é reduzir o teor de ácidos graxos livres até o ponto que permite o emprêgo de álcalis para remover a acidez residual. Existem processos (14, 15) que reclamam a desacidificação quase total, mas eles são morosos e complexos. A desacidificação de óleos de baixa acidez por esterificação, com quantidades equivalentes de glicerol, é difícil por duas razões: a) devido à grande predominância de triglicérides, o glicerol reage preferencialmente com estes formando mono e diglicérides; b) o grupo hidroxila secundário do glicerol tem reatividade muito inferior àquela de dois grupos primários. Segundo BRANDNER et al. (4), a constante de equilíbrio entre a esterificação dos grupos hidroxilas primário e secundário do glicerol é de aproximadamente 2 - 3 à temperatura de reação de 200°C e 6 - 10 à temperatura ambiente. Dessa

maneira, um excesso de aproximadamente 50% de glicerol seria exigido para esterificar os ácidos graxos livres, dentro de um espaço de tempo razoável.

Parece, portanto, que para reduzir o tempo de esterificação e evitar a formação de quantidades apreciáveis de mono e diglicérides, necessita-se de condições e reagentes especiais. Por outro lado, o emprêgo de um excesso de glicerol deveria possibilitar a desacidificação de óleos com relativa facilidade, mas isso seria acompanhado da formação simultânea de mono e diglicérides. Estas alternativas foram testadas experimentalmente.

3.1.2. Esterificação dos ácidos graxos livres com derivados de glicerol

3.1.2.1. Complexo de glicerol e ácido tolueno-p-sulfônico

Constatamos, recentemente (25), que o aquecimento a 100°C e a vácuo de ácidos graxos livres, glicerol e ácido tolueno-p-sulfônico, empregados na proporção molar de 2:1:2, respectivamente, produz rapidamente uma mistura de 1.2 e 1.3 diglicérides. O aquecimento à temperatura mais elevada resulta na formação de triglicérides. Tentou-se aplicar este método para a desacidificação de óleos brutos.

200 g de óleo de amendoim com 3,6% de ácidos graxos livres (0,026 mol) foram aquecidos com uma mistura de 1 g de glicerol (0,011 mol) e 4 g de ácido tolueno-p-sulfônico (0,026 mol), em banho-maria fervente, a vácuo de 50 mmHg. Observou-se a formação de duas fases e depois de 10 minutos um escurecimento do óleo. Evidentemente,

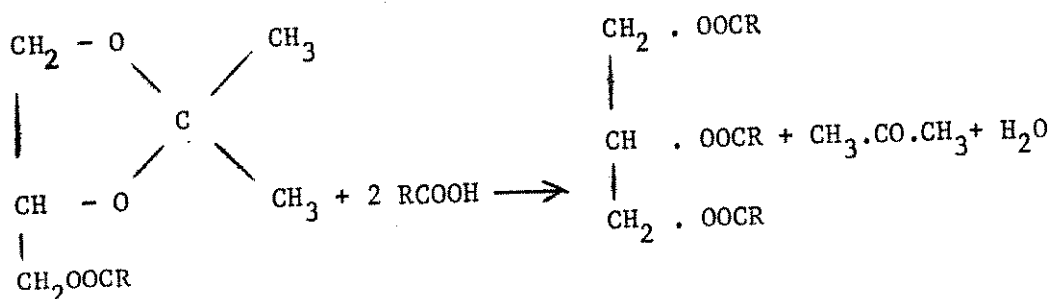
a mistura de glicerol e de ácido tolueno-p-sulfônico, miscível com ácidos graxos, não o é com triglicérides.

3.1.2.2. Esterificação com isopropilideno-glicerol

O glicidol $\text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{ OH}$ e o isopropilideno-glicerol

(acetona-glicerol) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{O} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH} - \text{O} - \text{C} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \text{ OH} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$, ambos solúveis em óleos, têm um

grupo hidroxila livre que reage facilmente com ácidos graxos livres. Os dois outros grupos de hidroxilas, que formam um anel oxirano no caso do glicidol ou são bloqueados pelo grupo protetor no caso do isopropilideno-glicerol, podem ser liberados pelos ácidos fortes e fracos (20, 29). Glicidol foi empregado para a obtenção de 1.3 - diglicérides (20, 33), mas seu alto preço o exclui de emprêgo na esterificação industrial. Por outro lado, o isopropilideno-glicerol pode ser obtido pela reação do glicerol com acetona a um custo moderado. O composto foi preparado segundo uma modificação (21) do método de FISCHER. Verificou-se que ele não reage facilmente com triglicérides. Esperava-se que depois da esterificação do grupo hidroxila livre, o bloqueio fôsse removido pela ação de ácidos graxos residuais, formando-se triglicérides segundo a reação:



Os dados contidos no Quadro 1 mostram os resultados obtidos com o óleo de amendoim. Pode-se observar que a acidez do óleo diminuiu, porém a concentração dos ácidos graxos livres não era suficiente para remover o grupo protetor.

Quadro 1. Desacidificação de óleo de amendoim por esterificação com isopropilideno-glicerol. Teor de A.G.L. do óleo original : 3,6%.

Pressão: 75 mmHg.

Quantidade de óleo	Quantidade de isopropilideno glicerol	Temperatura de reação	Tempo de reação	A.G.L. depois da esterificação
<u>g</u>	<u>g</u>	<u>°C</u>	<u>h</u>	<u>%</u>
100	0,5	130	3	3,0
100	0,5	140	3	2,8
100	0,5	140	4	2,8
100	0,5	160	4	2,6

3.1.3. Desacidificação com excesso de glicerol

Em vista da dificuldade de desacidificação com quantidades equivalentes de glicerol, antes mencionada, procedeu-se a uma série de experiências nas quais foi empregado um excesso de glicerol na presença de vários catalisadores.

3.1.3.1. Esterificação na presença de catalisadores alcalinos

Empregaram-se óleos brutos de amendoim, babaçu, farelo de arroz e dendê. Todas as amostras foram desgomadas por agitação com 3% de água a 50°C, durante 1 hora, e centrifugadas. 50 g de cada amostra foram aquecidos com 5 g de glicerol, em "Kitasato" de 200 ml, à temperatura de 200° e vácuo de 50 mmHg, com 0,1% de hidróxido de sódio como catalisador. Um aparelho Thermolyne com agitador magnético foi empregado nessa e nas experiências subsequentes. A reação foi conduzida até a obtenção do equilíbrio entre os vários componentes da mistura (ácidos graxos livres, mono, di e triglicérides e glicerol não combinado), o que geralmente foi atingido depois de 2 horas. O Quadro 2 mostra o teor dos ácidos graxos livres, calculados como ácido láurico, no caso do óleo de babaçu, e ácido oléico, nos demais óleos, e a porcentagem de 1-monoglicérides determinada segundo o método oficial Cd 11-57, da "American Oil Chemists' Society".

Quadro 2. Desacidificação dos vários óleos (50 g) por esterificação com 10% de glicerol na presença de 0,1% NaOH como catalisador.

Óleo	A.G.L. no óleo bruto	Temperatura da reação	Tempo da reação	A.G.L. no óleo este- rificado	Teor de 1- monoglicé- rides
	%	°C	h	%	%
Amendoim	4,9	200-210	2	0,42	21,2
Farelo de arroz	7,6	200	2	0,83	20,4
Babaçu	3,4	200	2	0,51	21,8
Dendê	5,5	200-210	2	0,45	22,3

Pode-se observar que, afora o óleo de arroz, não foi difícil reduzir a acidez a 0,5%, o que foi considerado satisfatório. O óleo de arroz apresenta um caso especial e sua desacidificação para menos de 0,1% oferece dificuldades, mesmo com o emprego de soda cáustica.

3.1.3.2. Esterificação na presença de catalisadores não alcalinos

O emprego de 0,1% de catalisador alcalino, como o NaOH, resulta na formação de aproximadamente 0,7% de sabão, o que, às vezes, não é desejável. Esse sabão pode ser decomposto por ácido cítrico ou fosfórico, mas isso é acompanhado pela reconstituição de quantidade equivalente de A.G.L. (ácidos graxos livres). Catalisadores como Al_2O_3 e Al não foram eficientes, enquanto que o $SnCl_2$ e Zn em pó se dissolvem em óleos, o que cria problemas para sua subsequente remoção. Estanho metálico foi finalmente escolhido como o mais conveniente catalisador. Esse metal, sugerido por GRÜN (19), catalisa a esterificação em forma coloidal ou granulada, e não reage com os óleos. Além disso, o metal não induz o escurecimento dos óleos, usualmente associado com o emprego de catalisadores alcalinos.

Os dados do Quadro 3 mostram os resultados obtidos empregando-se várias proporções de glicerol na presença do estanho como catalisador.

Quadro 3. Desacidificação dos óleos (50 g) com várias quantidades do glic^{li}cerol na presença de 1% de estanho metálico como catalisador.

Pressão: 50-75 mmHg.

Óleo	A.G.L. no óleo bruto	Glicerol	Temp. da reação	Tempo da reação	A.G.L. no óleo este- rificado	Teor de 1- monoglicé- rides
	%	%	°C	h	%	%
Amendoim	4,9	5,0	200-210	3	0,82	10,1
Amendoim	4,9	7,5	200-210	2	0,46	14,3
Amendoim	4,9	10,0	200-210	2,5	0,32	23,2
Farelo de arroz	7,6	7,5	200-210	2	0,85	14,1
Farelo de arroz	7,6	10,0	200-210	2,5	0,54	22,8
Farelo de arroz (cêra re- movida)	7,8	7,5	200-220	2,5	0,35	14,9
Babaçu	3,4	10,0	200	2	0,45	22,4
Dendê	5,5	7,5	210-230	2	0,42	15,2
Dendê	5,5	10,0	210-230	2	0,36	20,6

3.1.3.3. Composição dos glicérides em óleos desacidificados por esterifi- cação

Pareceu ser de interêsse estabelecer a composição dos produtos ob-
tidos pela reação dos óleos com glicerol na presença do estanho. A cromatografia de camada delgada, empregando-se uma mistura de silicagel e ácido bórico (59), permitiu identificar 1- e 2-monoglicérides, ácidos graxos livres, 1.2 e 1.3-diglicérides e triglicérides. O glicerol livre foi removido por lavagem com solução de sulfato de sódio. A quantidade de 2-monoglicérides pareceu exceder a quantidade usualmente encontrada em produtos dês

se tipo, mas de acôrdo com a experiência de RHEINECK et. al. (50), a determinação quantitativa de 2-monoglicérides ofereceu dificuldades. Portanto, avaliou-se a quantidade de 1-monoglicérides com ácido periódico, os monoglicérides totais pela modificação (23) do método de MARTIN (41) (monoglicérides totais menos 1-monoglicérides = 2-monoglicérides) e calculou-se o conteúdo de diglicérides do índice de hidroxila determinado segundo o método Cd 13-60 da "American Oil Chemists' Society". O teor de A.G.L. foi obtido por titulação e o teor de triglicérides por diferença. Os dados do Quadro 4 mostram a composição de alguns produtos.

Quadro 4. Composição de alguns produtos de esterificação de óleos por glicerol na presença de estanho metálico como catalisador.

Óleo	Glicerol adicionado	Monogli- cêrides totais	1-mono- glicé- rides	2-mono- glicé- rides	digli- cêrides	trigli- cêrides	A.G.L.
	%	%	%	%	%	%	%
Amendoim	7,5	18,1	14,3	3,8	48,0	33,4	0,5
Amendoim	10,0	27,1	23,2	3,9	48,5	24,1	0,3
Farelo de arroz	7,5	18,9	14,9	4,0	46,7	33,6	0,8
Dendê	7,5	17,9	15,2	2,7	47,4	34,3	0,4
Dendê	10,0	26,4	20,6	5,8	48,6	24,6	0,4

3.1.4. Discussão dos resultados

Os produtos obtidos pela esterificação dos óleos com excesso de glicerol mostram duas características: a) apresentam um teor de 0,3 - 0,5% de A.G.L., o que ultrapassa o teor de 0,1% ou menos de A.G.L. ,

usualmente requerido em óleos comestíveis; b) contêm apreciáveis quantidades de mono e diglicérides. Portanto, não podem ser considerados produtos regulares.

Uma discussão detalhada sobre a importância de desacidificação total dos óleos comestíveis ultrapassa o alcance desta tese. É suficiente afirmar que o teor de 0,1% ou menos de A.G.L., que é frequentemente requerido, não tem justificação do ponto-de-vista nutritivo, legal ou degustativo. Não existe nenhuma prova de que pequenas quantidades de A.G.L. sejam maléficas à saúde. Os regulamentos brasileiros (12) permitem, em geral, nos óleos refinados, o teor de A.G.L. equivalente ao consumo de 1,5 ml de 1 N NaOH por 100 g de óleo, ou seja, 0,42%, calculado como ácido oléico, e para o óleo de côco, 2,0 ml 1 N NaOH por 100 g de óleo, ou seja, 0,40% calculado como ácido láurico. A análise sensorial conduzida no Instituto de Tecnologia de Alimentos mostrou que o limite que pode ser detectado por uma equipe treinada é 1% de A.G.L. (Apêndice 7.1). No caso de óleos que contêm ácidos graxos com baixo peso molecular, como os óleos de côco e babaçu, a sensibilidade é bem maior. Porém, sendo esses ácidos voláteis a vapor de água, são facilmente removidos durante a desodorização.

KAUFMANN (30, 31, 32) afirma que a refinação dos óleos deve ser limitada a uma breve desodorização para remover sabores e odores desagradáveis, conservando-se os fosfátides, carotenos e esteróides, que considera serem substâncias acompanhantes de alto valor nutritivo. Desacidificação e branqueamento que removam essas substâncias

devem ser omitidos.

Esses postulados parecem ser exagerados. Quando expostas a alta temperatura de desodorização, as substâncias protéicas e fosfátides sofrem uma decomposição parcial, resultando em produtos que afetam a estabilidade do óleo. Por outro lado, os métodos atuais de degomagem, empregando água com ou sem aditivos, permitem a remoção de substâncias que afetam a estabilidade ou o gosto dos óleos e, portanto, a subsequente desacidificação pode ser conduzida por métodos químicos ou físicos, sem o emprego de álcalis. Isso resulta, em geral, na presença de quantidades moderadas de ácidos graxos livres, o que não parece ser prejudicial.

O conteúdo de monoglicérides e diglicérides que resulta da desacidificação dos óleos com excesso do glicerol, não somente é inócuo, como vantajoso em várias aplicações, pelas suas propriedades emulsionantes: fabricação de margarina, compostos ("shortenings"), maioneses, etc.

O emprego do estanho como catalisador resulta na formação a mais de 2-monoglicérides do que encontrado em monoglicérides comerciais, produzidos por glicerólise dos óleos na presença de catalisadores alcalinos. Neste último caso, o teor de 2-monoglicérides é comumente aquém de 10% da quantidade de monoglicérides totais (5, 22). O Quadro 4 mostra que a proporção de 2-monoglicérides, obtidos da diferença de monoglicérides totais e 1-monoglicérides, era bem maior. Porém, isso tem importância mais teórica do que prática, sendo am

bos os tipos de monoglicérides emulsionantes quase igualmente eficientes (24).

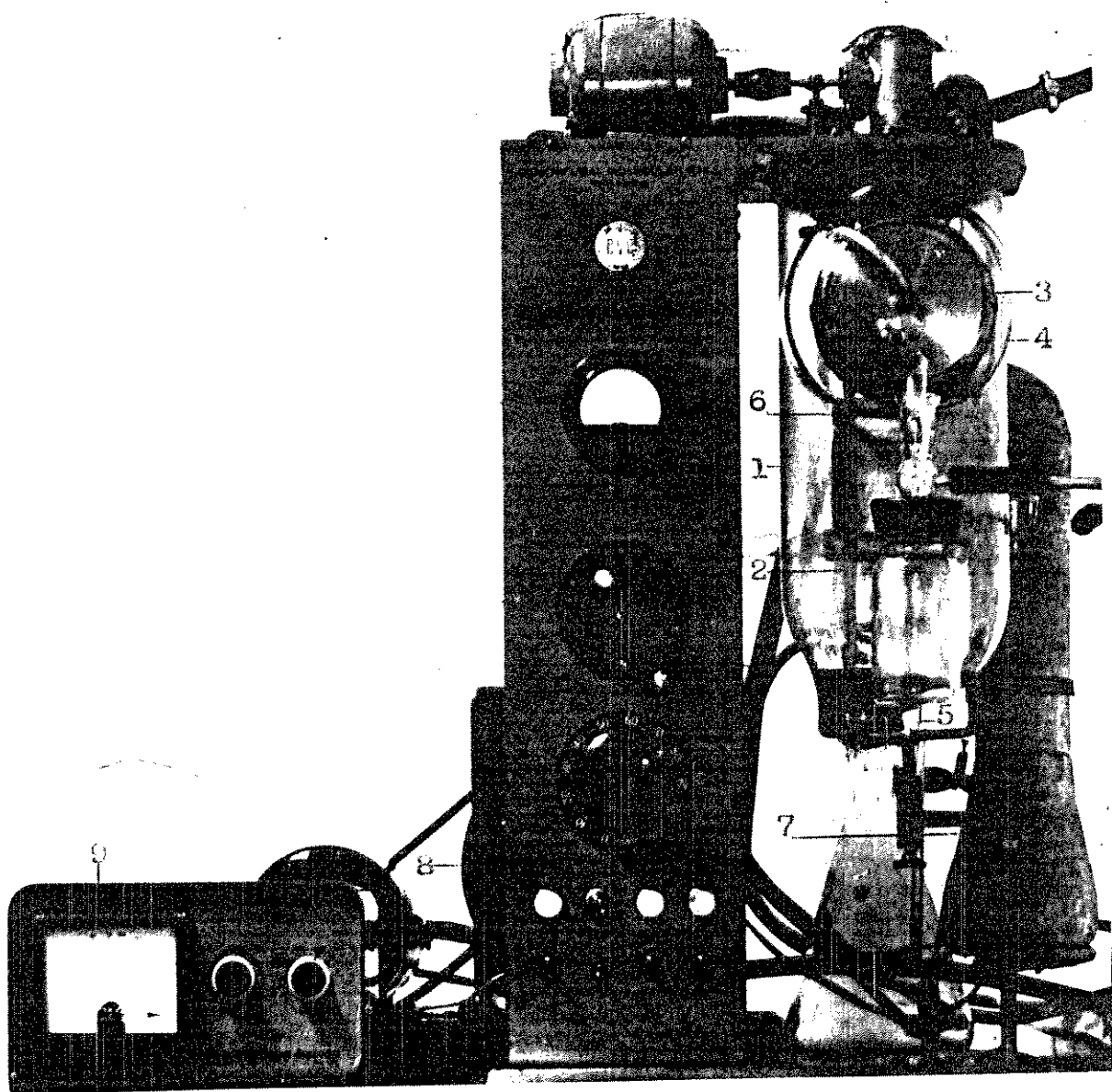
3.2. Desacidificação por destilação a espaço curto ("short path distillation")

3.2.1. Aparelho, materiais e processamento

Como já foi mencionado, a destilação dos ácidos graxos a vácuo como meio de desacidificação de óleos está bem estabelecida na indústria (7). A possibilidade do emprêgo da destilação molecular para êsse fim, foi mencionada há trinta anos por HILDITCH (27), que julgou, contudo, em vista do alto custo da instalação e o extremo vácuo necessário, fôsse pouco provável o seu emprêgo na desacidificação industrial dos óleos.

Em relatório publicado (6), descrevemos a desacidificação do óleo de côco em um destilador prê-pilôto a filme descendente, substituindo o vácuo molecular de 0,001 mmHg por vácuo de 0,1 - 0,2 mmHg, conservando, porém, o espaço curto de aproximadamente 50 mm entre o evaporador e o condensador. Sob essas condições, observou-se, ainda, considerável fracionamento de triglicérides.

No presente trabalho, utilizou-se um destilador molecular centrífugo Tipo C M 15 da Consolidated Vacuum Corporation, Rochester, N.Y., mostrado na Fotografia 1, gentilmente colocado a nossa disposição pela S.A. Indústrias Reunidas Francisco Matarazzo, São Paulo.



Fotografia 1. Destilador molecular.

O óleo bruto no recipiente de vidro (1) é transportado pela pequena bomba circulatória (2) para o evaporador (3), um disco cônico de 200 mm de diâmetro, aquecido eletricamente e girando a 600 r.p.m. O óleo desloca-se por força centrífuga do centro do evaporador a sua periferia, na forma de um fino filme, e os ácidos graxos destilam e são resfriados por ar no condensador de vidro (4) e recolhidos no botijão (5). O resíduo passa ao recipiente metálico (6), de onde é escoado contínua ou periodicamente para o recipiente (1), e recirculado. O vácuo é criado pela bomba de difusão (7) e a bomba mecânica (8). Somente a bomba mecânica foi empregada no presente estudo, criando vácuo de 0,4 - 0,7 mmHg, medido pelo indicador de Pirani (9).

Usaram-se óleos brutos de soja, amendoim, farelo de arroz, babaçu, dendê e algodão. Todos os óleos foram desgomados com 3% de água a 50°C e, alguns deles, branqueados antes da destilação. O branqueamento foi efetuado com 2 - 3% de terra ativada, com adição de 0,2 - 0,3% de ácido oxálico.

A destilação foi conduzida a 120 - 180°C, empregando-se amostras de 300 - 500 g de óleos. Os óleos foram recirculados até não mais haver, praticamente, destilação de ácidos graxos. A cor dos óleos originais, resíduos e destilados, foi determinada no tintômetro de Lovibond.

3.2.2. Resultados e discussão

As condições da destilação, a acidez e os rendimentos dos produtos são mostrados no Quadro 5; a cor e o conteúdo de matéria insaponificável são indicados no Quadro 6.

Os resultados do Quadro 5 indicam que o vácuo de aproximadamente 0,5 mmHg foi suficiente para desacidificar todos os óleos estudados, exceto o de arroz, cuja acidez, depois da destilação, era de 0,5% ou mais. Esse comportamento do óleo de arroz é devido, possivelmente, à presença de cêra. O óleo de babaçu não apresentou dificuldades neste sentido, ao contrário da experiência feita com óleo de côco no estudo já citado (6), provavelmente por causa da diferença de vácuo empregado, ou seja, 0,4 a 0,7 mmHg ao invés de 0,1-0,2 mmHg.

Quadro 5. Destilação de ácidos graxos livres a espaço curto a vácuo
0,4 - 0,7 mmHg.

Óleo	Óleo original		Temperatura de destilação	Destilado		Resíduo	
	Pêso	A.G.L.		Pêso	A.G.L.	Pêso	A.G.L.
	<u>g</u>	<u>%</u>		<u>g</u>	<u>%</u>	<u>g</u>	<u>%</u>
Soja branqueado	420	1,4	150-170	7	87,5	410	0,14
Amendoim	480	2,5	150-180	14	90,2	462	0,06
Amendoim branqueado	460	2,5	140-160	12	86,7	445	0,11
Farelo de arroz	340	10,5	140-180	59	66,9	278	0,48
Farelo de arroz bran- queado	320	10,8	140-180	40	93,1	277	0,56
Algodão	370	3,0	120-160	14	78,6	353	0,15
Dendê	330	5,6	150-170	17	95,9	310	0,18
Babaçu	450	1,8	120-140	14	60,0	434	0,08

Por outro lado, em analogia com a experiência com o óleo de côco, a côr da maioria dos destilados (Quadro 6) foi mais escura do que a dos óleos originais. A concentração da matéria insaponificável nos destilados, que ultrapassa a sua quantidade em óleos originais, pode ser um dos fatores que contribuem para isso.

Quadro 6. Côr e conteúdo da matéria insaponificável dos óleos submetidos à destilação a espaço curto a vácuo. Côr expressa em unidades de amarelo (A) e vermelho (V), na escala de Lovibond em cubeta de uma polegada.

Óleo	Óleo original			Destilado			Resíduo	
	Côr		Matéria insaponificável	Côr		Matéria insaponificável	Côr	
	A	V		A	V		A	V
			%			%		
Soja								
branqueado	10	1,0	0,51	24	2,4	3,72	19	1,9
Amendoim	25	2,5	0,56	70	7,0	4,11	30	3,0
Amendoim								
branqueado	2	0,2	0,49	15	1,5	3,08	4	0,4
Farelo de								
arroz	70	7,5	3,90	45	4,5	9,38	escuro	
Farelo de								
arroz								
branqueado	12	1,2	3,52	18	1,8	5,47	30	3,0
Dendê	70	27,0	0,44	70	7,0	1,70	70	15,0
Babaçu	3	0,3	0,64	9	0,9	4,24	4	0,4

Sob as condições da destilação molecular, as quantidades dos vários componentes no destilado são proporcionais às relações $\frac{P_1}{M_1}, \frac{P_2}{M_2} \dots$

nas quais P designa a pressão parcial e M o peso molecular. A diferença entre o peso molecular de um ácido graxo e um triglicéride, em óleos com cadeias de 18 carbonos, sendo considerável, a quantidade dos triglicérides em destilados deveria ser pequena, o que geralmente foi confirmado pelos resultados.

Uma amostra do óleo de dendê foi destilada sem branqueamento anterior, para verificar se êsse óleo podia ser desacidificado sem alterar a côr e o seu sabor característico. O resíduo reteve muito da côr original, mas o odor e o sabor concentraram-se no destilado.

O óleo de algodão foi incluído na experiência para investigar se o breve tempo do aquecimento no destilador fixaria a côr do óleo. O resíduo da destilação foi tratado com 0,5% de solução aquosa de hidróxido de sódio a 30%, centrifugado e branqueado com 3% da terra ativada. A côr do filtrado foi 70 amarelo e 9 vermelho em uma cubeta de uma polegada. Assim, a destilação dos ácidos graxos não é aplicável ao óleo de algodão.

3.3. Adsorção dos ácidos graxos na alumina ativada

3.3.1. Materiais e métodos

Um método para determinar o teor de "óleo neutro" em óleos brutos, ou seja, a perda teórica durante a desacidificação com álcalis (35, 46), forma a base do método oficial Ca 9 f -57 da "American Oil Chemists' Society". Nesse método, 5 g de óleo dissolvido em eter dietílico passam através de coluna de 20 g de alumina ativada, que adsorve os ácidos graxos livres, substâncias protéicas, fosfátides, etc. A possibilidade do emprego dêsse método para a desacidificação industrial foi mencionada por CROSSLEY et al. (11), mas parece que não há nenhum dado na literatura sobre o assunto.

As experiências foram feitas usando-se amostras de óleos brutos de farelo de arroz, amendoim e algodão. Numa série de experiências

empregaram-se amostras de óleo de amendoim neutralizado e branqueado, na usina-pilôto do Instituto de Tecnologia de Alimentos, às quais foram adicionados ácidos graxos obtidos do mesmo óleo. Isso foi feito para determinar o poder adsortivo da alumina em relação a ácidos graxos na ausência de outras "impurezas".

Óxido de alumínio para cromatografia de grau de atividade II - III, segundo Brockmann, foi empregado depois de submetido a vários tipos de tratamento. As colunas cromatográficas foram preparadas usando-se tubos de vidro de 25mm de diâmetro e 250 mm de comprimento. A alumina foi ativada por um dos seguintes métodos: a) aquecimento a 200-500°C em mufla, durante 2 horas; b) lavagem com uma solução aquosa de hidróxido de sódio a 1% e, alternadamente, com soluções de carbonato de sódio e bicarbonato de sódio; c) lavagem com ácido clorídrico a 5%. Depois da lavagem, a alumina foi secada e aquecida a 200°C durante 2 horas.

Algumas experiências foram feitas empregando-se amostras de "bauxita ativada", obtidas por gentileza da Mineração Curimbaba S.A., Poços de Caldas, M.G. Esse material era na forma de pó grosso e de grânulos. O material pulverizado foi mais conveniente e a sua ativação foi feita como mencionado nos itens a) e b) acima.

Os óleos foram dissolvidos em hexana comercial, empregando-se 300 ml de hexana por 100 g de óleo. A mistura foi desgomada por agitação durante 1 hora com 3% de água, calculados na base da miscela, seguida da separação da camada aquosa por gravidade. 50 g da alu-

mina foram colocados no tubo formando-se uma coluna de 130 mm e através dessa coluna passou-se a miscela até que o teor de ácidos graxos livres do óleo eluído, alcançasse o limite desejado. A coluna foi lavada com 400 ml de hexana para remover o óleo neutralizado residual.

Os ácidos graxos adsorvidos foram recuperados, passando-se através da coluna vários tipos de solventes desativantes. Depois da remoção do solvente, os ácidos graxos foram pesados e sua pureza foi determinada por titulação.

Os agentes empregados para desativar as colunas foram os seguintes:

a) solução a 10% de ácido acético em hexana; b) solução de ácido fosfórico a 10% em etanol; c) etanol a 80% a quente. 200 ml dos agentes acima mencionados foram passados através da coluna, que foi depois aquecida a vácuo para remover o solvente residual, lavada com água e reativada. Uma solução de ácido clorídrico em etanol também foi empregada para desativar a alumina, mas a formação de pequenas quantidades de $AlCl_3$ resultou em intensa polimerização dos lípides adsorvidos. O emprêgo do ácido sulfúrico em lugar do ácido clorídrico criou problemas por causa da queima dos lípides.

3.3.2. Resultados e discussão

3.3.2.1. Experiências com alumina ativada.

O Quadro 7 mostra que a alumina ativada com álcalis teve um maior poder adsortivo para os ácidos graxos livres do que a alumina ativada com o ácido clorídrico, ou apenas por aque-

cimento. A alumina tratada com ácido clorídrico e secada a 110° não adsorveu os ácidos graxos. Como mencionado no item 3.3.1., o óleo empregado para determinar a capacidade adsortiva de alumina foi o óleo de amendoim neutralizado e branqueado, ao qual foram adicionados ácidos graxos livres provenientes do mesmo óleo para obter o teor de A.G.L. de 5%. A coluna foi considerada exaurida quando uma amostra do óleo eluído alcançou o teor de A.G.L. igual à metade do valor original, ou seja, 2,5%.

Quadro 7. Poder adsortivo para os ácidos graxos de alumina ativada (Brockmann) por vários métodos.

Óleo-padrão: Óleo de amendoim neutralizado, branqueado e reacidificado para obter o teor de A.G.L. de 5,0%.

Métodos de ativação	Quantidades de 0,1N HCl ou NaOH para neutralizarem 10 g de alumina	Quantidades de A.G.L. adsorvidas por 50 g de alumina
	ml	g
Aquecimento a 200°C	7,5 (HCl)	4,6
Aquecimento a 500°C	7,5 (HCl)	5,5
Lavagem com sol. de NaHCO_3 ; aquecimento a 200°C	10,0-11,0 (HCl)	6,2
Lavagem com sol. de NaCO_3 ; aquecimento a 200°C	12,5 (HCl)	7,9
Lavagem com sol. de NaOH; aquecimento a 200°C	17,5 (HCl)	9,4
Lavagem com sol. de HCl; aquecimento a 200°C	10,0 (NaOH)	3,6
Lavagem com sol. de HCl; aquecimento a 110°C	15,0-20,0 (NaOH)	0,0

Quadro 8. Eficiência de vários solventes desativantes

Quantidade de alumina: 50 g. Quantidade de solvente desativante: 200 ml.

Solventes	Óleo de amendoim				Óleo de farelo de arroz			
	A.G.L. adsor- vidos	Lípides re- cuperados		Recupe- ração de A.G.L.	A.G.L. adsor- vidos	Lípides re- cuperados		Recupe- ração de A.G.L.
		Peso	A.G.L.			Peso	A.G.L.	
<u>g</u>	<u>g</u>	<u>%</u>	<u>%</u>	<u>g</u>	<u>g</u>	<u>%</u>	<u>%</u>	
Ácido acético glacial em he- xana (1:10)	6,3	6,2	98,5	97,0	7,5	7,3	97,8	95,3
Ácido acético glacial em etanol (1:10)	5,9	5,7	98,8	95,5	8,2	8,1	97,2	96,1
Ácido fosfóri- co em etanol (1:10)	7,2	7,0	97,8	95,2	6,4	6,2	98,1	95,0
Etanol a 80% a quente	6,8	5,3	98,2	76,5	8,3	6,3	96,3	73,2

A capacidade adsortiva da alumina variou de 5 até 12 partes de alumina por 1 parte de ácidos graxos, aumentando com a basicidade da mesma.

Esse comportamento constituiu a base do processo empregado:

Os óleos foram desacidificados pela passagem através da coluna de

alumina básica e os lípidos adsorvidos foram recuperados por desativação da coluna por ácido orgânico ou inorgânico em solvente apropriado. O Quadro 8 mostra a eficiência dos solventes desativantes empregados. O mesmo quadro mostra que a recuperação dos ácidos graxos adsorvidos também pode ser realizada por etanol aquoso a quente, mas esta recuperação é incompleta, deixando 20-30% dos ácidos totais na coluna. A desativação da coluna com soluções de ácidos, como acético ou fosfórico em hexana ou etanol, respectivamente, é, portanto, preferível.

Os resultados de desacidificação de alguns óleos são mostrados no Quadro 9. Pode-se observar que o emprêgo da alumina possibilita a desacidificação quase total. A experiência com o óleo de algodão merece ser mencionada. Esse óleo, de cor muito escura, com a acidez de 4,4%, foi desacidificado na coluna com uma perda quase teórica. A cor original da miscela (70 amarelo, 18 vermelho, em cubeta de 1 polegada) sofreu uma pequena redução (70 amarelo, 14 vermelho). O eluído na forma de miscela foi agitado com 0,25% de hidróxido de sódio a 20%, o que deu uma perda muito baixa. A miscela foi lavada com água, o solvente evaporado e o óleo branqueado com 3% de terra ativada. A cor do óleo branqueado foi 4 amarelo e 0,4 vermelho em cubeta de 1 polegada, um resultado sobremaneira satisfatório.

Quadro 9. Desacidificação de vários óleos por adsorção na alumina (50g) ativada com hidróxido de sódio. Desativação de colunas efetuada por solução a 10% de ácido acético glacial em hexana (200 ml).

Óleos	Quanti-	A.G.L.	A.G.L.	A.G.L.	Lípides recuperados	
	dades de	em óleo	em óleo	adsor-	Pêso	A.G.L.
	óleo	original	tratado	vidos		
	g	%	%	g	g	%
Amendoim Nº1	300	2,2	0,10	6,3	6,2	98,5
Amendoim Nº 2	200	3,4	0,03	6,7	6,5	98,1
Amendoim Nº 3 neutralizado branqueado e re-acidificado	130	5,0	0,01	6,5	6,4	99,1
Farelo de arroz	100	7,6	0,05	7,5	7,3	97,8
Algodão	120	4,4	0,01	5,3	5,4	97,5

3.3.2.2. Experiências com bauxita ativada.

Nesta série foi investigada a eficiência de bauxita submetida a varios tipos de ativação empregando-se amostras de óleo de amendoim neutralizado e branqueado, às quais foram adicionados ácidos graxos para dar uma acidez de 5,0%. Empregou-se em cada caso 100g

de óleo, obtendo-se a quantidade de A.G.L. adsorvidos por diferença entre a acidez de óleo original e o eluído. O Quadro 10 mostra os resultados obtidos. Pode-se observar que a eficiência de bauxita foi de 3 a 4 vezes mais baixa do que aquela da alumina para o mesmo tipo de ativação.

Quadro 10. Poder adsortivo de bauxita (50g) ativada por vários métodos. Óleo-padrão: 100 g de óleo de amendoim neutralizado, branqueado e reacidificado para obter o teor de A.G.L. de 5,0%.

Métodos de ativação	Quantidade de A.G.L. adsorvidos por 50 g de bauxita
	<u>g</u>
Aquecimento a 200°C	0,9 - 1,0
Aquecimento a 500°C	1,3 - 1,5
Lavagem com sol. de NaOH, aqueci- mento a 200°C	2,4 - 2,7

3.3.2.3. Reemprego de colunas

Depois da reativação com solução de hidróxido de sódio e aquecimento a 200°C durante 2 horas, as colunas foram empregadas 3 a 4 vezes sem se observar qualquer redução significativa de eficiência. O aquecimento a 500°C para carbonizar as substâncias residuais, provavelmente seria necessário depois de um emprego prolongado.

4. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS

4.1. Esterificação com glicerol

A desacidificação dos óleos pelo glicerol em excesso produz uma certa quantidade de mono e diglicérides, conforme foi demonstrado na Seção 3.1 da Parte Experimental. O método constituiu a base do pedido de uma patente neozelandesa (New Zealand Provisional Specification Nº 162863, de 23 de fevereiro de 1971), cuja tradução é incluída como Apêndice 7.2. Esse pedido, como também o de uma patente sobre desacidificação com alumina ativada (Apêndice 7.4), foi submetido na Nova Zelândia, porque as leis brasileiras não permitem patentear processos que dizem respeito a produtos alimentícios.

O método tem obviamente uma aplicação limitada. Alguns óleos, como o de algodão, quando expostos sem prévio tratamento com álcalis às temperaturas exigidas pela esterificação, sofrem um escurecimento que resiste a todas as subseqüentes tentativas de clarificação. O conteúdo de mono e diglicérides, conquanto desejável em algumas preparações, é, às vezes, limitado pela lei ou por considerações técnicas ou econômicas. Por outro lado, o processo oferece uma possibilidade de combinar a desacidificação com o rearranjo dos glicérides e com a interesterificação de diversos óleos vegetais e animais. É, assim, um método conveniente para a fabricação de compostos ("shortenings"), que freqüentemente são produtos de rearranjo ou interesterificação, contendo 10-15% de monoglicérides.

Finalmente, a desacidificação por excesso de glicerol pode ser combinada com o processo de desodorização. Um aparelho servindo para

essa dupla finalidade foi patenteado como "Novo tipo de desodorizador de óleos e gorduras comestíveis", sendo uma cópia da patente requerida incluída como Apêndice 7.3. O processamento sugerido é o seguinte: os óleos desgomados e branqueados sofrem uma desodorização parcial a 180°C, a vácuo de 50 mmHg. Adiciona-se glicerol e o aquecimento é prosseguido a 200°C, na presença de estanho metálico como catalisador, utilizando-se a bomba circulatória a vapor direto (bomba mamute) como meio de agitação. Após a desacidificação, o óleo é submetido a uma breve desodorização final a vácuo de 5-6 mmHg.

O glicerol que destila durante a esterificação e a subsequente desodorização, pode ser condensado no setor do tubo a vácuo, entre o desodorizador e o ejetor que produz o alto vácuo, e recuperado.

4.2. Destilação a curto espaço

Em recente estudo, HOLLO e KURUCZ (28) sugeriram o emprego da destilação molecular como método industrial de refinação e melhoramento dos óleos. Porém, o custo do fracionamento de glicérides por este método parece ser muito elevado, considerando-se o valor dos produtos assim obtidos. O emprego de um destilador centrífugo a curto espaço e vácuo de 0,01-0,1 mmHg (58), para a desacidificação, também não parece ser compensador no caso de óleos comestíveis. Um aparelho a filme descendente e a vácuo de 0,5-1 mmHg é adequado. Esse vácuo pode ser obtido na prática industrial sem muita dificuldade, enquanto que vácuo mais alto, além do custo, produz uma destilação parcial de triplicérides, o que é indesejável. O principal problema da desacidificação de óleos por destilação a curto

espaço é a grande superfície necessária do evaporador. Na base da experiência anterior, com um destilador pré-piloto com uma superfície de 3.000 cm^2 , parece que a desacidificação de uma tonelada de óleo por hora com 5% de ácidos graxos livres, pré-aquecida a 100°C , exige um evaporador de $50-100 \text{ m}^2$ de superfície, dependendo do gradiente térmico disponível (47). Essa superfície pode ser obtida pelo sistema de evaporadores e condensadores na forma de serpentinas concêntricas. Em vista da temperatura relativamente baixa de destilação ($150-180^\circ\text{C}$), os evaporadores podem ser aquecidos com vapor de 12 atmosferas de pressão.

A maior aplicação do método seria no caso de óleos com acidez bem elevada e que podem ser facilmente branqueados. O branqueamento prévio é recomendável para evitar a fixação da cor e para obter destilados claros. O óleo de dendê, cuja cor se deve principalmente aos carotenos, representa uma exceção e o seu branqueamento antes da acidificação é facultativo.

4.3. Adsorção com alumina ativada

Na base dos resultados obtidos durante este trabalho, parece que a desacidificação dos óleos com a alumina ativada tem possibilidades industriais. O Apêndice 7.4, é a tradução do pedido da patente neozelandesa (New Zealand Provisional Specification Nº 163709, de 19 de maio de 1971), que trata deste assunto. Os problemas principais são o preço da alumina ativada, seu poder adsorvente relativamente baixo em relação a ácidos graxos e a recuperação dos lípides adsorvidos. A bauxita ativada, cujo preço é uma fração do preço da alumina ativada, oferece algumas van

tagens, como a de poder ser periódicamente descartada, mas sua eficiência é baixa.

A recuperação dos lípides adsorvidos apresenta um problema complexo. Os melhores resultados foram obtidos com a mistura de hexana e ácido acético, mas o emprego deste e de outros ácidos, necessita de um aparelho de material resistente.

Em vista do limitado poder adsorvente da alumina, o método é aplicável principalmente a óleos de baixa acidez. A desgomagem e o branqueamento prévios são desejáveis para reduzir a quantidade de alumina ao mínimo e obter ácidos graxos de boa qualidade.

Uma vantagem do método consiste no aumento da estabilidade dos óleos tratados com a alumina ativada, segundo CROSSLEY et al. (11).

O método permite, também, desacidificar o óleo de algodão com perdas muito menores do que a neutralização alcalina. A perda resultante da lavagem com solução de hidróxido de sódio depois do tratamento com alumina é insignificante.

5. RESUMO

Um estudo sobre a desacidificação de óleos e gorduras comestíveis, sem o emprego de álcalis, foi feito por: a) esterificação com excesso de glicerol; b) destilação a espaço curto; e c) adsorção com alumina ativada.

A esterificação empregando 7,5-10% de glicerol com base no óleo e estanho metálico como catalisador, produziu óleos com acidez abaixo de 0,5%, após cerca de 2 horas de reação, com a formação simultânea de glicérides parciais, o que é vantajoso em algumas aplicações, como, por exemplo, na fabricação de margarina, compostos, maionese e produtos gordurosos semelhantes.

A destilação a espaço curto, a vácuo de aproximadamente 0,5 mmHg, produziu óleos com acidez de 0,1%, ou menos, e destilados com 60-90% de ácidos graxos livres.

Óleos dissolvidos em hexana comercial, depois de uma passagem através de alumina ativada básica, tiveram uma redução de acidez a qualquer nível desejado. A recuperação dos lípidos adsorvidos foi efetuada desativando-se a alumina com uma mistura de hexana e ácido acético ou etanol acidificado. A pureza dos ácidos graxos assim obtidos, foi acima de 90%.

SUMMARY

A study of the deacidification of edible oils and fats without the use of alkalis has been carried out by a) esterification with an excess of glycerol, b) short path distillation and c) adsorption on activated alumina.

The esterification with 7.5-10% of glycerol on the fat basis using metallic tin as catalyst yielded oils with an acidity of less than 0.5% after approximately 2 hours of reaction with a simultaneous formation of partial glycerides which is advantageous for some applications e.g. production of margarine, shortenings, mayonnaise and similar fat preparations.

Short path distillation under a vacuum of about 0.5 mmHg made possible to obtain oils with 0.1% acidity or less, and distillates with 60-90% of free fatty acids.

The passing of oils dissolved in commercial hexane through a column of activated basic alumina enabled the acidity to be reduced to any desired level. The recovery of the adsorbed lipids was achieved by deactivating the alumina with a mixture of hexane and acetic acid or acidified ethanol respectively. The purity of the fatty acids thus obtained was 90% or better.

6. BIBLIOGRAFIA

- ANDERSEN, A.J.C. *In* Refinación de aceites y grasas para usos alimenticios. José Montesó Editor, Barcelon, p. 156-158, 1956.
- BOLDINGH, J. Brit. Pat. Nº 762.362.
- BOLLMANN, H. U.S. Pat. Nº 2.478.089.
- BRANDNER, J.D. & BIRKMEYER, R.L. Relative esterifiability of primary and secondary hydroxyl groups of glycerol. J. Am. Oil Chemists' Soc. 37: 390-397, 1960.
- BROKAW, G.Y., PERRY, E.S. & LYMAN, W.C. 2-monoglycerides. J. Am. Oil Chemists' Soc. 32: 194-197, 1955.
- BROOKER, S.G. & HARTMAN, L. The deacidification of coconut oil by short-path distillation. N.Z. J. Sci. Tech. 33 B: 488-492, 1952.
- CAROLA, C. Gli impianti italiani per la lavorazione delle olive e degli oli di oliva. VIII. La raffinazione fisica. Tecnologia e Rasse. La Riv. Ital. delle Sostanze Grasse 47: 192-210, 1970.
- CLAYTON, B. U.S. Pat. Nº 2.478.089.
- COUSINS, E.R., PRACHANKADEE, R. & BHODIPRASANT, S. Ethanolamines and other amino and hydroxyl containing compounds in the refining of rice oil. J. Am. Oil. Chemists' Soc. 32: 561-564, 1955.
- CRAIG, R. & LEVER BROTHERS LTD. Brit. Pat. Nº 224.928 e Nº 242.316.
- CROSSLEY, A., DAVIES, A.C. & PIERCE, J.H. Keeping properties of edible oils. Part II. Refining by treatment with alumina. J. Am. Oil Chemists' Soc. 39: 165-168, 1962.

12. DECRETO Nº 52.504, de 28 de julho de 1970. Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas.
13. D.R.P. Nº 155.108.
14. D.R.P. Nº 563.626.
15. D.R.P. Nº 565.477.
16. DRESSLER, R.G. Special methods for refining oils. Oil & Soap 17: 124, 1940.
17. FORESTI, B. & D'ARRIGO, G. Olive oil deacidification by ion-exchange resins. Boll. Inform. Ind. Olearia e Saponiera 2 (5): 3-11, 1956; Chem. Abstr. 52: 7561 d, 1958.
18. _____ & _____. Olive oil deacidified with ion-exchange resins. Olearia Nº 12: 16-18, 1959; Chem. Abstr. 53: 11698 a, 1959.
19. GRÜN, A. In Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte. Herausgegeben von Dr. H. Schönfeld, Erster Band, Verlag von Julius Springer, Wien, p. 277, 1936.
20. HARTMAN, L. Hydrolysis of isopropylidene-glycerol esters of fatty acids. J. Chem. Soc. December (835): 4134-4135, 1959.
21. _____. Preparation of α -monoglycerides by a modified isopropylidene-glycerol method. Chem. & Ind. 18 June: 712, 1960.
22. _____. The β -monoester content of commercial monoglycerides after prolonged storage. J. Sci. Food Agric. 10: 191-194, 1960.
23. _____. Appraisal of methods of total mono-ester estimation in commercial monoglycerides. J. Am. Oil Chemists' Soc. 39: 126-218, 1962.

24. HARTMAN, L. Surface activity of symmetrical and unsymmetrical mono- and diglycerides. J. Am. Oil. Chemists' Soc. 41: 519-520, 1964.
25. _____ & LAGO, R.A.C. In Fatty acids. Ed. K. S. Markley, Interscience Publishers, New York, Vol. 5, p. 3.503, 1968.
26. HELLER, H. Pat. españ. Nº 123.318; Brev. ital. Nº 310.533.
27. HILDITCH, T.P. In The industrial chemistry of the fats and waxes. 2nd ed. Ballière, Tindall and Cox, London, p. 240, 1941.
28. HOLLO, J. & KURUCZ, E. Possibilità della distillazione molecolare come metodo di separazione nell'industria degli oli vegetali. La Riv. Ital. delle Sostanze Grasse 44: 249-259, 1967.
29. HUNTER, I.R., ROBERTS, R.L. & KESTER, E.B. Dimyristo-and erucostearyl-cephalin. J. Am. Chem. Soc. 70: 3244-3247, 1948.
30. KAUFMANN, H.P. Über die Bedeutung der Begleitstoffe in natürlichen Fetten und ihr Schicksal bei der Raffination. Fette u. Seifen 48: 53-59, 1941.
31. _____. Gegenwartsfragen der Ernährungswissenschaft mit besonderer Berücksichtigung der Nahrungsfette. Fette, Seifen, Anstrichmittel 57: 897-902, 1955.
32. _____, BALTES, J., HEINZ, H.J. & ROEVER, P. Die technische Raffination von Rüßöl und die Herstellung von Raps-Vollölen. Fette u. Seifen 52: 35-38, 1950.
33. KESTER, E.B. U.S. Pat Nº 2.523.309.
34. LECHARTIER, G. Treatment with urea of oils prepared by acidification of soapstocks. Rev. Franç. Corps Gras. 4: 642-643, 1957; Chem. Abstr. 52: 5857 d, 1958.

35. LINTERIS, L. & HANDSCHUMAKER, E. Investigation of methods for determining the refining efficiency of crude oils. J. Am. Oil Chemists' Soc. 27: 260-264, 1950.
36. LOURY, M. & LECHARTIER, G. Refining peanut oils by urea. II. Oils of low and medium acidities. Rev. Franç. Corps Gras 4: 372-383, 1957. Chem. Abstr. 51: 15151 f, 1957.
37. LÜDE, R. In Die Raffination von Fetten und fetten Ölen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig, p. 106-115, 1957.
38. LURGI GESELLSCHAFT für WÄRMETECHNIK. D.R.P. 601.866.
39. M.W. KELLOG Co. U.S. Pat. Nº 2.454.638 e Nº 2.467.906.
40. MANGRANÉ, D. In Progressos en la química de los aceites, grasas y derivados industriales. Espasa-Calpe S. A., Madrid, p. 601-606, 1944.
41. MARTIN, J.B. The equilibrium between symmetrical and unsymmetrical monoglycerides and determination of total monoglycerides. J. Am. Chem. Soc. 75: 5483-5486, 1953.
42. MARTINENGHI, G.B. Estudo para o aproveitamento do óleo de arroz ácido do comércio. Boletim do Instituto de Óleos (Rio de Janeiro) Nº 17: 17-102, 1958.
43. _____. In Tecnologia chimica industriale degli oli, grassi e derivati. Editore Ulrico Hoepli, Milano, p. 283-286, 1963.
44. MATTIKOW, M. Developments in refining of oils with sodium carbonate. J. Am. Oil Chemists' Soc. 25: 200-203, 1948.
45. MEHTA, T. N. & MURTY. M.S. Refining of vegetable oils with urea. Grasas y Aceites. 9: 316-317, 1958.

46. MINUTES of MEETING of INTERNATIONAL COMMISSION of FATS and OILS.
J. Am. Oil Chemists' Soc. 26: 153, 1949.
47. NAJDER, L.E. Mechanically aided thin-film evaporation as a tool for the tall oil industry. J. Am. Oil Chemists' Soc. 42:98-100, 1965.
48. OLLERO GOMEZ, A. & SOTO CARTAYA, A. Properties of oils neutralized by ion-exchange resins. Anales Real. Soc. Espan. Fis. y Quim. (Madrid). 53 B: 781-784, 1957. Chem. Abstr. 52: 10611 d, 1958.
49. _____ & _____. Application of ion-exchange resins to the purification of fats. Grasas y Aceites 9: 296-301, 1958. Chem. Abstr-53: 19409 f, 1959.
50. REINECK, A.E., BERGSETH, R. & SREENIVASAN, B. Glycerolysis of linseed oil: A compositional study. J. Am. Oil Chemists' Soc. 46: 447-451, 1969.
51. RIBAS, I. & GILCURBERA, G. The crystalline adducts of urea and fatty acids. Anales Real. Soc. Españ. Fís. y Quím. (Madrid) 47B: 639-648, 1951. Chem. Abstr. 46: 10102 f, 1952.
52. RIGAMONTI, R. Brev. ital. Nº 484.045.
53. _____ & RICCIO, V. Separation of fatty acids and triglycerides with urea addition compounds. Fette u. Seifen 54: 193-197, 1952; Chem. Abstr. 46: 11714 d, 1952.
54. SCHLENK, H. Urea inclusion compounds of fatty acids. *In Progress in the chemistry of fats and other lipids*. Pergamon Press Ltd., London, P. 243-267, 1954.
55. SCHLENKER, E. D.R.P. Nº 551.356.
56. SCHLINCK, J. Brit. Pat. Nº 334.659; D.R.P. Nº 315.222.

57. SMITH, F.H. Vegetable oil refining. J. Am. Oil Chemists' Soc. 33: 473-476, 1956.
58. SOCIÉTÉ ANON. ATELIERS PINGRIS & MOLLET-FONTAINE. Brev. Franç. N° 1.046.122.
59. THOMAS, A.E., SCHAROM, J.E. & RALSTON, H. Quantitative estimation of isomeric monoglycerides by thin-layer chromatography. J. Am. Oil Chemists' Soc. 42: 789-792. 1965.
60. THURMAN, B.H. Vegetable oil refining procedures. J. Am. Oil Chemists' Soc. 30: 493-496, 1953.
61. WEBER, G. M. & ALSBERG, C. L. In The American shortening industry. Stanford University Press, Stanford University, California, P. 251-259, 1934.
62. WECKER, E. D.R.P. N° 397.332; U.S. Pat.N° 1,622,126; Brit.Pat. N° 213.267.

7. APÊNDICES

7.1. Testes sensoriais com óleo de amendoim refinado.

Utilizou-se uma amostra comercial do óleo de amendoim refinado, com 0,02% de ácidos graxos livres, como padrão (A). 100 g deste óleo foram saponificados com hidróxido de potássio etanólico, sendo a solução acidificada com ácido cítrico e fervida. Os ácidos graxos foram lavados com água e secados a 70°C a vácuo. Estes ácidos foram adicionados ao óleo original para preparar uma série de 9 amostras, com teores crescentes de ácidos graxos livres, conforme é mostrado abaixo:

Amostras:

A padrão	F 0,5% AGL
B 0,1% AGL	G 1,0% AGL
C 0,2% AGL	H 1,5% AGL
D 0,3% AGL	I 2,0% AGL
E 0,4% AGL	J 2,5% AGL

Empregou-se o teste triangular, comparando-se

- A versus J
- A versus I
- A versus H
- A versus G
- A versus F

Resultados e conclusões:

<u>Comparações</u>	<u>Julgamentos totais</u>	<u>Julgamentos corretos</u>
A x J	20	11 significativos a 5%
A x I	18	10 significativos a 5%
A x H	17	12 significativos a 1%
A x G	17	7 não significativos
A x F	16	4 não significativos

Pode-se observar que o padrão A diferia, significativamente, das amostras com 2,5, 2,0 e 1,5% de ácidos graxos livres, porém, não diferia, significativamente, das amostras com 1,0 e 0,5 de ácidos graxos livres.

7.2. Especificação provisória nº 162863, de 23 de fevereiro de 1971.

Lei de Patentes 1953, Nova Zelândia.

DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS PARA A FABRICAÇÃO DE MARGARINA, COMPOSTOS E PRODUTOS GORDUROSOS SIMILARES.

Eu, Leopold Hartman, residente em 17 Everton Terrace, Wellington, Nova Zelândia, de nacionalidade britânica, cidadão neozelandês, declaro que esta invenção corresponde à seguinte descrição:

Óleos e gorduras brutos, obtidos por expressão mecânica ou extração com solventes, são comumente submetidos a um processo de refinação para torná-los próprios ao consumo humano. Uma fase importante, neste processo, é a remoção dos ácidos graxos livres, geralmente efetuada por tratamento com álcalis, tais como hidróxido ou carbonato de sódio. Entre outros métodos de desacidificação dos óleos e gorduras, pode-se mencionar a esterificação com glicerol, o qual oferece a vantagem de utilizar os ácidos graxos livres para o consumo humano, convertendo-os em glicérides. Porém, o processo de esterificação dos óleos e gorduras brutos por glicerol, conforme realizado no passado, é demasiadamente moroso, especialmente quando se deseja obter produtos de baixa acidez.

De acordo com esta invenção, eu forneço um processo de desacidificação de óleos e gorduras por esterificação dos ácidos graxos livres, com um excesso apropriado de glicerol na presença de um catalisador. O catalisador é preferivelmente estanho metálico.

O processo descrito em seguida, evita o inconveniente dos processos anteriores, ao empregar um considerável excesso do glicerol sobre a quantidade teórica, o que resulta na esterificação dos ácidos graxos livres em 2-3 horas. Ao mesmo tempo, conforme a quantidade do glicerol empregado, são formadas várias proporções dos ésteres parciais do glicerol, tais como mono e diglicérides. Os óleos originais são, preferivelmente, submetidos a tratamentos preliminares, tais como desgomagem, branqueamento e desodorização parcial, e após a esterificação e uma breve desodorização adicional, podem ser utilizados na fabricação de margarina, compostos, maionese e preparações gordurosas similares. A presença de mono e diglicérides nesses produtos é benéfica, por causa das suas propriedades emulsionantes.

O processo da desacidificação dos óleos e gorduras por um excesso de glicerol, segue, com algumas modificações, o processo de fabricação de monoglicérides comerciais.

A quantidade de glicerol adicionada é controlada pela acidez dos óleos brutos e pelo teor de mono e diglicérides desejado no produto final. Catalisadores alcalinos, tais como hidróxido, carbonato ou fosfato de sódio, normalmente empregados na produção de monoglicérides comerciais, o que resulta em formação de sabão, podem ser substituídos por catalisadores que não produzem sabões. Por exemplo, o estanho metálico enquanto catalisa a esterificação dos ácidos graxos por glicerol, não produz sabão e nem é consumido durante o processo, o que possibilita seu reemprego quase que indefinidamente.

O processo é particularmente aplicável aos óleos e gorduras sujeitos a altas perdas durante a refinação habitual com álcalis, como, por exemplo, os óleos de dendê ou de farelo de arroz, e aos óleos com uma alta acidez.

Os exemplos seguintes podem elucidar o processo:

Exemplo 1.

1.000 g de óleo de dendê desgomado e parcialmente desodorizado, com um teor de ácidos graxos de 5,5% calculado em ácido oléico, foram aquecidos a 200-230°C com 100 g de glicerol e 10 g de estanho metálico como catalisador. Foi empregado um "Kitasato" provido de um agitador magnético, mantendo-se a pressão absoluta de 50-75 mmHg. Depois de 2 horas, o conteúdo de ácidos graxos livres era de 0,4% e a cor do óleo medido no tintômetro de Lovibond, em uma cubeta de 1 polegada, foi reduzida de 70 amarelo e 27 vermelho para 14 amarelo e 2,3 vermelho. O teor de monoglicérides determinado pelo método de periodato era de 20,2%. Depois de uma breve desodorização, o óleo apresentava odor e sabor satisfatórios.

Exemplo 2.

1.000 g de óleo de arroz desgomado, branqueado e parcialmente desodorizado, com uma acidez de 7,6%, foram aquecidos a 200-220°C com 75 g de glicerol sob agitação, a vácuo, empregando-se 1% de es-

tanho metálico como catalisador. Depois de 150 minutos, o teor de ácidos graxos livres era de 0,35%. O conteúdo de monoglicérides determinado pelo método de periodato era de 14,7%.

Leopold Hartman

Por seus advogados

Baldwin, Son & Carey

7.3. Requerimento de privilégio de Invenção de "NOVO DESODORIZADOR DE ÓLEOS E GORDURAS COMESTÍVEIS".

Ilmo. Sr. Presidente do Instituto Nacional de Propriedade Industrial
Rio de Janeiro, GB, Brasil.

Leopold Hartman, neozelandês, químico, residente na cidade de Campinas, rua Conceição nº 466, Estado de São Paulo, vem, de conformidade com o código vigente de Propriedade Industrial, requerer a V. Sa., o privilégio de invenção de "NOVO DESODORIZADOR DE ÓLEOS E GORDURAS COMESTÍVEIS".

Leopold Hartman

Campinas, Estado de São Paulo, 24 de junho de 1971.

Esse requerimento recebeu o número 04542, em 19 de julho de 1971, do Instituto Nacional da Propriedade Industrial, Rio de Janeiro, GB.

A presente invenção tem por objeto um "novo desodorizador de óleos e gorduras comestíveis", que combina as vantagens de aparelhos descontínuos com aquelas de aparelhos semicontínuos e contínuos. Todos os três tipos são, via de regra, tachos a vácuo, nos quais os óleos são submetidos à ação de vapor direto para remoção de substâncias voláteis e odoríferas.

O desodorizador descontínuo, empregado nas pequenas e médias indústrias, geralmente é construído de ferro, o que oferece a possibilidade de contaminação dos óleos com esse metal, reconhecidamente um promotor de rancidez. Além disso, os diversos componentes do aparelho, particularmente a válvula de escoamento do óleo desodorizado, constituem fontes potenciais de entrada do ar durante a desodorização (que é conduzida à temperatura de 200°C ou mais), o qual tem efeito deletério sobre a qualidade de óleo.

Aparelhos semicontínuos e contínuos são, via de regra, construídos de aço inoxidável nas partes que ficam em contacto direto com o óleo. Devido à constituição desses aparelhos, qualquer possível vazamento de ar não terá efeito adverso sobre o óleo, que desce através de um sistema de bandejas ou elementos semelhantes, sem contacto com as paredes do aparelho. Assim, o ar resultante de vazamento escoar-se sem passar através do óleo. Porém, o preço destes tipos de desodorizadores é alto, sua manutenção é difícil e sua elevada capacidade exclui o emprego nas indústrias pequenas e médias.

O aparelho mostrado na Figura 1 evita as desvantagens dos aparelhos descontínuos, sem incorrer nos custos elevados que são associados à construção dos aparelhos semicontínuos e contínuos.

O aparelho em questão consiste de um corpo-envoltório de ferro (1), com espessura suficiente para resistir à pressão atmosférica durante o processamento a vácuo. Dentro desse corpo, está colocado um recipiente de aço inoxidável (2), com parede de espessura de

aproximadamente 2 mm, com diâmetro de 20-40 mm menor do que aquele do corpo externo. Igual distância é mantida entre os fundos dos recipientes interno e externo. Os componentes externos, como o tubo de vácuo (3), a entrada do vapor direto (4), entrada (6) e saída (7) do vapor indireto para a serpentina (5), entrada do vapor direto (8) para a bomba circulatória (9), entrada do óleo (10), porta da inspeção (11), nicho do termômetro (12) e válvula de escoamento de óleo (14), são ligados ao recipiente interno por tubos de aço inoxidável, através do espaço intermediário a vácuo, existente entre os dois tachos. A válvula de escoamento de óleo (14), que apresenta o principal risco de vazamento de ar, está colocada dentro de uma caixa (13), que é mostrada em detalhe na Fig. 2. O óleo desodorizado é escoado através da válvula (14), do funil (15) e da válvula externa (16). Tudo isso protege o óleo contra a oxidação durante o processo, sendo removido qualquer ar devido a vazamento, através do espaço livre entre o recipiente interno 2 e externo 1, sem atingir o óleo. Uma outra vantagem do aparelho é a isolação térmica proporcionada pelo espaço livre a vácuo.

Graças ao material resistente do tacho interno e à presença de uma bomba circulatória (bomba mamute), a desodorização pode ser combinada com a desacidificação dos óleos, por destilação ou esterificação e, em geral, com o processamento dos óleos que têm um teor elevado de ácidos graxos livres.

Descrita assim a invenção, são os seguintes seus PONTOS CARACTERÍSTICOS:

1. Novo desodorizador de óleos e gorduras comestíveis caracterizado por um corpo envoltório de ferro de espessura suficiente para resistir à pressão atmosférica durante o processo a alto vácuo, e um recipiente interno de aço inoxidável de parede com espessura de aproximadamente 2 mm e diâmetro de 20-40 mm menor do que o diâmetro do corpo externo, sendo os fundos de ambos os tachos separados por essa mesma distância.
2. Novo tipo de desodorizador de óleos e gorduras comestíveis como reivindicado em 1, caracterizado por um corpo-envoltório de ferro e um recipiente interno de aço inoxidável, sendo todos os componentes externos ligados ao recipiente interno por tubos de aço inoxidável, através do espaço a vácuo.
3. Novo tipo de desodorizador de óleos e gorduras comestíveis como reivindicado até 2, caracterizado por uma válvula de escoamento de óleo desodorizado colocada em uma caixa no fundo do aparelho, a qual é construída de acordo com as indicações ilustradas em detalhe na Fig. 2, o que protege o óleo contra a oxidação por qualquer vazamento de ar da válvula de escoamento acima mencionada.

RESUMO

A presente invenção tem por objetivo apresentar um novo desodorizador de óleos e gorduras comestíveis, caracterizado por um corpo en-

voltório de ferro e um recipiente interno de aço inoxidável, ambos sendo separados por uma distância de 20-40 mm. Esse espaço intermediário, a vácuo protege o óleo contra a oxidação por qualquer vazamento de ar durante o processamento. Para o mesmo fim, a válvula de escoamento de óleo desodorizado é colocada dentro de uma caixa a vácuo, provida de um funil e uma válvula externa.

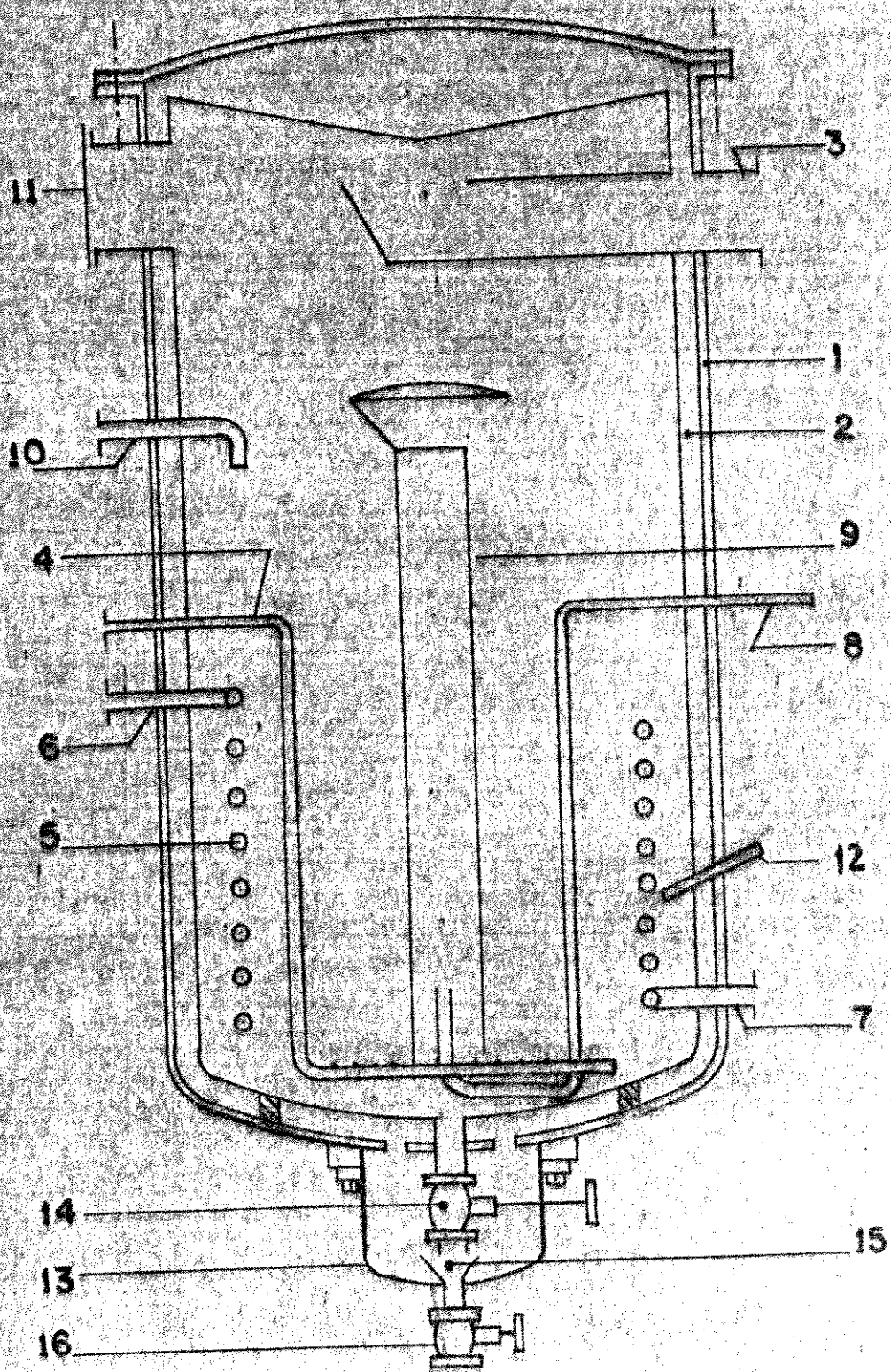


FIG-1

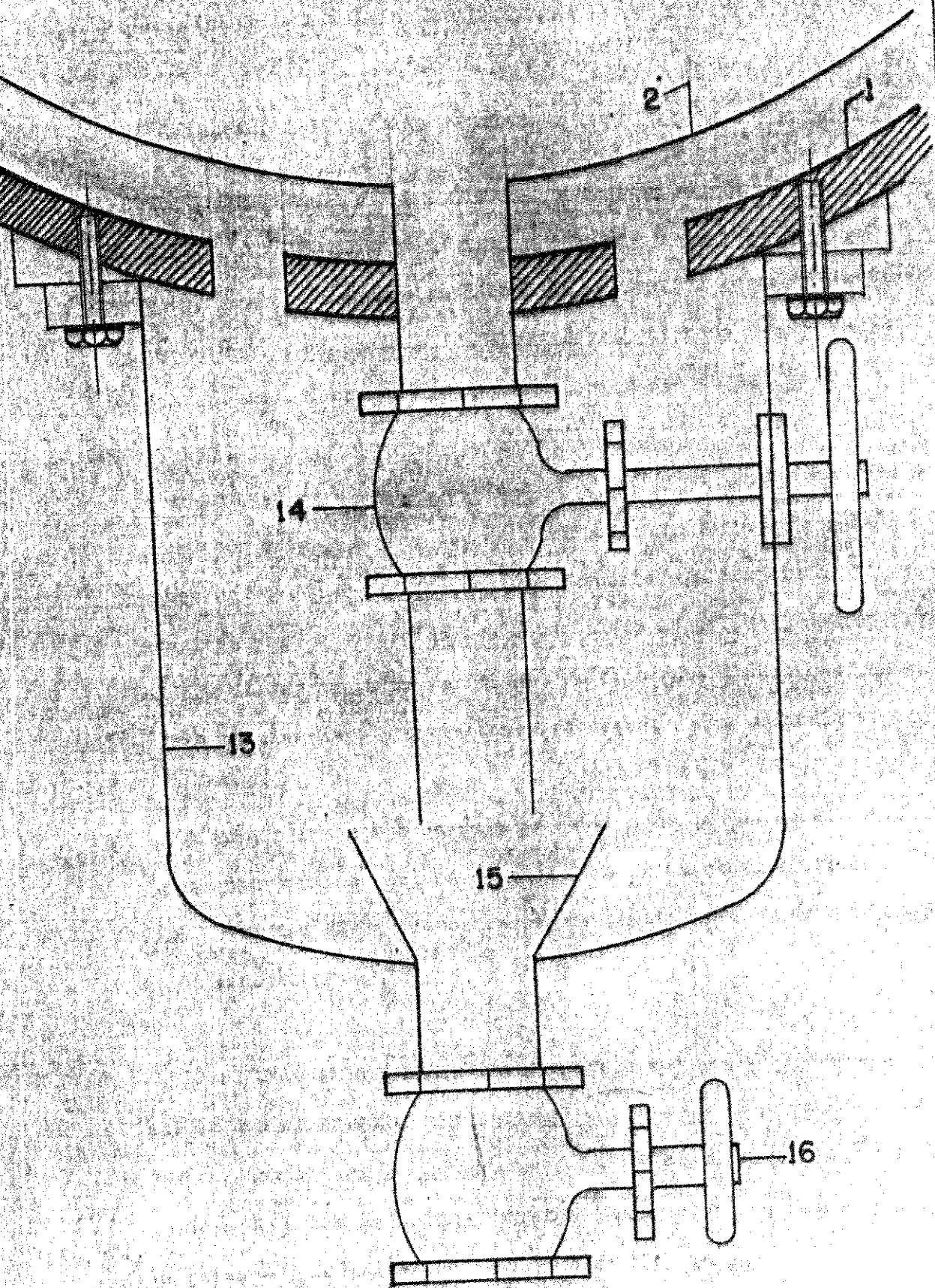


FIG-2

7.4. Especificação provisória nº 163709 de 19 de maio de 1971.

Lei de Patentes 1953, Nova Zelândia.

DESACIDIFICAÇÃO DE ÓLEOS E GORDURAS POR ADSORÇÃO EM ALUMINA ATIVADA.

Eu, Leopold Hartman, residente em 17 Everton Terrace, Wellington, Nova Zelândia, de nacionalidade britânica, cidadão neozelandês, declaro que esta invenção corresponde à seguinte descrição:

O emprêgo da alumina ativada como reagente analítico para a adsorção dos ácidos graxos livres e outros componentes gordurosos é bem conhecido. Porém, parece que êsse reagente não era ainda aplicado na indústria para a desacidificação de óleos e gorduras, devido à dificuldade de descobrir um eficiente método para a adsorção dos ácidos graxos na alumina e a subsequente recuperação dos mesmos.

A invenção atual é baseada na observação de que enquanto fôr possível adsorver os ácidos graxos livres na alumina ativada básica, êles podem ser depois recuperados por tratamento com um ácido orgânico ou inorgânico.

Para efetuar a desacidificação, os óleos e gorduras devem ser diluídos com um solvente apropriado e, portanto, o processo é particularmente aplicável aos óleos na forma de miscela, isto é, na forma de solução de óleos em hidrocarbonetos e compostos similares, empregados na extração industrial das substâncias oleaginosas.

O processo consiste na ativação da alumina com uma solução diluída de álcali, secagem a 200°C e passagem de óleo dissolvido em hexana ou outro solvente apropriado, através de coluna ou sistema de colunas que contém a alumina acima mencionada, até o poder desacidificante da mesma ser exaurido. O óleo neutralizado residual é eluído com hexana e os ácidos graxos são recuperados tratando-se a coluna com uma mistura de um ácido orgânico ou inorgânico e solvente, depois do que a alumina é reativada e o processo reiniciado.

Os óleos e gorduras são preferivelmente submetidos, na forma de miscela, a uma purificação com água ou soluções aquosas ligeiramente ácidas, básicas ou salinas. O reagente para a recuperação dos ácidos graxos adsorvidos pode ser hexana acidificada, por exemplo, com ácido acético; álcoois, tais como etanol ou metanol, acidificados com um ácido orgânico ou inorgânico, também podem ser utilizados. Em vez da alumina, pode-se empregar bauxita ativada, que é menos eficiente, porém muito mais barata. As vantagens do processo sobre a refinação usual com álcalis é a perda mínima do óleo neutro, a recuperação de ácidos graxos de alta pureza e a maior estabilidade dos óleos assim tratados, devida à remoção de certos pró oxidantes pela alumina.

O processo é ilustrado pelo exemplo seguinte: 300 g de óleo de amendoim com conteúdo de ácidos graxos livres de 2,2%, calculado como ácido oléico, foram dissolvidos em 900 ml de hexana comercial, desgomados e passados através de um tubo de vidro de 25 mm de diâmetro contendo 50 g de alumina ativada básica até a altura de 130 mm. A coluna foi depois lavada com 400 ml de hexana. A acidez do óleo tra-

tado foi de 0,1%. Uma solução de 90 ml de hexana e 10 ml de ácido acético glacial foi percolada através da coluna, seguida de 100 ml de hexana.

Esse tratamento praticamente removeu todos os ácidos graxos adsorvidos na coluna, que foram depois recuperados, evaporando-se a mistura dos solventes. A coluna foi aquecida a vácuo para recuperar o solvente residual e lavada com água para remover a pequena quantidade de acetato de sódio formada durante a acidificação. Uma solução aquosa de hidróxido de sódio de 1% foi passada através da coluna para reativar a alumina, que depois de secagem a 200°C estava pronta para ser reempregada. A pureza dos ácidos graxos recuperados foi de 98,5%.

Leopold Hartman

Por seus advogados

Baldwin, Son & Carey