Informações

União Internacional de Química.— Métodos unificados para a análise das matérias gordas. Segundo relatório da Comissão Internacional para o estudo das matérias gordas — 1938.

Água e substâncias arrastáveis.

PREÂMBULO.— Por «água e substâncias arrastáveis a 105°C» entende-se todas as substâncias voláteis até 105°C, e a quantidade total de água não combinada que se encontra na matéria gorda.

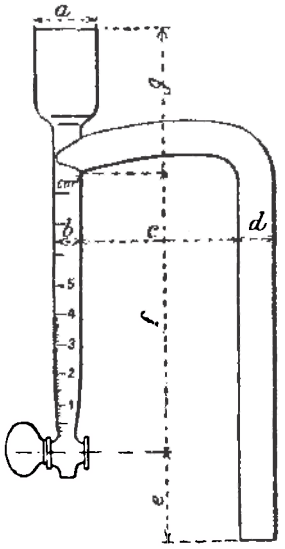
1) MÉTODO DE DOSEAMENTO DA ÁGUA E DAS SUBSTÂNCIAS ARRASTÁVEIS.— Vinte gramas de corpo gordo são pesados numa cápsula tarada de 8 a 9 cm. de diâmetro, de 4 a 5 cm. de profundidade, de preferência de fundo chato, e contendo um pequeno termómetro. Coloca-se sôbre um banho de areia com chama fraca, e expulsa-se a humidade, agitando constantemente, por meio do termómetro, sem ultrapassar 105°. Suspende-se no momento em que cessou o desprendimento de bôlhas de vapor de água. Pesa-se após arrefecimento. A perda de pêso dá-nos a «água e substâncias arrastáveis».

2) MÉTODO DE DOSEAMENTO DA ÁGUA SÓ.— Pesam-se 20 a 100 gramas de matéria num balão de colo curto. Juntam-se cêrca de 100 $cm.^3$ de xileno e alguns fragmentos de pedra pomes para regularizar a ebulição. Liga-se, por meio duma rôlha de cortiça, o balão esquematizado na figura da página seguinte.

Este aparelho compreende um tubo cilíndrico graduado provido duma torneira de descarga. Liga-se o tubo a um refrigerante de refluxo. Aquece-se o balão progressivamente até à ebulição. A água arrastada é recolhida no tubo graduado. Quando o dissolvente destilado se torna límpido, e dêle não se separe mais água, interrompe-se o aquecimento e deixa-se em repouso durante um tempo suficiente

para que a água se junte perfeitamente e que não haja zona emulsionada (aconselha-se recorrer a um aparelho especial que permite romper ràpidamente a emulsão, por centrifugação do tubo graduado — Norma B, 6, 41 da AFNOR). Se as gotas de água aderem à parede do tubo, destacam-se aquecendo prudentemente a parede por meio de uma chama fraca.

a = 23 — 25 mm.
b = 10 — 12 mm.
c = 65 — 75 mm.
d = 12 — 38 mm.
f = 100 — 108 mm.
g = 50 — 62 mm.



Quando a ebulição do xileno produz espumas, aconselha-se juntar 1 a 2 gramas de parafina ou de oleína.

Tem muita importância que o tubo graduado seja limpo cuidadosamente de qualquer vestígio de gordura, antes de cada determinação.

Impurezas.

PREÂMBULO.—Dum modo geral, entende-se por impurezas obtidas por meio dum dissolvente volátil, o conjunto das substâncias não dissolvidas neste dissolvente nas condições da experiência, e que não tenham sido doseadas na determinação «água e substâncias arrastáveis».

No pêso total destas substâncias pode ter que se subtraír o pêso de algumas delas que, nos têrmos do acordo das partes ou dos usos, não devem ser consideradas como «impurezas».

Apenas se adoptam os três solventes seguintes:

Oxido de etilo neutro de distilação recente, éter de petróleo (distilado entre 40 e 60°C — índice de Br <1) e sulfureto de carbono de distilação recente.

A sua escolha dependerá da natureza da matéria gorda tratada e da natureza das substâncias que devam ser consideradas como «impurezas».

A escolha poderá ser imposta pelos usos ou pelos acordos das partes. As impurezas nas matérias gordas comestíveis e nas destinadas a tornarem-se comestíveis após um tratamento ulterior, serão determinadas pelo éter de petróleo.

Nas condições experimentais descritas adiante:

o óxido de etilo deixa insolúveis: impurezas mecânicas (terra, areia, restos diversos .), substâncias minerais, hidratos de carbono, substâncias azotadas, certas resinas, sabões de cal, sabões alcalinos;

o éter de petróleo deixa insolúveis: impurezas mecânicas (terra, areia, restos diversos...), substâncias minerais, hidratos de carbono, substâncias azotadas, certas resinas, ácidos oxidados, lactonas, sabões de cal. Não dissolve senão parcialmente: ácidos hidroxilados, os seus glicerídios e os sabões alcalinos;

o sulfureto de carbono deixa insolúveis: impurezas mecânicas (terra, areia, restos diversos...), matérias minerais, hidratos de carbono, substâncias azotadas, certas resinas, sabões de cal. Não dissolve senão parcialmente os sabões alcalinos. Os sabões de cal serão contados como «impurezas» a não ser que o acôrdo das partes decidam de outro modo. Neste caso, não serão contados como impurezas senão pela cal que contém, expressas em CaO.

Salvo indicação em contrário, os sabões alcalinos não serão contados como impurezas senão pelas bases que contém, expressas em óxidos.

No relatório de análise deve indicar-se o dissolvente utilizado e, eventualmente, os constituintes que se deduziram das impurezas.

MÉTODO.—Vinte gramas de matéria gorda fundida mas não sêca (junta-se, misturando, algumas gotas de água se o produto foi previamente seco), são tratadas por 200 cm.^{3} do dissolvente escolhido (em alguns casos particulares poderá ser-se conduzido a aumentar o volume do dissolvente), num erlenmeyer que em seguida se rolha. Após agitação, deixa-se em repouso a uma temperatura visinha de 20°C

durante cêrca de 30 minutos se se trata de éter de petróleo ou de óxido de etilo, e durante 12 horas se se trata de sulfureto de carbono.

Filtra-se então através dum filtro duplo equilibrado ou dum filtro sêco tarado. Lava-se cuidadosamente com pequenas quantidades de dissolvente até que o filtrado esteja isento de matéria gorda. As lavagens são limitadas à quantidade de dissolvente estritamente necessário. Seca-se na estufa a 105°C até constância de pêso. O aumento dá as «impurezas».

Observações.— 1) Quando se trata duma matéria gorda contendo sabões e no caso dêstes sabões não deverem ser contados como «impurezas» senão pelas bases que contém, separa-se o insolúvel do filtro e trata-se à ebulição sob um refrigerante de refluxo por ClH a 1/5, até que os sabões estejam completamente decompostos. Extrai-se a matéria gorda assim libertada num funil de decantação com o mesmo dissolvente que se empregou na determinação das «impurezas». Depois de pequenas lavagens com água, destinadas a eliminar a acidez mineral, filtração e eliminação do dissolvente, pesam-se os ácidos gordos libertados dos sabões, exprimem-se em anidridos de ácidos gordos e subtrái-se das impurezas a percentagem assim obtida.

2) Quando o resíduo insolúvel nos dissolventes contém ao mesmo tempo sabões de cal e sabões alcalinos, e quando só os sabões de cal devam ser contados na totalidade como «impurezas», incinera-se o filtro a baixa temperatura e dosea-se alcalimètricamente nas cinzas, em presença da heliantina, o alcali solúvel na água. O alcali assim doseado é o dos sabões alcalinos. O teor de ácidos gordos combinados calcula-se tomando como pêso equivalente dos anidridos de ácidos gordos:

191 para os óleos de copra, palmiste e similares;

247 para os óleos de palma;

273 para todas as outras matérias gordas.

Este teor é subtraído à percentagem de impurezas.

3) Em alguns casos, a solução de matérias gordas pode conter, mesmo depois da filtração, substâncias minerais cujo quantum deve ser adicionado às impurezas que se encontram no filtro. Basta escorraçar o dissolvente e dosear as cinzas tendo em linha de conta as prescrições indicadas para o doseamento das cinzas.

Cinzas.

PREÂMBULO.— As cinzas representam o resíduo mineral das matérias gordas filtradas. A sua percentagem não deve ser adicionada à das impurezas insolúveis num dissolvente, para evitar que alguns elementos venham a ser contados duas vezes. Pelo contrário, como continuação à dosagem das impurezas, pode-se ser conduzido a dosear as cinzas na matéria gorda purificada, depois da expulsão do dissolvente. Num caso dêstes a percentagem das cinzas será adicionada à das impurezas.

MÉTODO.— Pesam-se 10 a 15 gramas de gordura numa cápsula apropriada. Aquece-se prudentemente até ao ponto de inflamação e deixa-se a substância arder espontâneamente. Para evitar que se volatilisem os sais alcalinos voláteis, lava-se o resíduo carbonoso com água quente e a solução é filtrada por um filtro sem cinzas. O filtro e o carvão são em seguida queimados até à incineração completa. Pode facilitar-se a operação adicionando algumas gotas de água oxigenada ou calcinando numa ligeira corrente de oxigénio.

Após arrefecimento, a parte filtrada é colocada novamente na cápsula e evaporada a banho-maria. Termina-se calcinando tudo.

As cinzas devem ser recarbonatadas, se fôr preciso, adicionando carbonato de amónio ou água saturada de ácido carbónico.

Acidez.

PREÂMBULO.— A acidez, isto é a percentagem de ácidos gordos livres, poderá ser expressa convencionalmente, segundo a natureza dos óleos, em ácido oleico, palmítico ou láurico, de acôrdo com as correspondências seguintes:

Pêso molecular do ácido oleico:	282
» » » » palmítico:	256
» » » » láurico:	200

Sendo p o pêso da matéria gorda tomada, n o volume de líquido alcalino necessário para a neutralização expresso em cm.^{3} de soluto normal; as diferentes expressões da acidez serão dadas pelas fórmulas:

$$\text{A (oleica)} = \frac{n \times 0{,}282 \times 100}{p}$$

$$A\ (\text{palmítica}) = \frac{n \times 0{,}256 \times 100}{p}$$ (diz respeito particularmente ao óleo de palma).

$$A\ (\text{láurica}) = \frac{n \times 0{,}200 \times 100}{p}$$ (diz respeito particularmente aos óleos de copra, palmiste e de loureiro).

No caso em que no resultado se faça menção do têrmo «acidez» sem indicação do modo de expressão, trata-se sempre, por convenção, de acidez expressa em ácido oleico.

A acidez poderá igualmente ser expressa em índice de ácido, isto é em número de miligramas de potassa cáustica necessárias para neutralizar a acidez livre de uma grama de matéria gorda. Ter-se-á então o factor 56,11, que representa o pêso molecular de KOH:

$$I\ A = \frac{n \times 56{,}11}{p}$$

A acidez, sendo uma característica da matéria gorda, deve ser determinada em percentagem em pêso do óleo sêco e filtrado.

Método.— A matéria gorda é prèviamente privada de água, por decantação e filtração por papel, efectuadas a uma temperatura ligeiramente superior ao ponto de fusão de certos constituintes concretos que possam separar-se da matéria gorda fluida.

Dissolvem-se 5 a 10 gramas do filtrado em cerca de 150 cm.^{3} duma mistura em partes iguais de álcool a 90° e de óxido de etilo, mistura esta que é prèviamente neutralizada por um soluto alcalino decinormal. Agita-se e procede-se à titulação com uma solução alcalina aquosa ou melhor alcoólica (potossa ou soda) N/2 (ou N/10 no caso duma fraca acidez), em presença de fenolftaleina.

Observações.— Em presença de ácidos minerais livres ou combinados, poderá ser-se conduzido a fazer determinações especiais.

Para os produtos contendo ácidos gordos voláteis, determinar-se-á a acidez sôbre o produto tal qual, precisando, à parte, o gráu de humidade e referindo-se a acidez ao produto sêco.

A título de informação, lembra-se que uma convenção internacional tinha decidido exprimir a acidez das matérias gordas destinadas à alimentação em cm.^{3} de soluto N/1 por 100 gramas.

Doseamento do insaponificável.

PREÂMBULO.— O insaponificável compreende as substâncias insaponificáveis naturais das matérias gordas (esterinas, hidrocarbonetos) assim como as substâncias orgânicas não voláteis a 100° (óleos minerais...) estranhas às matérias gordas, mas que elas podem conter eventualmente.

Em geral, e visto a percentagem do insaponificável dever ser adicionado, para as reduções do preço, às percentagens de água e de impurezas, o seu doseamento será efectuado sôbre a matéria gorda tal qual. Noutros casos e se se procura exprimir o insaponificável em percentagem de matéria gorda pura, corrigir-se-á, por cálculo, a percentagem encontrada tomando em linha de conta o doseamento da água e das impuresas. Neste caso acrescenta-se no resultado a menção: «sôbre a matéria gorda pura».

MÉTODO.— (Os certificados das análises deverão mencionar o método que foi empregado. Seria para desejar que os contratos do comércio especifiquem o método que deverá ser utilizado).

a) *Pelo éter de petróleo.*— Num balão munido de refrigerante de refluxo, pesam-se, com precisão, 5 gramas de corpo gordo, juntam-se 50 cm.^{3} duma solução cêrca de duas vezes normal de potassa cáustica, em álcool a 95°, leva-se a uma ebulição ligeira que se mantém durante uma hora. Adiciona-se então pela extremidade do refrigerante 50 cm.^{3} de água destilada. Agita-se, deixa-se arrefecer, e transvasa-se o conteúdo do balão para uma ampola de decantação. Lava-se o balão, por diversas vezes, com um total de 50 cm.^{3} de éter de petróleo (eb. 40-60° C., ind. de Br < 1) redistilado, isento de resíduo, passando-se para a ampola de decantação. Agita-se enèrgicamente durante um minuto para assegurar um contacto íntimo entre o éter de petróleo e a solução de sabão. Deixa-se em repouso e, quando as duas fases estão completamente separadas, separa-se, para uma segunda ampola de decantação, a solução de sabão que se esgota de novo, com 50 cm.^{3} de éter de petróleo novo, decanta-se e faz-se um terceiro esgotamento da solução em 50 cm.^{3} de éter de petróleo novo. Emulsionamentos que por excepção se possam apresentar são destruídas pela adição de pequenas quantidades de álcool ou de lixívia de potassa concentrada.

As três porções de éter de petróleo são então reunidas numa

mesma ampola e são lavadas por três vezes com 50 cm.^{3}, de cada vez, de álcool a 50°. Transvasa-se a solução de éter de petróleo para um pequeno balão, escorraça-se o dissolvente por destilação e seca-se a 100°.

Para isso, coloca-se numa estufa regulada a 100° o balão que é mantido em posição horizontal. Depois de um quarto de hora de estufa, deixa-se arrefecer e pesa-se. Fazem-se pesagens de quarto em quarto de hora até que a perda de pêso entre duas pesagens consecutivas seja inferior a 0,10 %. Se tal resultado não se obtém após três períodos de secagem, é de supor a presença de matérias insaponificáveis estranhas ao insaponificável natural.

Seguindo rigorosamente esta técnica, o insaponificável fica isento de sabão. Contudo, para evitar causas de êrro, que resultariam dum arrastamento acidental, incinera-se o insaponifical obtido e, se êle deixa cinzas, dosea-se a alcalinidade em presença da heliantina com um soluto ácido deci-normal: um centímetro cúbico dêste representa 0,032 gr. de sabão de potassa a subtraír ao resultado.

b) *Pelo óxido de etilo.*— Pesar exactamente 5 gramas de matéria gorda num balão de 250 cm.^{3} e juntar aproximadamente 50 cm.^{3} de potassa alcoólica N/1. A côr da potassa alcoólica não deverá ser mais carregada que a coloração amarela palha. Adaptar o frasco a um refrigerante de refluxo, e aquecer num banho-maria fervente durante uma hora, agitando de tempos a tempos.

Retirar o balão do banho. Tirar o refrigerante e transvasar o conteúdo do balão para uma ampola de decantação de 500 cm.^{3}. Lavar com 100 cm.^{3} de água, ao todo.

Passar o balão com 100 cm.^{3} de óxido de etilo (D 15°— 0,720-724) e verter o éter na ampola. Rolhar a ampola e agitar vigorosamente enquanto que o conteúdo se encontra ainda ligeiramente quente, e conservar a ampola verticalmente até que as duas camadas de líquido se separem límpidas. (No caso em que persista uma emulsão, causada por uma alcalinidade do meio excessiva, adicionam-se algumas gotas de ácido clorídrico N/1).

Extraír a camada alcoólica aquosa e vertê-la no balão empregado na sapouificação. Extraír a camada de éter pela parte superior da ampola e deitar numa segunda ampola de decantação de 500 cm.^{3}, contendo 40 cm.^{3} de água. Esgotar a solução alcoólica aquosa de sabão, duas vezes ainda, e de cada vez com 100 cm.^{3} de éter procedeu-

do-se do mesmo modo, e reunir as três fracções de éter na segunda ampola de decantação. Se as fracções de éter contiverem matérias sólidas em suspensão, ter-se-á o cuidado de filtrar, lavando o filtro com um pouco de éter. Dar movimentos de rotação à ampola que contém o éter e os 40 cm.^{3} de água, sem abalos violentos após o que, depois da separação, fazer saír a água de lavagem.

Lavar a solução de éter duas vezes com 40 cm.^{3} de água agitando vigorosamente de cada vez. Lavar depois sucessivamente com 40 cm.^{3} de potassa aquosa N/2, 40 cm.^{3} de água, e de novo 40 cm.^{3} de potassa aquosa N/2, e ainda pelo menos duas vezes com 40 cm.^{3} de água. Continuar as lavagens com água até que as águas de lavagem não dêem coloração rósea por adição duma solução de fenolftaleína.

Transvasar a solução de éter para um balão tarado, depois evaporar até volume reduzido. Juntar 6 cm.^{3} de acetona e tirar completamente o dissolvente volátil do balão com a ajuda duma ligeira corrente de ar, estando o balão quási completamente imergido num banho de água fervente, conservando-o oblìquamente e imprimindo movimentos de rotação. Terminar então a secagem na estufa a 100° nas mesmas condições que se indicaram para o método pelo éter de petróleo.

Dissolver o conteúdo em 20 cm.^{3} de álcool a 95 % recentemente fervido e neutralizado, e titular com uma solução de potassa alcoólica N/10 em presença da fenolftaleína.

Se a titulação assim obtida não excede 0,1 cm.^{3}, calcular a proporção de matérias insaponificáveis na matéria gorda dividindo o pêso do resíduo obtido pelo pêso de matéria tomada e multiplicando por 100. Mas se a titulação excede 0,1 cm.^{3} o doseamento deve ser recomeçado de novo.

Observações.— Para cada um dos métodos, certas comissões nacionais aconselham, quando as matérias gordas contêm insaponificáveis voláteis (particularmente para as matérias gordas de extracção), juntar, antes da secagem, na estufa, do insaponificável, um pêso conhecido (cêrca de 2 gr.) dum óleo fixo, afim de impedir a perda de certos insaponificáveis voláteis.

Densidade.

Preâmbulo.— Em virtude das confusões a que se podem prestar os termos «densidade» e «massa específica» segundo os países, e mesmo por vezes num mesmo país, segundo os textos a que se tenha

de recorrer, entenda-se aqui que pela palavra densidade a t° designamos a densidade absoluta, isto é, a massa da unidade de volume, expressa em gramas por centímetro cúbico, à temperatura indicada t. Exprimimos esta grandeza pelo símbolo Dt.

Com uma aproximação de 0,000027, isto é, com uma aproximação que não é atingida nas medidas precisas ordinárias, esta grandeza identifica-se com a densidade em relação à água a 4°: $d\ \frac{t}{4}$.

A determinação exacta da temperatura tem uma importância considerável, visto a densidade dos corpos gordos variar de cêrca de 0,00068 por grau.

As densidades, como os índices de refracção, são feitas na matéria gorda sêca e filtrada e serão dadas a 20° C (e, eventualmente, a 40°, 60°,... para os corpos cujo estado se encontra mal definido a 20°).

As medidas poderão ser feitas a uma temperatura t_1 visinha da temperatura de referência t e corrigidas pela fórmula:

$$Dt = Dt_1 + (t_1 - t) \times 0{,}00068 \qquad \text{se } t_1 > t$$
$$Dt = Dt_1 - (t - t_1) \times 0{,}00068 \qquad \text{se } t_1 < t$$

MÉTODO.— Para a determinação da densidade, quando o picnómetro atingir a temperatura constante do ambiente enche-se até ao bordo superior do tubo capilar. Depois da introdução do termómetro, o picnómetro é pesado, tomando-se nota da temperatura.

A densidade a t° (Dt) é tirada da fórmula seguinte:

$$Dt = \left(\frac{c - a}{b - a}\right) \Delta$$

na qual: *a* é o pêso do picnómetro vasio. *b* o pêso do picnómetro com água a t°. *c* o pêso do picnómetro com o óleo a t°. Δ a densidade da água a t° (dado pelas tabelas).

O valor aproximado de Dt, acima indicado, pode agora ser corrigido em virtude da impulsão do ar por meio da fórmula seguinte:

se (Dt é o valor corrigido e 0,0012 a densidade do ar, temos

$$(Dt) = Dt + 0{,}0012\ (1 - Dt).$$

Para as gorduras sólidas, operar-se-á como segue:

O picnómetro é cheio até 3/4 aproximadamente da sua altura com a gordura, e deixa-se durante uma hora na estufa à temperatura

de fusão da gordura, a fim de escorraçar qualquer vestígio de ar que se encontre aprisionado na amostra. Após arrefecimento, pesa-se o picnómetro com a gordura. Junta-se então água a t° até ao bordo do picnómetro, e deixa-se êste durante uma hora num banho a t°.

Limpa-se cuidadosamente e determina-se o pêso do picnómetro com a gordura e a água.

A densidade da gordura a t° (Dt) resultará da fórmula seguinte:

$$Dt = \left(\frac{c - a}{(b - a) - (d - c)}\right)\Delta$$

na qual: *a* é o pêso do picnómetro vasio. *b* o pêso do picnómetro com água. *c* o pêso do picnómetro com a gordura. *d* o pêso do picnómetro em água e gordura. Δ a densidade da água a t° (dado pelas tabelas).

O valor aproximado Dt pode ser corrigido em virtude da impulsão do ar pela fórmula seguinte:

se (Dt) é o valor corrigido e 0,0012 a densidade do ar, temos

$$(Dt) = Dt + 0{,}0012\ (1 - Dt).$$

Índice de refracção.

PREÂMBULO.— O índice de refracção duma substância, para um comprimento de onda determinado, é a relação dos senos dos ângulos de incidência e de refracção que um raio luminoso dêste comprimento de onda faz ao passar do ar para a substância.

Salvo iudicação particular, o índice de refracção é dado para a radiação D do sódio. A notação n^t diz respeito sempre, a t°, ao índice relativo à risca D. Se a determinação se faz em relação a uma radiação X, a notação é $n^t{}_X$.

Sendo uma característica física, o índice de refracção deve ser determinado na matéria gorda perfeitamente anidra e filtrada.

MÉTODO.— Todos os aparelhos que permitam a medida do índice de refracção poderão ser utilizados. Pelo contrário, a Comissão não retém nenhum aparelho que dê indicações empíricas

A observação faz-se, para os corpos líquidos, à temperatura ambiente (20° C); e para os corpos gordos concretos, a uma temperatura

superior ao ponto de fusão, mas tanto quanto possível visinho da temperatura de referência. (Insiste-se sôbre a necessidade da medida exacta da temperatura).

O corpo gordo deve encher completamente o espaço compreendido entre os dois prismas. A leitura será feita após pelo menos 5 minutos de contacto, desde que a temperatura esteja bem uniformisada.

Admite-se como temperatura de referência:

20° C para os óleos,

40°-60°-80° C ou acima para as gorduras concretas e para as misturas de ácidos gordos.

A observação faz-se por vezes à luz difusa mas encontra-se referida, pelo dispositivo de acromatismo, à luz do sódio. As determinações de grande precisão fazem-se à luz do sódio.

Os valores observados a temperaturas t_1, diferentes da temperatura t escolhida para referência, são calculados para esta temperatura utilisando os factores de correcção:

$F = 0{,}00035$ para os óleos
$F = 0{,}00036$ para as gorduras concretas e ácidos gordos.

Para a temperatura t_1 inferiores à temperatura de referência escolhida t, será:

$$n^t = n^{t_1} - (t - t_1)\ F,$$

para as temperaturas superiores à temperatura de referência, será:

$$n^t = n^{t_1} + (t_1 - t)\ F.$$

Exemplo:

$n = 1{,}46991$ a 17°,5 C, será:
$n^{20} = 1{,}46991 - (20 - 17{,}5) \times 0{,}00035$
$n^{20} = 1{,}46904.$

OBSERVAÇÕES.— As condições essenciais para a obtenção de valores comparáveis são: constância de temperatura, e matérias gordas perfeitamente anidras e isentas de impurezas.

Na interpretação dos resultados, é necessário ter em linha de conta o facto de que a presença de ácidos gordos livres baixa fortemente o índice de refracção.

Preparação dos ácidos gordos insolúveis.

Pesam-se 50 gramas aproximadamente de matéria gorda homogeneisada que se colocam numa cápsula apropriada e de capacidade conveniente (1 litro $^1/_2$). Funde-se a calor brando e aquece-se a 115-118°.

Em seguida, agitando e rapando constantemente com uma espátula metálica, junta-se potassa alcoólica (cerca de $^1/_3$ do pêso da gordura, de potassa caustica, dissolvida na menor porção possível de água e 50 cm.^{3} de álcool a 95°).

Raspa-se e amassa-se constantemente a massa na cápsula mantida sôbre uma chama muito fraca até que o sabão se torne suficientemente sêco de modo a formar fragmentos que já não adiram, por simples pressão, à espátula.

Deita-se então, sôbre o sabão formado, 1.000 cm.^{3} de água fervente, mantém-se a ebulição durante 45 minutos de modo a escorraçar completamente o álcool e a obter uma solução de sabão límpida.

Retira-se do fogo, prefaz-se aproximadamente, com água fria, a que se evaporou e deita-se com precaução na solução de sabão 70 cm.^{3} de ácido sulfúrico a 25° Baumé (ácido a 66° Baumé diluído em 4 volumes de água) — (reparar que nenhum vestígio de sabão não decomposto adira às paredes e aos bordos da cápsula).

Leva-se então à ebulição até que os ácidos gordos libertados sobrenadam em camada límpida. (A operação será conduzida a banho-maria fervente quando se trate de matérias gordas contendo glicerídios do ácido laurico).

Separa-se a água sub-jacente o mais completamente possível, lavam-se os ácidos gordos, uma primeira vez, com 500 cm.^{3} de água destilada fervente (+ 10 % Cl Na) que se separa, depois, uma segunda vez, com outros 500 cm.^{3} de água fervente (+ 10 % Cl Na).

Filtra-se por um filtro molhado e recolhem-se os ácidos gordos numa cápsula. Depois de se separar por decantação a maior parte da água, secam-se os ácidos gordos por meio do sulfato de sódio anidro, depois filtra-se de novo. Deixam-se cristalisar os ácidos gordos durante 24 horas num exsicador (quando a operação tem por fim a determinação do «título»).

OBSERVAÇÕES.— O operação pode não ser quantitativa, mas é essencial observar rigorosamente as proporções de água indicadas

para a libertação dos ácidos e a sua lavagem, em particular para as substâncias tais como a copra, em virtude da solubilidade parcial de certos constituintes na água.

Os ácidos gordos estão assim prontos para a determinação do título, a determinação do pêso molecular médio, ou qualquer outra determinação física ou química.

Se a preparação dos ácidos gordos tem por fim a determinação do pêso molecular médio, verificar-se-á que a última água de lavagem seja neutra à heliantina. Assim deve ser, se as lavagens foram bem feitas e se as separações foram completas.

Determinação do título.

PREÂMBULO.— O «título» é o ponto de solidificação dos ácidos gordos. Pode ser determinado pelo método de Dalican ou pelo de Shukoff. Os boletins de análise deverão indicar o método a que se recorreu.

MÉTODO DE DALICAN.— O aparelho para o título compõe-se de um tubo de ensaio de 2,75 cm. de diâmetro interior, cerca de 12 cm. de comprimento, encaixado numa rôlha chata que o suporta e serve de cobertura a um frasco de boca larga de 10 cm. de diâmetro e de 13 cm. de altura. O tubo ultrapassa a rôlha em 3 cm.

No eixo do tubo de ensaio está suspenso um termómetro de precisão, graduado em $^1/_{10}$ ou $^1/_5$ do grau e marcando até cerca de 70°. Este termómetro fica colocado a 1 cm. do fundo. O reservatório tem 2,5 cm. de comprimento e 0,6 cm. de diâmetro.

MEDIDA.— Para fazer uma medida introduz-se no tubo central do aparelho, a uma altura de cerca de 5,5 cm., uma parte dos ácidos gordos (vêr preparação dos ácidos gordos insolúveis) fundidos a uma temperatura de cerca de 10° acima do título provável, e mergulha-se o termómetro bem no centro da massa que se deixa arrefecer sem agitar.

A coluna de mercúrio baixa ao princípio rapidamente, depois cada vez mais lentamente, e chega um momento em que se pode observar pelo menos 4 vezes com intervalos de 5 a 6 segundos, a coluna sem que o seu nível tenha variado.

A temperatura do recipiente em que se encontra o tubo central deve ser inferior de cerca de 20 a 25° ao valor do título provável.

Neste momento, o observador imprime ràpidamente ao termómetro um movimento de rotação, três vezes à direita e três vezes à esquerda, tendo o cuidado de quebrar bem os cristais que se formaram no tubo, depois coloca novamente o termómetro no centro e observa de novo o mercúrio.

A coluna, depois de ter baixado bruscamente durante a agitação volta a subir, atinge um máximo, para voltar a descer em seguida. É êste máximo, fácil de observar, que constitue «o título».

Recomeça-se a operação até obtenção de valores com uma concordância em que a aproximação seja de 0°,2.

MÉTODO DE SHUKOFF.— Fundem-se a calor brando os ácidos gordos insolúveis, de modo a ultrapassar sòmente 5 a 10° a sua temperatura de fusão, e transvasam-se no aparelho de de Shukoff.

Enche-se quási completamente o recipiente com os ácidos gordos perfeitamente sêcos, fundidos e filtrados. Adapta-se, por meio duma rôlha de cortiça, um termómetro graduado em décimos de grau, de modo que o reservatório se encontre exactamente no meio do recipiente. Desde que a massa turve ligeiramente, agita-se por diversas vezes e deixa-se em repouso. Nota-se a temperatura correspondente ao máximo em que pára durante alguns instantes a coluna de mercúrio. O ponto de solidificação dos ácidos gordos insolúveis representa o título da gordura.

Índice de saponificação.

PREÂMBULO.— Entende-se por índice de saponificação a quantidade de potassa cáustica K O H, expressa em miligramas, necessária para saponificar um grama de corpo gordo.

MÉTODO.— Soluções necessárias:

a) solução N/2 de ácido clorídrico;

b) solução cerca de N/2 de potassa em álcool a 90°. Esta solução é decantada após um repouso num frasco de vidro castanho ou amarelo, munido duma rôlha de cautchú.

Para a determinação do índice pesam-se exactamente num balão de cêrca de 200 cm.^{3}, de vidro difícilmente atacável pelos álcalis, cêrca de 2 gramas de matéria gorda. Adicionam-se 25 cm.^{3}, medidos exactamente, de potassa alcoólica, adapta-se um refrigerante de refluxo e leva-se à ebulição que se mantém duraute uma meia hora agitando de tempos a tempos.

A solução de sabão é titulada a quente com ClH N/2 em presença da ftaleína.

Faz-se um ensaio a branco nas mesmas condições para titular o solúto de K O H.

Sejam C_1 e C_2 o número de cm.^{3} de soluto clorídrico N/2 utilizado no ensaio a branco e no ensaio com a matéria gorda, e p o pêso tomado. O índice de saponificação é dado pela fórmula

$$IS = \frac{(C_1 - C_2) \times 28{,}05}{p}$$

Índice de iodo.

PREÂMBULO.— O índice de iodo dum corpo gordo mede o seu grau de insaturação. Na prática determina-se pela fixação de halogénios e exprime-se convencionalmente em gramas de iodo fixado por 100 gramas de corpo gordo.

Sendo uma característica química, o índice de iodo deve, em todos os casos, ser determinado sôbre o corpo sêco e filtrado.

Os métodos de Wijs, de Hanus e de Hübl, são adotados pela Comissão Internacional. Os dois primeiros são preconisados para as análises industriais e comerciais. O método de Hübl é ainda oficial em certos países fora das transações comerciais. Na relação dos resultados deve mencionar-se, pois, o método utilizado.

Na aplicação dos três métodos, conduzir-se-ão as operações a uma temperatura visinha de 20°C e ao abrigo da luz.

MÉTODOS.— Nos três métodos adoptados deve empregar-se sempre uma quantidade do reagente tal que no fim da operação o excesso de halogénio restante seja pelo menos igual à quantidade de halogénio fixado, o que conduz, para os 25 cm.^{3} de reagente empregado, a tomar pêsos de corpo gordo da ordem de $\frac{32}{IJ}$ (para o método de Hanus aconselha-se tomar pesos da ordem de $\frac{25}{IJ}$) ou seja:

1	gr.	para	um	índice	presumível	de	0 a 30
0,6	»	»	»	»	»	»	30 — 50
0,2	»	»	»	»	»	»	50 — 100
0,3	»	»	»	»	»	»	100 — 150
0,15	»	»	»	»	»	»	150 — 200

a) Método de Wijs. Preparação do reagente.— Dissolvem-se cerca de 9 gr. de tricloreto de iodo (ICl_3) num litro duma mistura de 700 cm.^{3} de ácido acético glacial (pelo menos a 99 %) e de 300 cm.^{3} de tetracloreto de carbono. Determina-se a concentração do halogénio do modo indicado adiante.

Juntam-se em seguida 10 gramas de iodo pulverisado, e agita-se para dissolver, até que o conteúdo em halogénio, determinado do mesmo modo, tenha atingido uma vez e meia o valor da primeira determinação. Convém ultrapassar ligeiramente êste limite, a-fim-de haver a certeza que não resta qualquer vestígio de tricloreto de iodo; êste último torna a solucão instável e pode causar reacções secundárias.

Filtra-se ou decanta-se o líquido claro e pode diluir-se com ácido acético glacial ou com uma mistura de ácido acético e de tetracloreto de carbono, até que 5 cm.^{3} equivalham precisamente a 10 cm.^{3} de tiosulfato $^1/_{10}$ N.

Uma solução bem preparada, guardada ao abrigo da luz e num frasco bem fechado, pode ser utilizada durante anos.

O ácido acético e o tetracloreto de carbono devem ser rigorosamente isentos de substâncias oxidáveis. Controlam-se agitando um ou dois cm.^{3} do ácido ou do tetracloreto com um pouco de ácido sulfúrico concentrado e uma gota duma solução concentrada de bicromato de potássio; não deve formar-se nenhuma coloração verde.

Determinação do halogénio.— Tomam-se, com o auxílio duma pipeta ou duma bureta, 5 cm.^{3} do soluto; juntam-se 5 cm.^{3} dum soluto de iodeto de potássio (cerca de 10 %) e 30 cm.^{3} de água, e titula-se com tiosulfato $N/_{10}$ e com o amido como indicador.

Uma solução de amido que pode ser empregada durante muito tempo sem se alterar, é preparado da seguinte maneira:

Uma mistura de 5 gr. de amido solúvel com 10 mgr. de iodeto de mercúrio e 30 cm.^{3} de água é lançada num litro de água fervente; mantém-se à temperatura de ebulição durante 3 minutos.

Determinação do índice de iodo.— Toma-se uma quantidade de matéria gorda, de tal modo que após a reacção fique por absorver uma quantidade de iodo pelo menos 70 % da quantidade de iodo adicionado.

Introduz-se esta quantidade, pesada exactamente, num frasco de cerca de 300 a 500 cm.^{3}, com rôlha esmerilada, prèviamente lavado e

seco, e dissolve-se em 15 cm.^{3} de tetracloreto de carbono; depois juntam-se, de preferência com o auxílio duma bureta, 20 cm.^{3} muito exactamente medidos do reagente. Fecha-se, agita-se ligeiramente e coloca-se o frasco ao abrigo da luz durante 1 a 2 horas. (Na maior parte dos casos uma hora é suficiente; para os óleos polimerisados ou oxidados são necessárias duas horas). Ao fim dêste tempo, juntam-se 20 cm.^{3} duma solução a 10 % de iodeto de potássio puro (isento de iodo e de iodatos) e cerca de 150 cm.^{3} de água. Agita-se e titula-se com o tiosulfato de sódio $N/_{10}$, e com uma solução de amido como indicador; no fim da titulação é preciso agitar vivamente.

Faz-se um ensaio a branco, ao mesmo tempo que o ensaio definitivo.

Sejam b e a os volumes em cm.^{3} de licôr de tiosulfato $N/_{10}$ gasto no ensaio com o óleo e no ensaio a branco, p o pêso de óleo em experiência; o índice de iodo procurado será:

$$IJ = \frac{a - b}{p} \times 1{,}269.$$

b) Método de Hanus.— 10 gramas de monobrometo de iodo são dissolvidos em 500 cm.^{3} de ácido acético cristalisado, puro, isento de álcool, num frasco com rôlha esmerilada, de preferência amarelo.

Num frasco de cerca de 200 cm.^{3}, de boca larga, rôlha esmerilada, previamente lavado e sêco, introduz-se a porção ensaiada da matéria gorda. Dissolve-se o corpo gordo em 10 cm.^{3} de clorofórmio ou de tetracloreto de carbono e juntam-se-lhe 25 cm.^{3}, medidos exactamente, de licôr de Hanus. Arrolha-se, agita-se, abandona-se uma hora na obscuridade, em seguida juntam-se 20 cm.^{3} dum soluto a 10 % de iodeto de potássio puro, isento de iodo livre e de iodato, cerca de 100 cm.^{3} de água destilada e titula-se o iodo livre com um soluto de tiosulfato $N/_{10}$.

Simultâneamente, efectua-se um ensaio testemunha sem óleo.

Esta titulação e o cálculo do índice de iodo fazem-se como no método de Wijs.

c) Método de Hübl.— Dissolvem-se, duma parte, 25 gramas de iodo, em 500 cm.^{3} de álcool puro a 96°, e de outra parte, 30 gramas de bicloreto de mercúrio na mesma quantidade de álcool (filtra-se, se é necessário, a última solução). Cerca de 24 horas antes de serem

usadas, as duas soluções são misturadas. A mistura não pode ser conservada para ser empregada além de 48 horas.

A porção a ensaiar é introduzida num frasco de 500 a 800 cm.^{3}, de rôlha esmerilada. Dissolve-se o corpo gordo em 10 cm.^{3} de clorofórmio ou de tetracloreto de carbono e juntam-se 25 cm.^{3} de licôr de iodo exactamente medidos. Arrolha-se, agita-se e abandona-se na obscuridade durante 12 a 24 horas, segundo o valor provável do índice; a duração de 24 horas aplica-se aos óleos sicativos. Ao fim dêste tempo juntam-se 20 cm.^{3} duma solução a 30 % de iodeto de potássio puro, isento de iodo livre e de iodatos (no caso de se formar um precipitado de iodeto mercúrico, juntar-se-á de novo iodeto de potássio), 300 cm.^{3} aproximadamente de água destilada e titula-se com o licôr de tiosulfato $N/_{10}$.

Simultâneamente efectua-se em ensaio testemunha sem óleo.

A titulação e os cálculos fazem-se como nos métodos precedentes.

Índice de hidroxilo.

1) DEFINIÇÃO.— O índice de hidroxilo é o pêso em miligramas de potassa cáustica K O H, necessário para saturar o ácido acético que se combina por acetilação com um grama de matéria gorda.

2) REACTIVO UTILISADO.— O anidrido acético e a piridina utilisados devem ser puros e sêcos.

Num balão graduado de 100 cm.^{3} dissolvem-se 25 gramas de anidrido acético na piridina completando o volume com êstê último produto. Mistura-se cuidadosamente por agitação.

O reagente assim preparado deve ser conservado ao abrigo da humidade, do ácido carbónico ou de vapores ácidos.

Uma ligeira coloração, devida à acção da luz, não altera o reagente.

E' no entanto preferível conservá-lo em frascos de vidro amarelo acastanhado.

3) MÉTODO.— Utilisam-se balões de vidro duma capacidade cerca de 150 cm.^{3}, sendo o colo das seguintes dimensões: comprimento 55 mm., diâmetro 20 mm.

Num balão dêstes, pesa-se exactamente uma quantidade de matéria gorda variável segundo o índice de hidroxilo provável e deduzido das tabelas aqui presentes.

Junta-se o volume, muito exactamente medido, do reagente, deduzido da mesma tabela.

Tapa-se o balão com um pequeno funil, que servirá de refrigerante de refluxo.

(Nota — Pode-se também utilizar uma ampola para acetilação adaptada por uma ligação esmerilada a um tubo formando refrigerante de refluxo. Neste caso, o aquecimento poderá ser feito sôbre um banho-maria fervente; a água necessária para a decomposição dos anidridos será adicionada pela parte superior do refrigerante. O mesmo acontece com o álcool que serve para limpar o refrigerante e o colo da ampola).

O balão é então colocado num banho de glicerina aquecido a 95-100°. O balão deve mergulhar sòmente um centímetro no banho. Além disso o seu colo deve ser protegido contra o aquecimento por uma rodela de cartão munida de um orifício circular pelo qual passa o colo.

Ao fim de uma hora, tira-se o balão do banho. Após o arrefecimento junta-se pelo funil um cm.^{3} de água destilada. (A adição de água pode produzir turvação. Torna-se então o líquido homogéneo juntando-se um pouco de piridina). Agita-se. A mistura aquece em virtude da transformação do anidrido em ácido. Com o fim de terminar e de decompor os anidridos gordos e mixtos que se possam ter formado, coloca-se novamente o balão no banho de glicerina durante 10 minutos. Por fim deixa-se arrefecer à temperatura ambiente.

Juntam-se então 5 cm.^{3} de álcool a 95 neutralisado, lavando as paredes do funil e o colo do balão. Titula-se com a ajuda dum licôr alcoólico de potassa $N/_2$ em presença da fenolftaleidfa (ou do azul alcalino 6 B quando o meio está fortemente corado de castanho). Seja b o número de cm.^{3} de licôr $N/_2$ utilizados para a titulação.

Simultâneamente, faz-se em condições idênticas e utilizando o mesmo indicar, mas sem matéria gorda, um ensaio a branco que leve à utilização de a cm.^{3} de licor $N/_2$,

4) Cálculo.— Seja e o pêso em gramas da porção ensaiada de matéria gorda.

Ter-se-á:

$$\text{Índice de hidroxilo} = \frac{28{,}055 \times (a - b)}{e} + \text{índice de ácido.}$$

Observar-se-á que o primeiro têrmo da soma pode ser negativo.

5) Quantidades a usar nos ensaios:

Índice provável	Volume de reagente em cm.^{3}	Porções usadas em gramas
10 — 100	5	2,0
100 — 150	5	1,5
150 — 200	5	1,0
200 — 250	5	0,75
250 — 300	5	0,6
	ou 10	1,2
300 — 350	10	1,0
— 700	15	0,75
— 950	15	0,50
— 1.500	15	0,30
— 2.000	15	0,20

Ácidos oxidados.

1) DEFINIÇÃO.— Por convenção, chamam-se ácidos oxidados às matérias gordas insolúveis no éter de petróleo nas condições seguintes:

2) MÉTODO. — *a)* Saponificação e extracção do insaponificável.

5 gramas de matéria são tratadas como é indicado no método de dosagem do insaponificável pelo óxido de etilo, até ao último esgotamento da solução hidro-alcoólica de sabão pelo óxido de etilo e às duas primeiras lavagens do óxido de etilo.

Levar à ebulição de modo a escorraçar os vestígios de óxido de etilo dissolvido e a totalidade do álcool.

b) Decomposição dos sabões pelo ácido clorídrico.

Deitar o conteúdo da cápsula numa ampola de decantação de 500 cm.^{3}, passando a cápsula por pequenas adições de água para que o volume total do líquido na ampola seja de cerca de 150 cm.^{3}.

Juntar ácido clorídrico $N/_1$ em excesso ligeiro: 51 cm.^{3}.

Agitar durante 2 minutos; assegurar-se que após agitação não fique espuma; caso contrário juntar um pouco de ácido clorídrico.

c) Separação dos ácidos oxidados pelo éter de petróleo 35-50.

Juntar à solução precedente éter de petróleo 35-50: 100 cm.^{3}.

Agitar um minuto abrindo 2 ou 3 vezes a ampola para fazer caír a pressão.

Repouso: uma noite.

Decantar a água ácida.

Filtrar a solução de éter de petróleo por um filtro sem pregas n.º 122 laranja de 90 mm. de diâmetro.

Os ácidos oxidados aderem geralmente às paredes da ampola e aparecem sob a forma de uma massa castanho-avermelhada.

No caso de serem abundantes, tirar o éter de petróleo pela parte superior da ampola para evitar que entupam a torneira.

Lavar duas vezes a ampola com 25 cm.^{3} de cada vez de éter de petróleo que se faz passar pelo filtro.

Lavar com éter de petróleo:

— o tubo de escoamento da ampola e o funil: 10 cm.^{3}.

— o filtro: 10 cm.^{3}

— a haste do funil: 5 cm.^{3}.

Limpar a parte exterior da haste do funil e do tubo de escoamento da ampola.

d) Dissolução dos ácidos oxidados pelo álcool.

Dissolver em álcool quente os ácidos oxidados contidos na ampola:

uma vez: 50 cm.^{3} de álcool quente,

uma vez: 25 cm.^{3} de álcool quente.

Passar sucessivamente cada solução quente pelo filtro.

Depois, lavar o tubo de escoamento da ampola, o filtro e o pé do funil, com 5 cm.^{3} de álcool quente de cada vez. Recolher as soluções alcoólicas num gobelet de electrolise de 350 cm.^{3}.

e) Evaporação do álcool. Pesagem dos ácidos oxidados.

Evaporar o álcool sob um capitel-recoperador. Vigiar a evaporação e concentrar até volume pequeno (alguns cm.^{3}).

Passar o resíduo para um cadinho de porcelana cilíndrico, tarado (altura: 45 mm., diâmetro: 40 mm.) utilisando pequenas porções de óxido de etilo.

Evitam-se assim as dificuldades da evaporação do álcool, visto que êste dissolvente tem tendência a subir pelas paredes do cadinho.

Começar a evaporação ao ar livre e terminar a banho-maria; evapora-se até desaparecimento do cheiro do éter e do alcool, e aparecimento dum cheiro acre.

Colocar o cadinho na estufa a 100º, $^1/_2$ hora.

Pesar.

Continua-se assim até pêso constante com demoras de meia hora na estufa a 100º.

A última pesagem dá um certo pêso, p, que representa o pêso dos ácidos oxidados mais os sais minerais arrastados pelos ácidos oxidados. Para os eliminar, calcina-se e pesa-se.

Seja p' o pêso dos sais minerais.

O pêso dos ácidos oxidados é p-p'.

Calcula-se para 100 gramas de óleo analisado.

Índice dos polibromêtos

1) DEFINIÇÃO. — O índice dos polibromêtos é o pêso dos polibromêtos obtidos pelo método que se segue, sendo êste pêso referido a 100 gramas da matéria gorda submetida à análise.

2) RECOMENDAÇÕES. — 1.º O bromo e o óxido de etilo utilizados devem ser quimicamente puros e sêcos.

2.º A bromação deve ser feita sem que a temperatura a que se faz o ensaio se eleve a mais de 1º a 2º.

3.º A bromação deve ser feita num meio prèviamente saturado de polibromêto. Êste resultado é obtido juntando ao ensaio antes da bromação uma pequena quantidade de polibromêtos.

4.º As lavagens devem ser feitas com o óxido de etilo a 0º contendo em solução 0,06 gramas de polibrometos por 100 cm^3.

5.º A mistura refrigerante deve ser uma mistura de gêlo finamente triturado e de água, afim de que o arrefecimento seja rapidamente assegurado.

3) PREPARAÇÃO DOS ÁCIDOS GÔRDOS. — 5 gramas de óleo são saponificados por 25 cm^3 de potassa alcoólica $N/_1$ por aquecimento à ebulição com chama fraca durante 30 minutos e com refrigerante de refluxo. Ao princípio do aquecimento, ter-se-á cuidado de agitar até ao momento em que o meio parece homogeneo, afim de evitar o sobreaquecimento do óleo.

A solução de sabão é tratada por 50 cm^3 de água e transvasada para uma ampola de decantação utilisando ainda 80 cm^3 de água por diversas vezes para as lavagens. Adicionam-se então 50 cm^3 de óxido de etilo e decompõe-se o sabão por um ligeiro excesso de ácido clorídrico, cêrca de $N/_1$ em presença da heliantina.

Agita-se vigorosamente de maneira a dissolver bem os ácidos gôrdos libertados. Após decantação, separa-se o líquido hidro-alcoólico para uma outra ampola e procede-se a uma segunda extracção com 50 cm^3 de óxido de etilo.

As duas porções de óxido de etilo reunidas na mesma ampola são lavadas 3 vezes por agitação vigorosa, com 50 cm^3 de cada vez de água contendo 10 % de cloreto de sódio.

O óxido de etilo é então deitado num balão graduado de 100 cm^3. Completa-se com óxido de etilo. Adiciona-se a quantidade de sulfato de sódio anidro suficiente para a desidratação. Arrolha-se e agita-se para misturar.

No caso da bromação não se fazer imediatamente, convém substituir o ar contido no colo do balão por CO^2, rolhar novamente o balão e colocar ao abrigo da luz.

4) Bromação — A bromação efectua-se com uma solução de bromo no éter, obtido juntando 4 cm^3 de bromo arrefecido a cêrca de 0^0 em 100 cm^3 de éter sêco mantido à mesma temperatura. A adição do bromo faz-se por pequenas porções ao longo das paredes e agitando. A solução assim obtida é mantida a 0^0 antes e durante a sua utilização.

Tara-se um matraz duma capacidade de cêrca de 80 cm^3 no qual se introduziu prèviamente uma quantidade de polibrometos na visinhança de 0,1 gr., proveniente quer do mesmo óleo quer dum óleo da mesma natureza. Os polibrometos devem ser divididos em pó muito fino. Lançam-se então no matraz 20 cm^3 exactamente medidos da solução eterea de ácidos gordos. Agita-se para pôr em suspensão os polibrometos. Rolha-se o matraz e leva-se ao gêlo fundente durante cêrca de 15 minutos agitando suficientemente para saturar o líquido em polibrometos.

Ao fim dêste tempo, juntam-se 20 cm^3 de solução de bromo por pequenas porções, sobretudo ao princípio, agitando constantemente e mantendo o matraz no gêlo fundente, de maneira que a temperatura do meio não exceda 1 a 2^o.

Quando os 2/3 de éter bromado se juntaram, pode-se juntar o resto mais rapidamente, as últimas porções servem para limpar as paredes do matraz.

Rolha-se o matraz e deixa-se no gêlo fundente durante 3 horas.

Paralelamente, faz-se um ensaio a branco com um matraz semelhante contendo os mesmos potibrometos, no qual se juntam 40 cm^3 de éter depois de ter tarado (compreendendo os polibrometos). O matraz é colocado no gêlo fundente e agitado suficientemente para que o éter se sature de polibrometos.

5) FILTRAÇÃO E LAVAGEM — A filtração é feita por um cadinho de massa de vidro tarado, envolvido em gêlo fundente. Facilita-se a filtração com um vacuo muito fraco que deve ser parado antes do fim de cada lavagem para evitar que a massa dos polibrometos se fenda.

O óxido de etilo utilizado para as lavageus deve ser levado e mantido a 0^0 e deve conter em dissolução 0,06 gr. de polibrometo por 100 cm^3.

As lavagens compreendem:

1.º Lavagem com 20 cm^3 dêste éter.
2.º Lavagem com 20 cm^3 dêste éter.
3.º Lavagem com 10 cm^3 dêste éter.
4.º Lavagem com 10 cm^3 dêste éter.

Depois de cada adição de éter de lavagem que se faz passar pelas paredes interiores do matraz é necessário agitar o matraz enérgicamente para lavar bem os polibrometos que aderem às paredes. Antes de deitar no cadinho deixa-se arrefecer a 0^0.

A operação é feita de maneira idêntica para o matraz do ensaio testemunha.

Quando se opera sôbre óleos dando quantidades pequenas de polibrometos, o volume de cada lavagem pode ser de 10 cm^3 e o seu número de 3.

6) LAVAGEM E PESAGEM — Os cadinhos e os matrazes são levados a uma estufa cuja temperatura se eleva progressivamente até 95-109º. Deixa-se 30 minutos a esta temperatura, depois pesa-se após arrefecimento.

Nota-se o aumento de pêso A do conjunto, cadinho e matraz, que serviu ao ensaio. Nota-se a perda de pêso A′ do conjunto, cadinho e matraz, que serviram ao ensaio testemunha.

$(A + A')$ representa o pêso de polibrometos obtido a partir da porção ensaiada. Êste pêso é referido a 100 gr. da matéria gôrda.

(Os métodos propostos para a análise dos sabões serão indicados no próximo número desta Revista).