

AULA PRÁTICA – GRADUAÇÃO

CARACTERIZAÇÃO E QUALIDADE DE ÓLEOS E GORDURAS

Material insaponificável – Método Ca 6b-53 (AOCS, 2003)

1. Fundamentos e escopo de aplicação

O termo matéria insaponificável inclui toda substância freqüentemente encontrada dissolvida em óleos e gorduras que não podem ser saponificadas pelo tratamento usual, porém são solúveis em alguns solventes. Em óleos, ocorrem normalmente numa faixa de 0,1 – 1,0 %. Incluem-se nesse grupo os esteróis, pigmentos, tocoferóis, hidrocarbonetos e álcoois alifáticos. Após a saponificação da amostra, o material insaponificável é separado numa extração líquido-líquido e determinado gravimetricamente.

2. Procedimento

1. Pesar de 2 – 2,5g \pm 0,1 de óleo;
2. Adicionar 25 mL de etanol com proveta;
3. Adicionar 1,5 mL da solução aquosa de KOH a 50% com pipeta;
4. Aquecer sob refluxo até total saponificação da amostra (por volta de 30 minutos);
5. Transferir o conteúdo do balão para funil de separação (funil 1 – 1ª extração);
6. Adicionar parte dos 50 mL de água destilada ao balão para auxiliar a transferência de todo material ao funil; Adicionar o restante da água ao funil;
7. Adicionar 50 mL de éter etílico ao funil;
8. Fechar o funil e agitar vigorosamente;
9. Esperar a separação de fases;
10. Abrir a tampa superior do funil, abrir o registro e transferir a fase inferior (fase aquosa ainda contendo insaponificáveis) para o funil 2,

11. Efetuar mais 2 extrações com 50 mL de éter etílico cada, sempre agitando vigorosamente o funil e aguardando a separação das fases;
12. Juntar os extratos etéreos no funil 1, que 1 ficará com as 3 fases etéreas resultantes das extrações com éter etílico;
13. Lavar com 20 mL de água destilada quantas vezes forem necessárias até que a água de lavagem esteja neutra à fenolftaleína;
14. Transferir a fase etérea para balão de destilação tarado e evaporar o solvente em evaporador rotativo. A seguir o balão deverá ser seco em estufa até peso constante.

Cálculo:

O teor de material insaponificável é determinado gravimetricamente.

$$\frac{A - B}{p} \times 100 = \text{teor de insaponificáveis}$$

Onde:

A = peso do balão contendo resíduo

B = peso do balão vazio

p = peso da amostra de óleo

Índice de Peróxido - Método Cd 8-53 (AOCS, 2003)

1. Fundamentos e escopo de aplicação

Esse método determina todas as substâncias em termos de milliequivalentes de peróxido por 1000 g por amostra. As substâncias são geralmente peróxidos ou outros produtos similares, resultantes da oxidação lipídica. Aplica-se em toda gordura ou óleo, incluindo margarina. Esse método é altamente empírico e algumas variações no procedimento podem acarretar resultados errados. Este método perde a sensibilidade com valores de peróxido maiores ou iguais a 70.

2. Procedimento

1. Pesar amostra conforme a Tabela 1 em frasco para determinação iodométrica (frasco erlenmeyer com gola) e adicionar 50 mL da solução de ácido acético-isoctano 3:2 para dissolver a amostra.
2. Adicionar 0,5 mL da solução de iodeto de potássio saturado;
3. Aguardar 1 minuto, exatamente
4. Adicionar imediatamente 30mL de água destilada e 0,5 mL de goma de amido a 1%;
5. Titular com tiosulfato de sódio 0,1M com constante e vigorosa agitação, especialmente perto do ponto final. Continuar a titulação até a cor azul desaparecer e permanecer o branco;
6. Conduzir uma determinação em branco

Cálculo

O índice de peróxido é calculado segundo a equação:

$$IP \text{ (meq/Kg)} = \frac{N \times (A - B) \times 1000}{\text{massa da amostra (g)}}$$

Em que: A – mL de tiosulfato gasto para titular a amostra;

B – mL de tiosulfato gasto para titular o branco

Tabela 1: Correlação entre o peso da amostra e o valor de índice de peróxido esperado.

<i>Índice de peróxido esperado</i>	<i>Peso da amostra (g)</i>	<i>Varição do peso (g)</i>
0 – 12	5 – 2	0,01
12 – 20	2 – 1,2	0,01
20 – 30	1,2 – 0,8	0,01
30 – 50	0,8 – 0,5	0,001
50 – 90	0,5 – 0,3	0,001

Índice de Acidez – Método Ca 5a-40 (AOCS, 2003)

1. Fundamentos e escopo de aplicação

Esse método determina os ácidos graxos livres que existem na amostra. Aplica-se a todo óleo bruto e refinado, além de gorduras de animais. Os ácidos graxos livres são freqüentemente expressos em termos de % de ácido graxo livre. O índice de acidez é definido como o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar 1g da amostra. Dependendo de vários fatores, como o estado de conservação do grão do qual foi extraído, processo de extração, presença de enzimas hidrolíticas etc., um óleo pode apresentar maior ou menor teor de ácidos graxos livres, isto é, ácidos graxos não esterificados à glicerina.

2. Procedimento

1. Usar a Tabela 4 para determinar o peso da amostra. Pesquisar a amostra em erlenmeyer;
2. Adicionar a quantidade específica de álcool neutralizado e 2mL de indicador fenolftaleína;
3. Aquecer em manta aquecedora até 65°C;
4. Titular com hidróxido de sódio, agitando vigorosamente até aparecer a primeira coloração rosa. A cor deverá permanecer rosa por 30 segundos.

Cálculo:

O índice de acidez ou o teor de ácidos graxos livres (AGL) são calculados segundo as equações:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{\text{mL gastos} \times 56,1 \times F}{\text{massa da amostra}}$$

$$\text{AGL em ácido oléico (\%)} = \frac{\text{mL gastos} \times 28,2 \times F}{\text{massa da amostra}}$$

$$\text{AGL em ácido láurico (\%)} = \frac{\text{mL gastos} \times 20 \times F}{\text{massa da amostra}}$$

massa da amostra

$$\text{AGL em ácido palmítico (\%)} = \frac{\text{mL gastos} \times 25,6 \times F}{\text{massa da amostra}}$$

massa da amostra

Em que: F – fator de correção (normalidade apurada na padronização).

Tabela 2: Correlação entre o peso da amostra, mL de álcool neutralizado e o valor de índice de acidez esperado.

<i>Ácidos graxos livres (%)</i>	<i>Peso da amostra (g)</i>	<i>Álcool neutralizado (mL)</i>
0 – 0,2	56,4 ± 0,2	50
0,2 – 1	28,2 ± 0,2	50
1 – 30	7,05 + 0,05	75
30 – 50	7,05 + 0,05	100
50 – 100	3,525 + 0,001	100

Absortividade específica no UV – 232 e 270 nm – Método Ch 5-91 (AOCS, 2003)

1. Fundamentos e escopo de aplicação

A análise espectrofotométrica no ultravioleta pode prover informações sobre a qualidade do óleo, seu estado de preservação e mudanças durante o processamento. O grau de oxidação do óleo é medido por meio da absorção em 232 e 268 nm por compostos presentes no óleo decorrentes da deterioração oxidativa. Em 232 nm absorvem predominantemente os dienos conjugados e em 268, trienos conjugados e compostos de aroma como aldeídos e cetonas. O método consiste na medida espectrofotométrica da absorbância entre 220 e 320 nm (varredura)

ou pontualmente em 232 e 268 nm, de uma solução da amostra diluída num solvente opticamente neutro.

2. Materiais necessários

2.1. Reagentes

- Isoctano puro (2,2,4 – trimetil pentano), próprio para análise espectrofotométrica, com mais de 60% de transmitância a 220 nm e 95% a 250nm quando comparada à água destilada.

2.2. Materiais

- Espectrofotômetro UV/Visível
- Balões volumétricos de 25, 50 ou 100 mL
- Cubetas de quartzo com passo óptico de 1 cm

3. Procedimento

1. Pesar aproximadamente 0,05g de amostra em balão volumétrico de 25 mL e completar o volume com solvente, obtendo uma solução perfeitamente limpa;
2. Encher a cubeta com a solução obtida e medir a absorbância em 232 e em 268 nm, usando o mesmo solvente como referência;
3. Os valores obtidos na absorbância deverão estar entre 0,2 e 0,8, caso os valores ao estejam adequados deverá ser reparada a solução usando uma maior concentração ou uma solução mais diluída.

Cálculo

A absorvidade, ou absorbância específica, é calculada através da fórmula:

$$E^{1\%}_{1\text{cm}} = \frac{A}{C}$$

Em que:

A – absorbância no comprimento de onda

C – concentração da solução de amostra, em g/100 mL

Estabilidade oxidativa pelo método Rancimat – método Cd12b-92 (AOCS, 2003)

1. Fundamentos e escopo de aplicação

Todos os óleos e gorduras possuem uma resistência à oxidação, que é lenta até que essa resistência seja superada, ponto em que há aumento da taxa de oxidação tornando-se muito rápida. O período de tempo anterior a essa aceleração é a medida da resistência de um óleo à oxidação e é comumente referida como “período de indução”. O Rancimat é um aparelho desenvolvido para a determinação automatizada do período de indução. Esse método é baseado na oxidação forçada, em que uma corrente de ar é bombeada sobre a amostra de óleo, que está simultaneamente submetida a alta temperatura. O ar efluente da amostra é então borbulhado através de um frasco contendo água deionizada. Esse ar contém compostos voláteis, que são formados durante a oxidação das amostras de óleo. Muitos desses compostos são ácidos de baixo peso molecular, que mudam a condutividade da água, a qual é medida continuamente. O ponto final baseado no tempo pode ser determinado por um computador que calcula o máximo da segunda derivativa em relação ao tempo, ou por um algoritmo da inclinação. Este método é geralmente aplicável a todos os óleos e gorduras.

2. Procedimento experimental

1. Ligar o aparelho para adequá-lo às condições de oxidação acelerada.
2. Medir 50 mL de água MiliQ em frascos próprios para o Rancimat e anexe a célula de condutividade..
3. Pesar cuidadosamente a amostra de óleo (5,0 g) em tubos de ensaio próprios para o Rancimat, evitando respingos ao longo do tubo.
4. Montar o aparelho segundo o esquema abaixo (Figura 1):

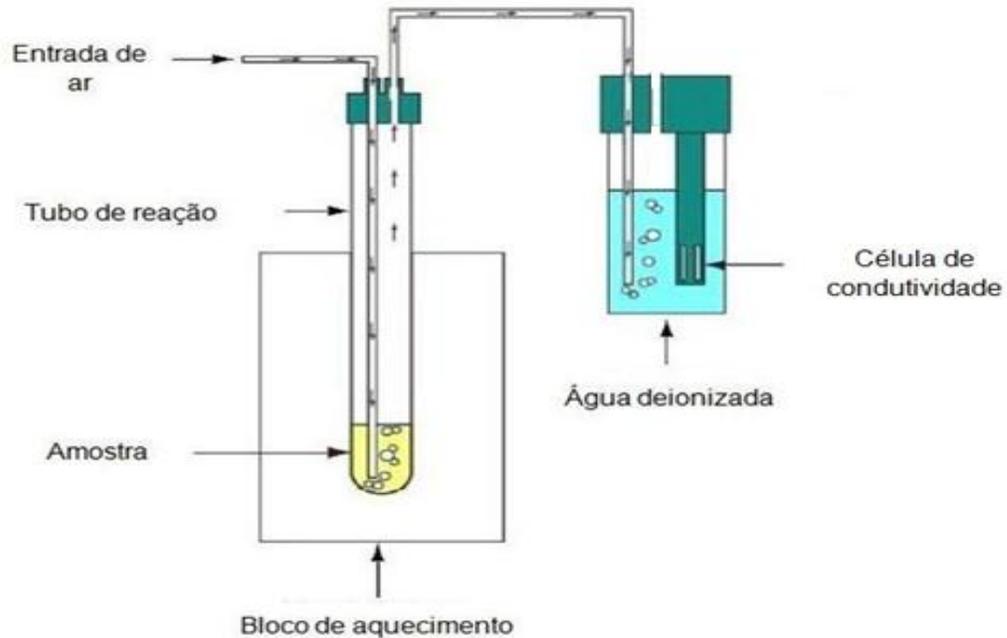


Figura 1 – Esquema de funcionamento do Rancimat

- Um computador deve ser usado para monitorar a condutividade de cada célula e determinar o período de indução através do gráfico condutividade vs. tempo (Figura 2).

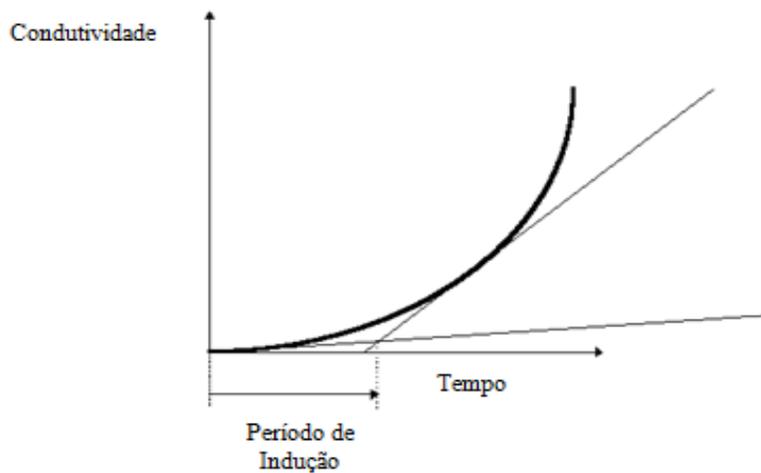


Figura 2 – Exemplo de gráfico condutividade x tempo em Rancimat

Referências

AOCS Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 5.ed. AOCS: Champaign, 2003.