

A industria oleicola e a refinação dos oleos comestiveis no Brasil

JACQUES ARIÉ

ex-prof. de Technologia Agricola da E.

A. L. Q. e assistente chimico do

Inst. Biologico

A industria de oleos vegetaes no Brasil se resente de um conjunto de factores que contribuem para difficultar o seu desenvolvimento e progresso; taes por exemplo as difficuldades de transporte, falta de mão de obra especializada, a falta de estudos speciães sobre as fructas e sementes oleaginosas, emfim, a falta de iniciativa e capitaes bem como o incompleto preparo technico dos que se dedicam á Industria oleicola.

Se hoje em alguns centros, como em São Paulo, a industria de oleos vegetaes tem progredido vertiginosamente, isto se deve attribuir entre outros ao facto de que ahi ha uma comprehensão bem nitida sobre o futuro brilhante que está reservado a esta industria. D'ahi a installação de machinismos aperfeiçoados e technica mais adequada que serviram para ponto de partida.

Não acontece porem o mesmo nos outros Estados onde si existem algumas fabricas, nenhum esforço se nota no seu melhoramento nem nos methodos de trabalho.

Outro ponto interessante, e de grande importancia, é o que diz respeito ao estudo das sementes oleaginosas no Brasil, para as quaes a natureza foi tão prodiga. Ha necessidade de estudal-as não somente sob o ponto de vista industrial, mas tambem no que diz respeito a sua cultura, desenvolvendo-a e aperfeiçoando-a. Basta lembrar aqui o que se faz no continente africano, onde ha já grandes culturas modelares de *Elâies guineensis*, o amendoim no Senegal etc.

Fica-se um tanto surprehendido quando se chega a saber da realidade, que o Brasil tão rico em especies oleíferas, ainda hoje importa grandes quantidades de oleos de procedencia estrangeira! A bôa technica de um lado e a bôa organização industrial de outro bastariam para produzir bons artigos, não so-

mente para o consumo interno mas tambem para exportação em larga escala.

*
* *

As fabricas de oleos vegetaes no Brasil podem ser dividi-
das em tres categorias:

1 — Usinas pequenas em que se limitam a produzir ex-
clusivamente oleos brutos ;

2 — Usinas em que são produzidos oleos brutos e estes
ultimos submettidos a uma refinação incompleta ;

3 — Usinas grandes, modelares que dispoem de installa-
ções completas para a extracção e refinação completa dos oleos.

As Usinas primitivas com installações rudimentares e in-
completas, que se contam por centenas, dariam um passo para
frente caso conseguissem organizar-se em cooperativas ; assim
poderiam ter installações mais modernas e mesmo manter te-
chnicos especialistas de valor.

As impurezas — Os oleos brutos produzidos ao sahir das
usinas contêm varias impurezas que podem ser assim classificadas:

1 — Substancias solidas e insolueis misturadas mecha-
nicamente na massa.

2 — Substancias emulsionadas na massa.

3 — Substancias dissolvidas na massa.

Os factores que contribuem para elevar o gráo de impu-
rezas nos oleos são :

a) a propria semente oleaginosa e seu gráo de maturação ;

b) os cuidados na colheita, no preparo; acondicionamento
e conservação das sementes ;

c) os processos adoptados para a extracção do oleo, sua
conservação e acondicionamento.

Consideradas perfeitas as condições de manipulação, uma
semente colhida bem madura em tempo secco e bem trabalha-
da logo após a sua colheita, fornecerá um oleo bom sufficien-
tamente puro. Ao contrario, a semente colhida ainda não ma-
dura, em tempo chuvoso, mal conservada fornecerá um oleo de
pessima qualidade e tanto peor quanto mais tardia fôr feita a
extracção.

Está claro que para a bôa ou má qualidade do oleo con-
tribuem tanto o lavrador, o intermediario fornecendo sementes

de boa ou má qualidade, como o industrial mal aparelhado e fazendo uso de uma technica imperfeita. As usinas, por exemplo, que recebem sementes de algodão de pessima qualidade, obtêm oleos de coloração intensa e elevado gráo de acidez, que contribuem para difficultar as operações de refinação e diminuir os rendimentos em oleo refinado.

Os cuidados que reclamam as sementes oleaginosas quer na colheita quer na sua conservação são grandes e indispensaveis, e o melhor conselho que se pôde dar tanto aos produtores como aos industriaes é de não se descuidarem e observarem sempre as regras que a bôa technica recommenda. A mistura de sementes novas com velhas, verdes e humidas, é outro erro que commettem os fornecedores, esquecendo-se que taes misturas de sementes fornecem sempre um oleo ordinario.

As impurezas dos oleos brutos quer insoluveis, em suspensão ou precipitadas, quer em solução ou emulsionadas são muitas e variadas.

As impurezas mechanicamente misturadas aos oleos brutos são representadas por particulas da propria semente ou dos filtros e ás vezes, terra, areia etc. Em suspensão encontram-se alguns colloidos provenientes da decomposição das proteínas. A agua da propria semente ou incorporada ao oleo durante a fabricação forma frequentemente uma emulsão com as gorduras ou as resinas. As substancias dissolvidas são as materias corantes e os acidos graxos livres. Estes ultimos exercem maior influencia sobre a composição, conservação e o valor commercial do producto, pois sua proporção pode variar de menos de 1 % a mais de 15 %, acontecendo como no oleo de palma ou oleo dendê, que os corpos gordurosos podem se decompor totalmente em acidos.

A *acidez do oleo* é proveniente da acção de fermentos soluveis que se encontram na propria semente e que em determinadas condições atacam as gorduras e as transformam parcial ou totalmente. Estes fermentos actuam por hydrolise, transformando as gorduras em acidos graxos e glicerina. Green e Sigmund attribuem o phenomeno á presença nas sementes de uma enzima lipolytica. O phenomeno parece mais pronunciado, quanto maior fôr a acidez do meio, isto é quando a formação

dos ácidos livres augmenta com a das sementes ou dos óleos brutos. O phenomeno do "ranço" não deve ser confundido com o da acidez. Si esta ultima é a resultante de uma hydrolyse, o primeiro, ao contrario, é consequencia da acção do oxygenio e da propria luz sobre os ácidos graxos livres. Da hydrolyse resulta a glycerina a qual em presença do oxygenio do ar oxyda-se e fornece substancias odorantes como os aldehydes e as acetonas que não convem confundir com os cheiros caracteristicos das sementes e que são communicados aos proprios óleos.

E' lastimavel que no Brasil ainda não se tratasse de estabelecer as normas para a transacção dos óleos brutos, e especialmente para os de algodão, cuja producção é a mais importante. Conviria aqui em primeiro logar aconselhar aos lavradores praticas melhores tendentes a valorisar o seu producto. Neste sentido os poderes publicos e a bolsa de mercadorias por meio de uma propaganda intensa muito poderiam conseguir. A classificacção adoptada pela *Interstate Cotton Crushers Association* para as transacções commerciaes dos óleos brutos de algodão nos Estados Unidos é a seguinte :

1 — *Prime crude oil* (oleo de primeira); 2 — *Choise crude oil* (o extra) e 3 — *off oil* (de segunda).

O *Prime crude oil* é extrahido de sementes normaes descascadas que devem possuir sabor e cheiro agradaveis, não conter agua, nem impurezas grosseiras. Na refinação não deve dar perda superior a 9 % se bem que mesmo considerado de primeira, haverá desconto no preço quando o residuo fôr maior.

O *choise crude oil* é extrahido de sementes normaes como o primeiro com a differença que se toleram ahi algumas impurezas que não devem exceder 6 — 7 %. A proporção dos ácidos graxos livres não deve exceder 1 %.

O *off oil* é adquerido geralmente mediante amostra. Os residuos na refinação não devem exceder a taxa indicada pela amostra; sendo superiores a 2 % do limite fixado o comprador se acha desligado do compromisso.

A mercadoria ainda é submettida aos ensaios organolepticos e de refinação para determinar o residuo, exame de acidez e pesquisa de particulas de amendoas.

Esta determinação é feita despejando 200 c. c. de oleo bru-

to n'um vaso de lena de 400 c. c., que é aquecido a 49 — 50°C. Deita-se, agitando o oleo, certa quantidade de soda caustica cuja concentração depende do gráo de acidez do oleo. Depois de resfriado decanta-se o oleo n'uma provetta graduada. A differença entre o volume primitivo e o que se lê na provetta dividido por 2, representa a perda por 100.

A coloração do oleo é avaliada por meio do colorimetro utilizando-se o mesmo oleo decantado, previamente filtrado.

* * *

A FILTRAÇÃO DOS OLEOS BRUTOS

A refinação propriamente dita dos oleos brutos é precedida geralmente por uma filtração energica e especialmente tratando-se de oleos impuros e transportados de longas distancias.

As impurezas incorporadas aos oleos e que se depositam quando estes em repouso, podem e devem ser eliminadas, pois ellas facilitam a sua alteração e prejudicam a marcha das operações ulteriores. Os residuos resultantes serão aproveitados na fabricação de sabão ou tratados por solventes para separar o oleo que será utilizado conforme bem aprouver ao industrial. A pratica de misturar esses residuos ás farinhas para serem novamente submettidas á pressão, é uma operação que deve ser abandonada. O aproveitamento destes residuos nem sempre é possivel do ponto de vista economico, razão porque muitos industriaes são contrarios.

Antigamente e ainda hoje a separação dos insolúveis se fazia por simples repouso e decantação; o processo era lento e imperfeito, pois favorecia a alteração. Hoje preferem a filtração rapida em filtros prensas com elevado numero de pratos guarnecidos de tecido de algodão. O oleo aquecido moderadamente é enviado aos filtros por meio de bombas; a operação será tanto mais perfeita quanto melhores os pannos de algodão.

Os oleos assim filtrados contêm alem do oleo propriamente dito, acidos graxos livres, substancias azotadas, mucilagens, resinas, substancias corantes e odorantes etc. Sua eliminação mais ou menos completa será feita pela refinação propriamente dita que é o conjuncto das operações quer de ordem physica ou chimica que têm por fim eliminar todas as impurezas.

REFINAÇÃO DOS OLEOS

O nosso fim é familiarisar aqui os interessados com o conjunto de operações que comporta a refinação dos oleos devendo voltar a examinar os detalhes que cada producto exige. Não se refinam do mesmo modo todos os oleos. Offerecendo cada um caracteristicos especiaes, reclamam por sua vez cada um trabalho especial.

Os objectivos principaes do industrial na refinação sendo de fornecer ao consumidor oleo de apparencia e paladar agradaveis e ao commercio productos que preencham sob todos os seus aspectos os fins a que são destinados deverá elle tratar na refinação do seguinte: 1 — Elevar ao maximo o valor commercial do producto e 2 — Facilitar a sua conservação. Esses objectivos são attingidos por uma serie de manipulações de ordem physico-chimica taes como a *neutralisação*, o *branqueamento*, a *desodorisação* e outras que nem sempre são applicadas como a *desmargarinisação* e a *hydrogenisação*.

A *neutralisação* é uma operação indispensavel, muito delicada e tem por fim eliminar os acidos graxo livres; a qualidade bem como o aspecto do oleo dependem e resentem-se muito desta primeira operação.

Para neutralisação dos oleos utilisam: a soda caustica, o carbonato de sodio, a cal, bem como outros engredientes, porem o emprego da soda caustica é o mais generalizado.

A soda caustica é vendida em tambores com a dosagem de 70 — 72 % ou 75 — 76 % de Na^2O . O carbonato de sodio puro contem 58,49 % Na^2O ; é vendida em crystaes ou em pó calcinado. A cal é de uso pouco generalizado, sua acção é lenta e a incorporação do oleo è bastante desigual. E' aproveitada a cal extincta ou a cal virgem bem pulverizada e peneirada.

Todos os neutralisantes utilizados na refinação dos oleos devem ser analysados. O controle chimico permite evitar surpresas e dissabores no momento do emprego e afasta o refinador em basear seus calculos sobre dados arbitrarios.

Ha necessidade em se determinar, uma vez para sempre, o volume exacto da caldeira de refinação (deduzindo deste volume o espaço occupado pelo agitador e serpentinas) e dos tanques e depositos destinados a receber as soluções alcalinas.

As medidas são umas regoas exprimindo cada divisão uma determinada capacidade expressa em litros.

Tomadas todas as disposições, quanto á capacidade dos recipientes, ao preparo das soluções alcalinas, ao bom funcionamento das torneiras etc. determina-se em primeiro logar a acidez do oleo, servindo-se de amostras tiradas da propria caldeira ou dos depositos e pouco antes do inicio da refinação. As analyses são feitas em duplicata. A acidez dos oleos brutos é geralmente expressa em acido oleico, $C^{18} H^{34} O^2$, de peso molecular igual a 282. Mas os pesos moleculares dos oleos differem bastante; assim o oleo de algodão tem approximadamente peso molecular de 273 ao passo que o oleo de coco apenas 214.

Determinando a acidez sobre 10 grs. de um oleo (algodão, coco, ricino etc.) e si tivermos usado 20 c. c. de uma solução decinormal de potassa, essa acidez expressa em ac. oleico seria de 5.640. Em se tratando do oleo de algodão a expressão em acido oleico seria razoavel, e tomando-se em consideração o seu peso molecular (273) corresponderia approximadamente a 5.460; já não se dá o mesmo com o oleo de coco cuja acidez, em relação ao peso molecular (214) seria de 4.280 %.

Comparando-se pois o resultado da acidez em ac. oleico, oleo de algodão, oleo de coco e oleo de ricino, teriamos um valor a mais de 3.3 % do primeiro para o segundo, de 24 % do primeiro para o terceiro, e de 3.5 a menos do primeiro para o ultimo.

Torna-se pois necessario para os refinadores basearem os seus calculos tomando em consideração os pesos moleculares dos oleos que terão para refinar e assim evitarem desperdicio de reactivos bem como consequencias prejudiciaes para o bom exito da operação.

As soluções alcalinas e especialmente as de soda caustica as mais usadas devem ser preparadas com o maximo cuidado e terão um gráo de concentração de accordo com a qualidade do oleo.

As soluções alcalinas formam sabões com os acidos graxos livres dos oleos; este phenomeno é o que se chama a saponificação. Os sabões ao se formarem englobam as materias

corantes, os insolúveis do óleo, as matérias albuminoides, mucilaginosas, resinosas, assim como a água. A perfeita separação de todas essas substâncias depende do modo de se fazer a saponificação e a separação dos sabões. Estes dois phenomenos estão intimamente ligados com o grão de concentração da solução alcalina, com a temperatura e com o movimento da massa durante a neutralização.

Si a solução fôr muito concentrada, a saponificação será rápida e dará sabão duro demais cuja separação é lenta e difficil, havendo ainda perigo em saponificar-se parte do óleo neutro que é arrastado e assim diminuindo fortemente o rendimento.

Com soluções fracas, a saponificação far-se-ha mal e lentamente; o sabão será molle sua separação se faz difficilmente e bastante óleo neutro é arrastado; as matérias corantes não são eliminadas perfeitamente e são exigidas soluções em maior quantidade. O melhor grão de concentração de accordo com a natureza do óleo deve ser de 10 — 20 ou mais por cento.

M. Reumaux estabelece para os calculos de acidez um quadro dando a relação entre os neutralisantes susceptíveis a serem utilizados e um determinado peso de ácido oleico, acidez essa que deverá ser reduzida ou augmentada de accordo com os pesos moleculares dos respectivos óleos, a saber :

	ácido oleico	Na OH p. m 40	Na ² CO ³ p. m 106 2	Ca (OH) ² p. m. 74 2
Ácido oleico	1.00	1/7.05 (0,142)	1/5,3 (0,188)	1/7.6 (0,132)
Na OH	7.05	1.000	1.320	0.985
Na ² CO ³	5.30	7.750	1.000	0.700
Ca (OH) ²	7.60	1.080	1.430	1.000

Para neutralisar pois um kgr. de ácido oleico são precisos theoreticamente : 142 grs. soda caustica

188 grs. carbonato de sodio

132 grs. cal extincta.

O oleo na caldeira é aquecido lentamente e agitado de vagar uniformemente no mesmo sentido; quando a temperatura alcançar 40° a 45°, despeja-se a soda caustica em forma de chuva, continuando a agitação da mesma forma. A temperatura é elevada aos poucos até 55°. E' pelo aspecto da massa, sua coloração e a forma que adquire o sabão, que se determina o momento em que a operação está terminada. O refinador tomará de quando em vez amostras da massa em agitação, afim de observar o estado da saponificação, a rapidez da precipitação do sabão, a côr do oleo e a sua reacção. Pára-se de agitar quando está conseguido o objectivo, isto é, obtida a saponificação dos acidos graxos livres. Ha nesta phase uma certa pericia que muito depende da experiencia do refinador.

A temperatura mais conveniente para a refinação está em relação com a propria composição dos oleos. Quanto mais baixos, na serie dos corpos graxos, forem os elementos constitutivos do oleo tanto mais baixa será a temperatura (T. Andrews). O oleo de coco, por exemplo, em que a *laurina*, constituinte essencial em peso molecular baixo, será refinado a uma temperatura inferior á do oleo de algodão em que a oleina, constituinte essencial, tem um peso molecular superior.

Considerando-se por exemplo uma serie de corpos graxos em que o elemento essencial em maior proporção é um dos seguintes :

PESOS MOLECULARES

do acido		do ether	
Acido estearico	284	Estearina	890
Acido oleico	282	Oleina	884
Acido palmitico	256	Palmitina	806
Acido myristico	228	Myristina	722
Acido laurico	200	Laurina	638

A temperatura de refinação para os oleos que contem os ethers acima indicados em proporção elevada, será no sentido decrescente : maior para os primeiros do quadro, menor para os ultimos e isto naturalmente em condições normaes de qualidade do respectivo oleo bruto.

Existe grande numero de patentes registradas para os oleos

de algodão determinando as condições em que deve ser feita a neutralisação e em geral a sua refinação.

Si a saponificação tiver sido feita em boas condições, o sabão vae precipitando no fundo da caldeira. O oleo vae apparecendo amarello e relativamente limpo conservando na sua superficie espuma fina que convem retirar.

Depositado o sabão decanta-se o oleo numa caldeira ou tanque, indo o precipitado para o fabrico de sabão ou para os depositos. Si a refinação é bem feita, a quantidade de oleo neutro arrastada pelo sabão será pequena. O contrôle é indispensavel analysando o proprio sabão para determinar com precisão a proporção do oleo arrastado.

O oleo decantado que vae no recipiente contem um pouco de sabão, agua e ás vezes traços de alcalis livres. A lavagem do oleo nem sempre se faz, conforme as normas adoptadas pela usina. Quando adoptada esta praxe, deixa-se cahir na superficie agua em forma de chuva e agitando o conteudo da caldeira por meio de ar comprimido. Deixar depositar durante algumas horas e separado do seu deposito, e da agua, o oleo é enviado para os tanques de branqueamento.

* *

O branqueamento dos oleos — Operação que tem por fim completar a acção descorante da soda caustica, reter o sabão arrastado e absorver a agua. E' raro na pratica conseguir-se simplesmente pela saponificação oleos claros, a não ser que se trate de oleos por si mesmo claros. No oleo de algodão por exemplo quando proveniente de sementes velhas e fermentadas, a eliminação dos corantes é quasi impossivel.

São varias as substancias usadas para este fim. Para os oleos comestiveis e muito finos, usa-se de preferencia o *carvão animal* e a *terra fuller*. Esta ultima de emprego mais generalisado é uma argilla preparada, calcinada, triturada e peneirada finamente, cuja côr e composição podem variar de accordo com a sua origem. Sua acção é devida a afinidade que possui para reter os corantes dos oleos e as soluções acuosas. A terra é adicionada ao oleo em proporção previamente determinada variando de 1 — 7 %; a temperatura é mantida entre 30 — 40°.

A acção absorvente se manifesta logo, e é tanto mais perfeita e rápida, quanto mais secca e fina fôr a terra. Após alguns momentos de acção o oleo é enviado para os filtros prensas donde sae branqueado, limpo e secco. A terra fuller retém cerca de 20 a 25 % de oleo que é necessario aproveitar.

*
* *

A desodorisação dos oleos é uma operação que tem por fim eliminar o cheiro dos oleos; estes ultimos são collocados em

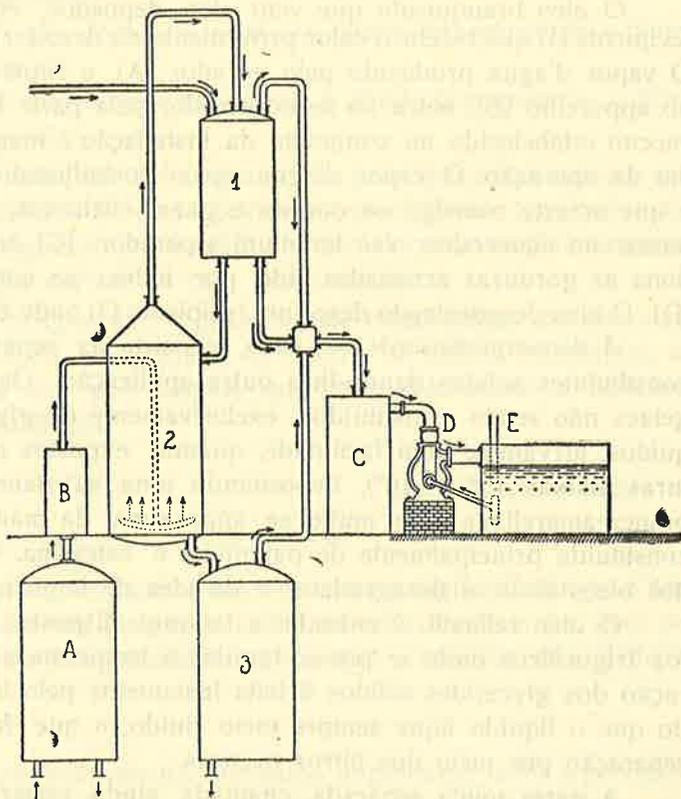


FIG. I

apparehos hermeticamente fechados, nos quaes se estabelece o vacuo e se faz passar no oleo vapor de agua super aquecido.

As substancias odorantes, que provêm especialmente dos

aldehydes e cetonas e as quaes caracterisam a propria semente são eliminadas pelo vacuo.

Varios são os typos de aparelhos utilizados para este fim, mas todos se baseam no mesmo principio. Diferenciam-se apenas pelo aspecto e a capacidade e particularmente pelo modo de condensação do vapor de agua, pela perfeição do funcionamento das bombas e pelo vacuo obtido. A marcha da operação pode ser representada pelo seguinte schema, que é um dos typos ejector-ar-condensador usados em certos casos (N. Reumaux).

O oleo branqueado que vem dos depositos, entra n'um recipiente (1) que recebe o calor proveniente do desodorizador (2). O vapor d'agua produzido pelo gerador (A) e super aquecido no aparelho (B), entra no desodorizador pela parte inferior. O vaccuo estabelecido no conjuncto da installação é mantido até o fim da operação. O vapor d'agua secco borbulhando no oleo e que arrasta comsigo os odores e gazes cheirosos, depois de passar no aquecedor, vae ter n'um separador (C) onde abandona as gorduras arrastadas indo por ultimo ao condensador (D). O oleo desodorizado desce no recipiente (3) onde é resfriado.

A *desmargarinisação dos oleos*, consiste na separação dos constituintes solidos dando-lhes outra applicação. Os oleos vegetaes não sendo constituídos exclusivamente de glycerides liquidos, turvam-se com facilidade, quando expostos a temperaturas baixas (5° — 10°), depositando uma substancia solida, branco-amarellada que muito se approxima da manteiga e é constituída principalmente de palmitina e estearina. O aspecto dos oleos assim é desagradavel e dá idéa de impureza.

O oleo refinado é enviado a tanques dispostos em quartos frigorificos onde se possa regular a temperatura. A separação dos glycerides solidos é feita lentamente pelo frio de modo que o liquido fique sempre meio fluido, o que facilitará a separação por meio dos filtros prensas.

A parte solida separada, chamada ainda estearina, manteiga vegetal, margarina, é utilizada, como succedaneo da manteiga. Em determinadas proporções com a estearina de sebo serve para fabricação de velas de estearina. A manteiga vegetal serve ainda para preparação de banhas compostas e entra tambem como materia prima para fabricação do sabão etc.

Nos Estados Unidos, para os oleos refinados adoptam a seguinte classificaçào:

A) *Summer Yellow oil*, é o oleo refinado de verão, rico em estearina e que não soffreu tratamento especial para o seu branqueamento; conforme o palladar distinguem neste grupo os seguintes typos: excellente, bom e mediocre.

B) *Winter Yellow oil*, é o oleo refinado de inverno, que se obtem desmargarinando o primeiro. E' mais fluido a baixa temperatura e não se deve solidificar mesmo a temperatura baixando até 0º. Distinguem neste grupo os typos de primeira e o de segunda.

C) O oleo branco de verão se obtem branqueando o Summer Yellow oil.

D) O oleo branco de inverno é obtido branqueando o Winter Yellow oil.

São estas, em linhas geraes, as principaes operações a que são submettidos os oleos brutos e especialmente applicados aos oleos de algodão. O contròle chimico durante as diversas operações deve exercer-se com muito cuidado.

Nos artigos que seguem a este estudaremos os oleos vejetaes de coco, de babassú, de dendê, de tucum, murumurú, de macahuba etc. pois são os que mais interessam á industria oleicola do Brasil.

JACQUES ARIÉ

O genio de alguns criadores como o inglez Collings, o formador da variedade melhorada dos Durham fez mais pelo progresso da agricultura ingleza que o inventor da ceifadeira.

*
* *

Nenhum instrumento mecanico augmentou tanto a productividade do solo como as descobertas daquelles que, por primeiro estudaram a acção dos correctivos e dos adubos chimicos sobre a alimentação das plantas e seu desenvolvimento.

DANIEL ZOLLA