



Universidade Federal de Pelotas
Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial
Tecnologia de óleos vegetais e biocombustíveis

Controle de Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais



Profa Giniani Dors

dorsgi@yahoo.com.br

POR QUE CARACTERIZAR?

REAÇÕES QUÍMICAS → Forma de avaliar a qualidade
CONSUMO HUMANO

BRASIL Acesso à informação Participe Serviços Legislação Canais

 **ANVISA**
Agência Nacional de Vigilância Sanitária

English / Português

Buscar

INÍCIO A AGÊNCIA SALA DE IMPRENSA SERVIÇOS ALERTAS E INFORMES REGULAÇÃO EDUCAÇÃO E PESQUISA CIDADÃO PROFSSIONAL DE SAÚDE SETOR REGULADO

TAMANHO DO TEXTO A- A A+ Contraste normal | Alto Contraste

Assuntos de Interesse

  Link encurtado:  

Aditivos Alimentares e Coadjuvantes de Tecnologia

Alimentos Com Alegações de Propriedades Funcionais e ou de Saúde

Alimentos Geneticamente Modificados

Ações Fiscais

Início / Alimentos / Publicação Alimentos voltar

Regulamentos Técnicos por Assunto

Óleos e Gorduras Vegetais

Resolução - RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005

Cromatografia Gasosa

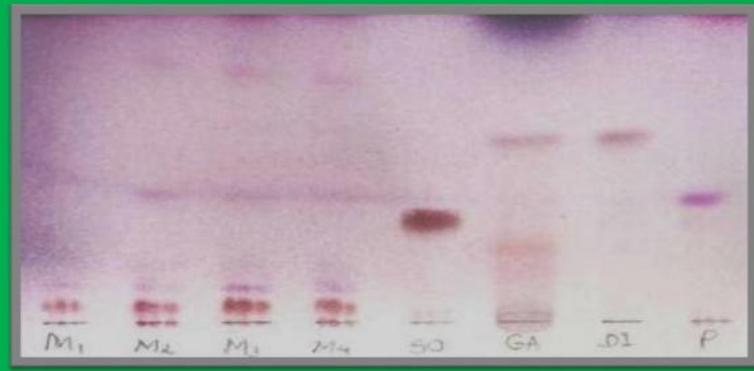
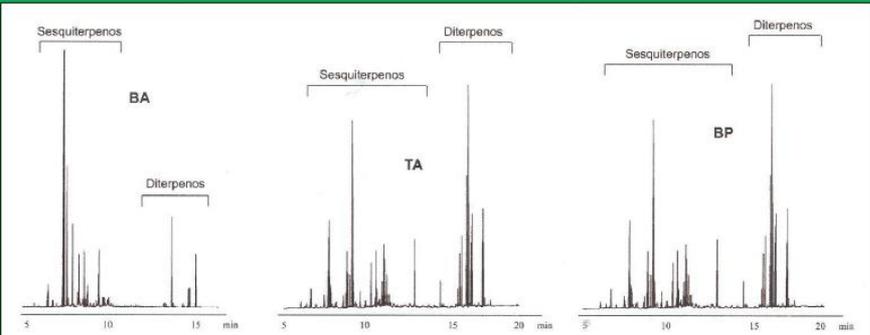


Nº DE ÁTOMOS DE C	ÁCIDO	FÓRMULA	MANTEIGA	ALGODÃO	SOJA	MILHO	SAVELHA	BALEIA	LINHAÇA	COCO	SEBO	TOUCINHO
4	BUTÍRICO	C ₄ H ₇ COOH	4,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	CAPRÓICO	C ₆ H ₁₁ COOH	2,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	CAPRÍLICO	C ₈ H ₁₅ COOH	1,0	-	-	-	-	-	-	8,0	-	-
10	CÁPICO	C ₁₀ H ₁₉ COOH	2,6	-	-	-	-	-	-	7,0	-	-
12	LÁURICO	C ₁₂ H ₂₃ COOH	3,0	-	-	-	-	-	-	48,0	-	-
14	MIRÍSTICO	C ₁₄ H ₂₇ COOH	10,0	0,8	-	-	7,0	8,0	-	17,6	3,0	1,0
14	MIRISTOLEICO	C ₁₄ H ₂₅ COOH	-	-	-	-	-	1,6	-	-	-	0,2
16	PALMÍTICO	C ₁₆ H ₃₁ COOH	26,0	22,8	8,3	7,6	18,0	12,1	8,6	8,8	28,0	28,0
16	PALMITOLEICO	C ₁₆ H ₂₉ COOH	-	-	-	-	17,0	16,0	-	-	-	3,0
18	ESTEÁRICO	C ₁₈ H ₃₅ COOH	11,0	2,2	6,4	3,6	1,0	2,3	4,6	2,0	26,0	13,0
18	OLEICO	C ₁₈ H ₃₃ COOH	28,6	24,7	24,9	48,3	27,0	33,4	20,9	8,0	42,0	48,0
18	LINOLEICO	C ₁₈ H ₃₁ COOH	2,6	48,7	62,7	42,0	-	-	17,4	2,6	2,0	8,0
18	LINOLÊNICO	C ₁₈ H ₂₉ COOH	-	-	7,8	-	-	8,0	60,8	-	-	0,7
20	ARAQUÍDICO	C ₂₀ H ₃₉ COOH	-	-	0,8	0,6	-	-	-	-	-	2,0
20	ARAQUIDÔNICO	C ₂₀ H ₃₇ COOH	-	-	-	-	20,0	8,2	0,1	-	-	-
22	CLUPANADÔNICO	C ₂₂ H ₄₁ COOH	-	-	-	-	12,0	10,6	-	-	-	-
24	LIGNOCÉRICO	C ₂₄ H ₄₇ COOH	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-

Cromatografia Gasosa

CCF – Cromatografia em camada fina

- Perfil padrão do óleo de copaíba



Sistema cromatográfico - Amostras de copaíba: M₁, M₂, M₃, e M₄; Oleo de Soja-S; Gasolina-G; Diesel-D e Cariofileno-C

Umidade

Procedimento para análise do teor de água

- 1 - Pesar no balão de destilação uma quantidade de amostra suficiente para resultar em 2 a 5 ml de água (no caso de manteiga ou margarina 20,0g);
- 2 - Adicionar um volume entre 75 e 100 ml de tolueno no balão e adaptar o receptor Bidwell-Stirling e, a este, o condensador de bolas;
- 3 - Aquecer o balão com manta de aquecimento até que o nível de água no receptor permaneça constante por 30 minutos;
- 4 - Interromper o aquecimento e lavar o condensador, através da parte superior, com 10 ml de tolueno;
- 5 - Ler o volume de água no receptor.

Resultados e discussão

$$\text{Umidade \%} = \frac{V \times 100}{P}$$

onde:

V = volume em ml de água retido no receptor Bidwell-Stirling

P = peso da amostra em gramas

O resultado encontrado deverá ser comparado com o regulamento técnico do produto analisado (margarina, manteiga, creme vegetal, etc.)



Medidor de umidade pelo método da destilação.



Amostra
+
Solvente imiscível

Tolueno (PE= 111 °C)

Tetracloroetileno (PE=121 °C)

Xileno (PE=137 a 140 °C).

↓
Destilação

↓
Condensação

↓
Água + solvente

ÍNDICE DE REFRAÇÃO



Mede o **grau de saturação dos óleos e gorduras** através da relação entre velocidade da luz na substância analisada, através do refratômetro.

- Obtido pela relação entre a velocidade da luz no ar (v) e no material analisado \rightarrow óleo/gordura (v').

$$\eta = \frac{v}{v'}$$

DETERMINAÇÃO: Refratometria.

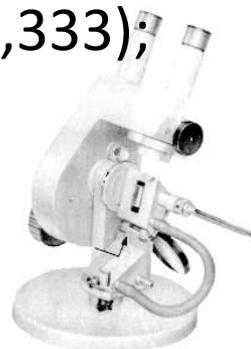
PROCEDIMENTO:

- Calibrar o refratômetro com água destilada ($n_D^{20} = 1,333$);
- Inserir a amostra e executar a leitura.



Refratômetro portátil

Refratômetro de bancada



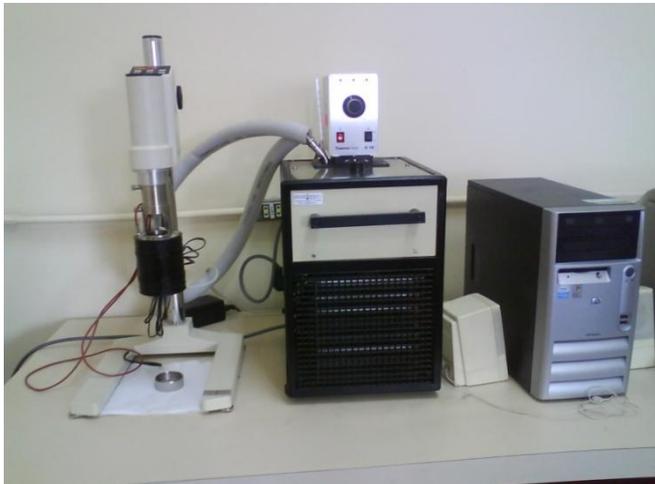
VISCOSIDADE



DEFINIÇÃO: resistência de um fluido ao escoamento quando submetido a uma tensão cisalhante e está diretamente ligadas com as interações intermoleculares presentes.

- Tipos: Dinâmica (μ), em Pa.s ($\text{N}/\text{m}^2.\text{s}$) e Cinemática (ν), em cSt (mm^2/s);
- Medição: viscosímetro.

Fotografia 3: Viscosímetro rotacional VT 550, Haake.



Fotografia 4: Viscosímetro Cannon-Fenske AVS250, Schott.



PROCEDIMENTO



VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Viscosímetro Cannon-Fenske (SCHOTT GERATE, Tipo n° 513 10);

- Tubo capilar n° 300 ($\varnothing = 1,26$ mm);
- Banho termostático a 40°C
- Normas: ASTM 446, ASTM D 2515 e Norma ISO 3105
- Cálculo:

$$v = k.(t - e)$$

Onde:

v – viscosidade cinemática cSt (mm^2/s);

k – constante característica do viscosímetro; $k=0,25$ para o capilar de 300;

t – tempo de escoamento da amostra, em s;

e – correção da energia cinética para o valor de t (Tabela do manual).

DENSIDADE (ρ)

- **PRINCÍPIO:** determinar relação sólido/líquido das gorduras comerciais;
- **Determinação:** por densímetro; picnômetro; dilatômetro.

Fotografia 5: Densímetro digital Kem Kyoto Electronics.



Fotografia 6: Picnômetro de 20mL com óleo de buriti.



PROCEDIMENTO

MÉTODO PICNOMÉTRICO



- Pesar o picnômetro vazio;
- Pesar o picnômetro com a amostra;
- Subtrair a massa do picnômetro com a amostra da massa do picnômetro vazio (massa da amostra);
- Dividir essa massa pelo volume do picnômetro, conforme a Equação.

$$\rho_{\text{ÓLEO}} = \frac{m_{\text{PICNÔMETRO} + \text{ÓLEO}} - m_{\text{PICNÔMETRO VAZIO}}}{V_{\text{PICNÔMETRO}}}$$

Onde:

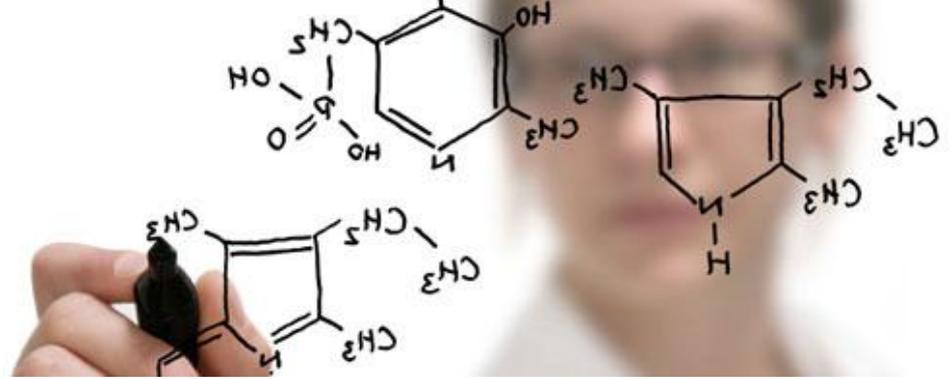
ρ – densidade (g/mL);

m – massa da amostra (g);

V – volume ocupado pela amostra (mL)



ÍNDICE DE ACIDEZ



A aplicação do índice de acidez em óleos e gorduras indica a deterioração pela presença de ácidos graxos livres, provenientes da hidrólise dos triacilgliceróis (CECCHI, 2003), que é acelerada pelo aquecimento ou exposição à luz; ou seja, avalia o estado de conservação do produto (IAL, 2008).

ÍNDICE DE ACIDEZ AOAC



- **DEFINIÇÃO:** massa de NaOH ou KOH, em mg, necessário para neutralizar 1 g de amostra;
- **FINALIDADE:** mede a presença de ácidos graxos livres e está relacionado à qualidade do processo.
- **APLICAÇÃO:** óleos vegetais brutos e refinados e gorduras animais.

PROCEDIMENTO:



- 1- Pesar 1 g de amostra em um erlenmeyer, utilizando balança analítica;
- 2- Adicionar 25 mL da solução éter etílico : álcool etílico (2:1 v/v) e homogeneizar;
- 3- Adicionar 3 gotas de fenolftaleína e titular com NaOH 0,01 N;
- 4- Titular com NaOH 0,01 N, agitando vigorosamente até o aparecimento da primeira coloração rósea permanente por 30 s;
- 5- Anotar o volume gasto na titulação;



CÁLCULO



$$\text{Índice de Acidez (mg de NaOH/g)} = \frac{\text{Vol}_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot fc_{\text{NaOH}} \cdot PM_{\text{NaOH}}}{m_{\text{AMOSTRA}}}$$

Vol – volume de NaOH usado na titulação da amostra, mL;
N – normalidade da solução de NaOH (0,01 N);
fc – fator de correção da solução de NaOH
Peso molecular do NaOH (40 g/mol);
 m_{AMOSTRA} – massa da amostra, g.

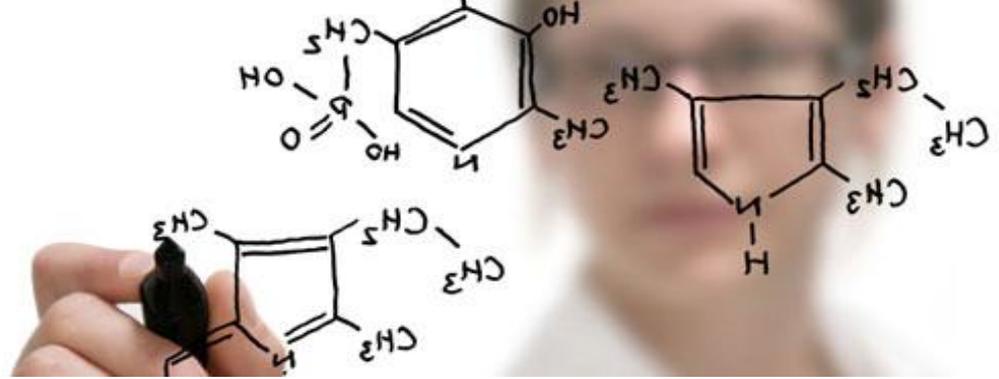
Os ácidos graxos livres são frequentemente expressos em termos do valor ácido ao invés da % de ácidos graxos livres. O valor ácido é definido como o número de mg de KOH ou NaOH necessário para neutralizar 1g de amostra.

Expressar em % de:

Ácido oleico (dividir por 1,99)

Ácido láurico (dividir por 2,81)

Ácido palmítico (dividir por 2,19)



ÍNDICE DE PERÓXIDO

O Índice de Peróxido (I.P.) é um dos métodos mais utilizados para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras, pois os peróxidos são os primeiros compostos formados quando uma gordura deteriora (CECCHI, 2003).

A oxidação está diretamente relacionada com os ácidos graxos insaturados, pois o oxigênio atmosférico reage com as suas duplas ligações. A reação de oxidação produz peróxidos e hidroperóxidos. Estes compostos produzem, por reações paralelas, outros compostos como aldeídos e cetonas que dão o odor e o ranço ao alimento (MORETTO; FETT, 1998).

ÍNDICE DE PERÓXIDO AOAC



- **DEFINIÇÃO:** miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra, que oxidam o iodeto de potássio.
- **FINALIDADE:** devido a sua ação oxidante, os peróxidos, formados no início da rancificação, atuam sobre o iodeto de potássio liberando iodo que será titulado com tiosulfato de sódio, em presença de amido como indicador.
- **APLICAÇÃO:** óleos vegetais brutos e refinados e gordura animais.

PROCEDIMENTO



- Pesar 3 g da amostra em erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada;
- Adicionar 30 mL da solução ácido acético : clorofórmio (3:2 v/v) e misturar com leve agitação;
- Adicionar 0,5mL da solução saturada de KI e deixar em repouso por 1 min;
- Adicionar 30mL de água destilada e 0,5 mL de solução de amido 1%;
- Titular com solução de tiosulfato 0,01 N com agitação constante até a cor azul desaparecer

Amostras de a) azeite de oliva e b) óleo oxidado após dissolução em solução de ácido acético/clorofórmio e com adição do KI

Titulação com tiosulfato de sódio de amostras de a) azeite de oliva e b) óleo oxidado

Titulação do branco



CÁLCULO



$$\text{Índice de Peróxido (mEq Peróxido/1 000g)} = \frac{(A - B) \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot fc_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 1000}{m_{\text{AMOSTRA}}}$$

A – volume de tiosulfato usado na titulação da amostra, mL;

B – volume de tiosulfato usado na titulação do branco, mL;

N – normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

fc – fator de correção da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

m_{AMOSTRA} – massa da amostra, g.

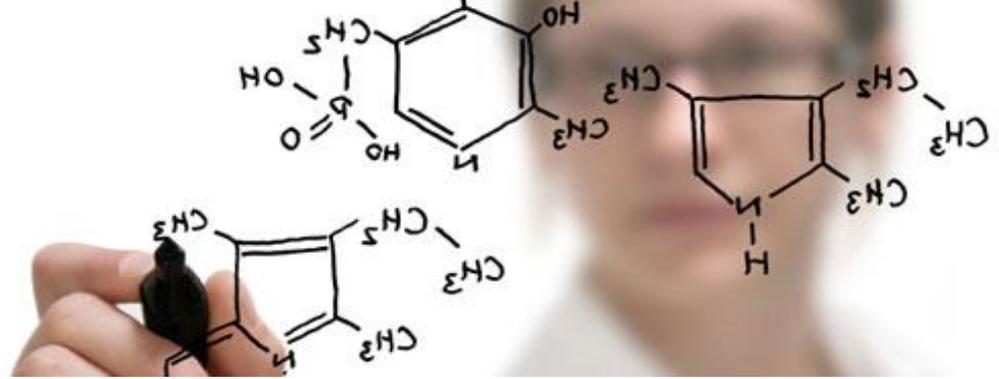
Obs.:

Índice de TBA

Quantifica produtos de oxidação secundária.

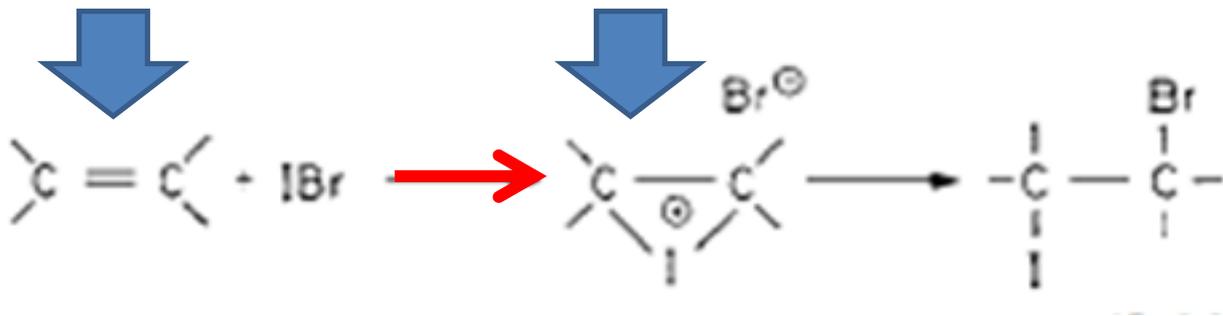
Se baseia na reação do ácido tiobarbitúrico (TBA) com o malonaldeído (produto da fase de terminação)

ÍNDICE DE IODO



O Índice de Iodo é a medida de insaturação de uma gordura, pois cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio (MORETTO; FETT, 1998).

Quanto maior a insaturação dos óleos, conseqüentemente maior será o índice de iodo e maior será também a possibilidade de rancidez por oxidação (CECCHI, 2003).



É expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido).

- Cada dupla ligação de um ácido graxo pode incorporar dois átomos de halogênio.

ÍNDICE DE IODO (AOCS)



• **DEFINIÇÃO:** Medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes

FINALIDADE: quanto maior o grau de insaturação maior será a capacidade de absorção de iodo e, conseqüentemente, maior será o índice de iodo.



Grau de insaturação



Capacidade de absorção de iodo



Índice de iodo

• **IMPORTÂNCIA:** Determinar o teor de ácidos graxos insaturados, medir a susceptibilidade à rancidez oxidativa, controlar o processo de hidrogenação e verificar adulterações em óleos e gorduras.

PROCEDIMENTO



- Pesar 0,25 g da amostra em erlenmeyer de 500 mL;
- Adicionar 10 mL de tetracloreto de carbono e agitar até total diluição;
- Adicionar 25 mL da solução de Wijs (iodo e cloro) e estocar o frasco ao abrigo da luz por 30 min.
- Após adicionar 10 mL da solução de KI 15% e 100 mL de água destilada.
- Titular com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até o aparecimento de uma coloração levemente amarela
- Adicionar 1 a 2 mL de solução de amido, mudando a coloração para azul intenso;
- Continuar a titulação com tiosulfato de sódio 0,1 N até que a coloração azul desapareça.

CÁLCULO



$$\text{Índice de Iodo (g I}_2\text{/100g)} = \frac{(B - A) \cdot N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \text{PM}_{\text{KI}}}{m_{\text{amostra}}}$$

B - Volume utilizado na titulação do branco (mL);

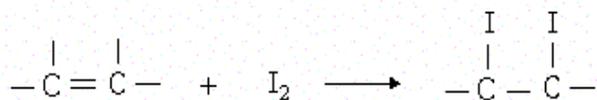
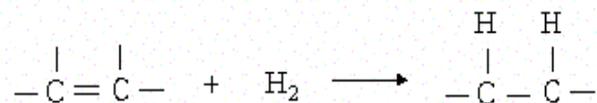
A - Volume utilizado na titulação da amostra (mL);

$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - normalidade do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

$f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ - Fator de correção do tiosulfato de sódio.

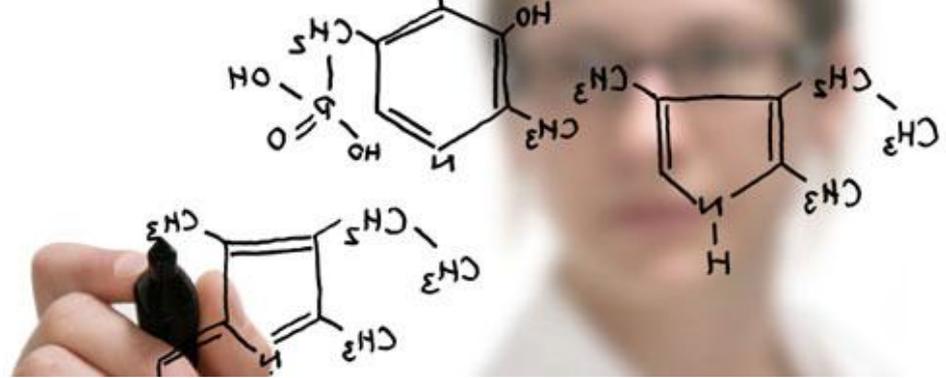
PM_{KI} - Peso molecular do iodeto de potássio (12,69);

m_{AMOSTRA} - Massa da amostra, em gramas;

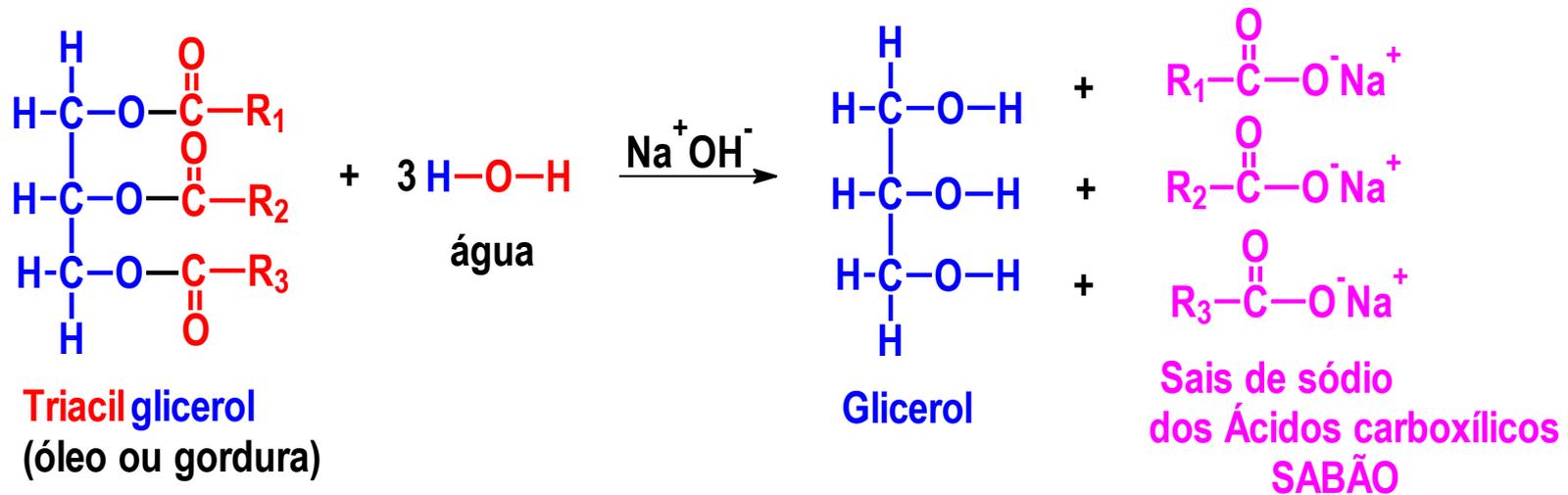


O iodo ligado ao ácido graxo é incapaz de reagir com o amido, indicador de presença de iodo livre em solução.

ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO



Mecanismo:





LIPÍDIOS SAPONIFICÁVEIS

–Todos derivados de triacilgliceróis (todas as gorduras e óleos).

LIPÍDIOS NÃO SAPONIFICÁVEIS

- Esteróides e derivados;
- Terpenos;
- Alcanos de cadeia longa (óleo mineral);
- Prostaglandinas;
- Poliacetilenos.



ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO



DEFINIÇÃO: Número de mg de NaOH ou KOH necessário para saponificar 1 g da amostra de gordura.

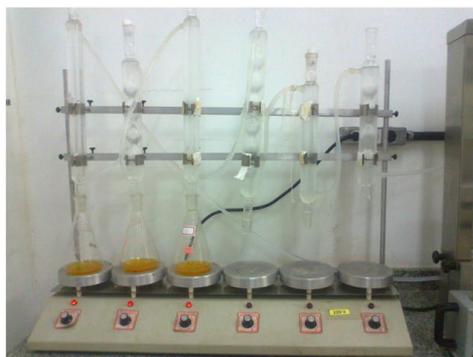
FINALIDADE: indica a quantidade relativa de ácidos graxos de alto e baixo peso molecular. Os ésteres de ácidos graxos de baixo peso molecular requerem mais álcali para a saponificação, portanto o índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis.

APLICAÇÃO: verificação do peso molecular médio da gordura; adulteração por outros óleos com índices de saponificação bem diferentes, como óleo de coco (I.S.=255), óleo de palma ou dendê (I.S.=247) e manteiga (I.S.=255), que contêm alto teor de ácidos graxos com baixo peso molecular.

PROCEDIMENTO



- 1 – Pesar 1,2 a 2,2 g da amostra em erlenmeyer e adicionar 25 mL de solução alcoólica de KOH.
- 2 – Preparar o “branco”: em um erlenmeyer adicionar 25mL da solução alcoólica de KOH.
- 3 - Colocar os erlenmeyers em condensador de refluxo por 1 h.
- 4 - Após resfriamento, adicionar fenolftaleína e titular as amostras e o branco com HCl 0,5 N até a cor rosada desaparecer.



CÁLCULO



$$\text{Índice de Saponificação (mg KOH/g)} = \frac{(B - A) \cdot N_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}} \cdot \text{PM}_{\text{KOH}}}{m_{\text{AMOSTRA}}}$$

Onde:

B – volume de HCl gasto na titulação do branco, mL;

A – volume de HCl gasto na titulação da amostra, mL;

N_{HCl} – normalidade da solução do ácido clorídrico;

f_{HCl} – Fator de correção do HCl;

PM_{KOH} – Peso molecular do KOH (56,1);

m_{AMOSTRA} – massa da amostra, em g;

CONCLUSÃO

De um modo geral, foram abordadas algumas análises físico-químicas feitas para óleos vegetais a fim de se conhecer as suas propriedades e o seu estado de conservação, bem como algumas reações químicas que corriqueiramente ocorrem com essas matérias primas.