

# Análises de Óleos e Gorduras



LZT0580/5862 -Análise e Composição de Alimentos  
Profa. Dra. Carla Maris Machado Bittar  
**VINICIUS RICARDO CAMBITO DE PAULA**



# VALOR NUTRICIONAL



- ▶ O aproveitamento de lipídeos pelos animais:
  - ▶ Perfil de AG - proporção saturado:insaturado,
  - ▶ Comprimento da cadeia carbônica dos AG,
  - ▶ Qualidade da fonte.

# VALOR NUTRICIONAL

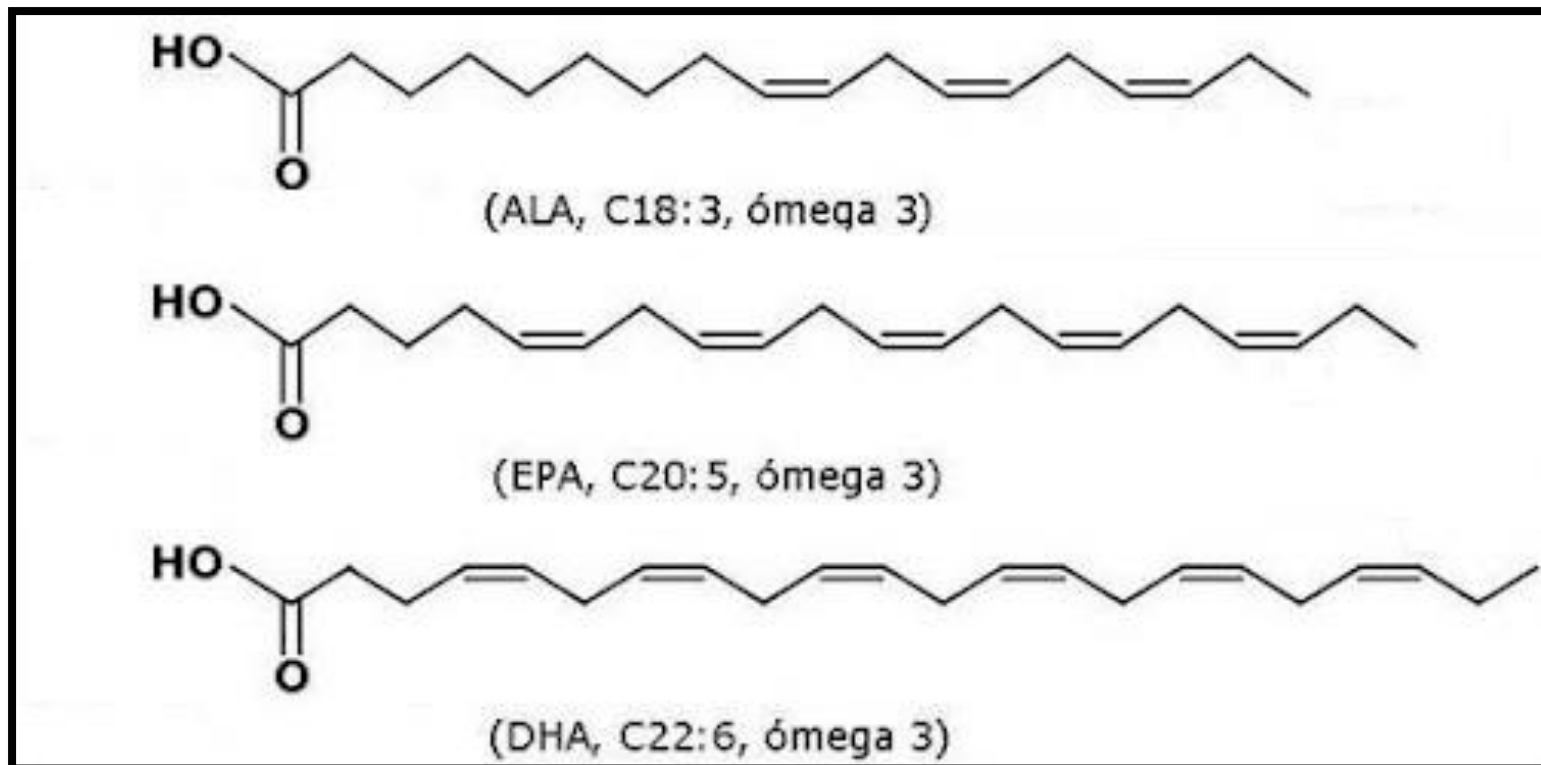


Óleos	Mono Insaturados	Poli Insaturados	Saturados
Canola	61	33	6
Soja	24	58	18
Milho	25	62	13
Girassol	24	59	17
Algodão	20	51	29
Dendê	37	15	18
Oliva	74	8	48

(Corsini et al., 2008; Almeida, 2009; Grootveld et al., 2019)

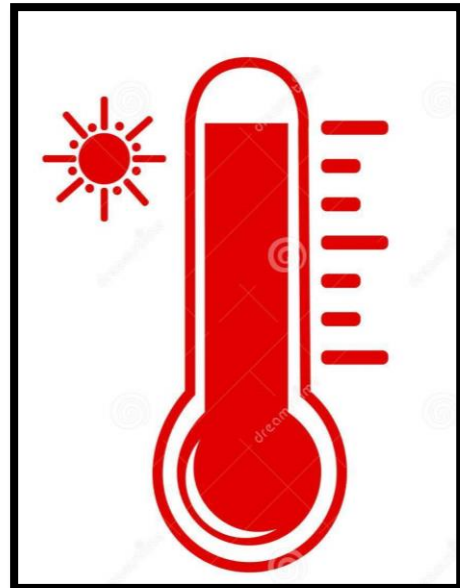
# VALOR NUTRICIONAL

- ▶ O aproveitamento de lipídeos pelos animais:
  - ▶ Perfil de AG - proporção saturado:insaturado,
  - ▶ Comprimento da cadeia carbônica dos AG,
  - ▶ Qualidade da fonte.



# VALOR NUTRICIONAL

- ▶ O aproveitamento de lipídeos pelos animais:
  - ▶ Perfil de AG - proporção saturado:insaturado,
  - ▶ Comprimento da cadeia carbônica dos AG,
  - ▶ **Qualidade da fonte.**

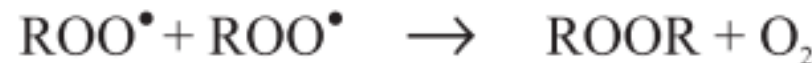
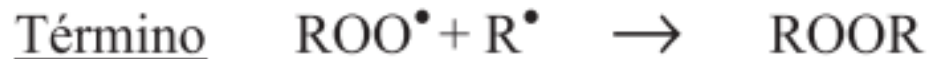
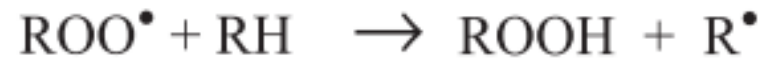
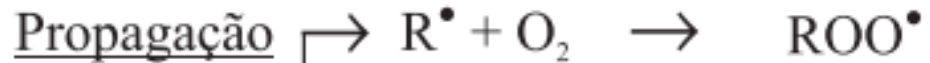


# OXIDAÇÃO LIPÍDICA



- ▶ **Reações hidrolíticas** = catalisadas pelas enzimas lipase ou pela ação de calor e umidade, com formação de AGL;
- ▶ **Oxidação enzimática** = ação das enzimas lipoxigenases que atuam sobre os AG poliinsaturados, catalisando a adição de oxigênio à cadeia hidrocarbonada poliinsaturada, gerando peróxidos e hidroperóxidos;
- ▶ **Fotoxidação** = promovido pela radiação UV em presença de fotossensibilizadores (clorofila, mioglobina, riboflavina, etc) que absorvem a energia luminosa de comprimento de onda na faixa do visível e a transferem para  $O_2$ , transformando em  $O_2$  reativo, gerando aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos;
- ▶ **Autoxidação** = reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados que ocorre em três etapas.

# OXIDAÇÃO LIPÍDICA



} Produtos Estáveis

onde: RH - Ácido graxo insaturado;  $R^\bullet$  - Radical livre;  
 $ROO^\bullet$  - Radical peróxido e ROOH - Hidroperóxido

# AVALIAÇÕES



- ▶ Análise sensorial,
  - ▶ Análises dos substratos da oxidação:
    - ▶ Teste de Sylvester,
    - ▶ Ensaio c/ bomba de O<sub>2</sub>,
    - ▶ Oxigrafia c/ sistema palargráfico,
    - ▶ Pesagem,
    - ▶ Cromatografia,
    - ▶ AG residuais não oxidados,
  - ▶ Análises dos produtos 1<sup>os</sup> da oxidação:
    - ▶ Peróxidos (6 métodos: a frio, a quente, O<sub>2</sub> ativo, Schaal...)
  - ▶ Análises dos produtos 2<sup>os</sup> da oxidação:
    - ▶ Compostos aldeídos e cetonas (TBA, Teste de Kreiss, IpA, Índice de carbonílico)
    - ▶ Ácidos oxidados
    - ▶ Compostos voláteis
- etc...



# AVALIAÇÕES



- ▶ Análise sensorial,
  - ▶ Análises dos substratos da oxidação:
    - ▶ Teste de Sylvester,
    - ▶ Ensaio c/ bomba de O<sub>2</sub>,
    - ▶ Oxigrafia c/ sistema palargráfico,
    - ▶ Pesagem,
    - ▶ Cromatografia,
    - ▶ AG residuais não oxidados,
  - ▶ Análises dos produtos 1<sup>os</sup> da oxidação:
    - ▶ **Peróxidos** (6 métodos: **a frio**, **a quente**, O<sub>2</sub> ativo, Schaal...)
  - ▶ Análises dos produtos 2<sup>os</sup> da oxidação:
    - ▶ **Compostos aldeídos** e cetonas (**TBA**, **Teste de Kreiss**, IpA, Índice de carbonílico)
    - ▶ Ácidos oxidados
    - ▶ Compostos voláteis
- etc...

# UMIDADE E VOLÁTEIS POR ESTUFA

- ▶ Corresponde à perda em peso sofrida pela amostra quando aquecida em condições nas quais a água e outras substâncias são removidas;
- ▶ **REFERÊNCIAS NORMATIVAS:** IN nº 68, Métodos analíticos oficiais físico-químico, de 12/dez/2008, Método 9.0 - MAPA.
- ▶ **REAGENTE E MATERIAL:**
  - ▶ Peso filtro/placa de vidro/cápsula de alumínio > 5 cm de diâmetro;
  - ▶ Dessecador com Cloreto de  $\text{Ca}^{2+}$  ou sílica-gel;



# UMIDADE E VOLÁTEIS POR ESTUFA



## ▶ EQUIPAMENTOS:

- ▶ Balança analítica (resolução 0,0001);
- ▶ Estufa de secagem com circulação de ar, até 150°C;

## ▶ PROCEDIMENTOS:

- ▶ Secar recipiente limpo em estufa (1 hora) e resfriar em dessecador,
- ▶ Pesa o recipiente vazio, anote, tare a balança e pese a amostra,
- ▶ Manter em estufa até peso constante conforme segue:

Matriz	Temperatura	Massa da amostra	Tempo mínimo de estufa
Óleos	130°C ± 5°C	5,0 ± 0,5 g	30 min.

# UMIDADE E VOLÁTEIS POR ESTUFA



## ▶ PROCEDIMENTOS:

- ▶ Retire o recipiente da estufa (dessecador) e pese-o após estabilizado,

## ▶ CÁLCULO:

$$\text{UMIDADE (g/kg)} = \frac{\text{Massa A} - \text{Massa B}}{\text{Massa da amostra}} \times 1000$$

## ▶ ONDE:

- ▶ Massa A = Recipiente + amostra ANTES DA SECAGEM,
- ▶ Massa B = Recipiente + amostra DEPOIS DA SECAGEM.

## BLIBLIOGRAFIA:

- Instituto Adolfo Lutz - Normas analíticas do IAL - Métodos químicos e físicos para análises de alimentos, 4ed. Bsb - Editora MS, 2005. pag.98
- American Oil Chemist Society. Official methods and recommended practices of the AOCS, 6ed. Method Ca2c-25, 2013.

# ÍNDICE DE ACIDEZ



- ▶ **ÍNDICE DE ACIDEZ I** - Acidez alcoólica;
  - ▶ **ÍNDICE DE ACIDEZ II** - Óleos e gorduras;
  - ▶ **ÍNDICE DE ACIDEZ III** - Melaço de cana;
- 
- ▶ **Determinação de AGL.**

# ÍNDICE DE ACIDEZ II - ÓLEOS E GORDURAS



- ▶ **ESCOPO:** Óleos brutos e refinados, vegetais e animais e gorduras animais;
- ▶ **REFERÊNCIAS NORMATIVAS:** Portaria nº 108 (04/set/1991) MAPA - Métodos analíticos para controle de alimentos para uso animal.
- ▶ **REAGENTE E MATERIAL:**
  - ▶ Álcool etílico absoluto ( $C_2H_5OH$ )
  - ▶ Fenolftaleína ( $C_{20}H_{14}O_4$ )
  - ▶ Biftalato de potássio ( $C_8H_5KO_2$ )
  - ▶ Hidróxido de Sódio (NaOH),
  - ▶ Éter etílico ( $C_4H_{10}O$ ),
  - ▶ Solução reagente éter-álcool (2:1);
- ▶ Béquer/Erlenmeyer (250mL) - Balão volumétrico (100mL e 1L)

# ÍNDICE DE ACIDEZ II - ÓLEOS E GORDURAS



## ▶ EQUIPAMENTOS:

- ▶ Balança analítica ou semi-analítica (resolução 0,01);
- ▶ Estufa de secagem de 105°C (precisão de 5°C);
- ▶ Banho-maria (60°C);



## ▶ PROCEDIMENTOS:

- ▶ 1º) Padronização = Molaridade real da solução de Hidróxido de Sódio;
- ▶ Pesar 5,0 g  $\pm$  0,5 g / amostras de coloração escuras 1,0 g;
- ▶ ...



## BLIBLIOGRAFIA:

- Instituto Adolfo Lutz - Normas analíticas do IAL - Métodos químicos e físicos para análises de alimentos, 4ed. Bsb - Editora MS, 2005.
- American Oil Chemist Society. Official methods and recommended practices of the AOCS, 6ed. Method Ca2c-25, 2013.
- Mehlenbacher, V.C. The analysis of fat and oils. Champaign: Garrard Press, 1960. Stability, c.4, p.188,235.
- Baccan, N. et al. Química analítica quantitativa elementar. São Paulo: Edgard Blucher, 2001. Práticas de laboratório, c.8, p.591-592

# ÍNDICE DE ACIDEZ II - ÓLEOS E GORDURAS



$$\text{ACIDEZ EM ÁC. OLÉICO \% (m/m)} = \frac{VA - VB \times Mr \times 282,5 \times 100}{m \times 1000}$$

## ► ONDE:

- VA = volume de sol. de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na tit. da amostra,
- VB = volume de sol. de hidróxido de sódio 0,1 mol/L gasto na tit. da prova em branco,
- Mr = Molaridade real da solução de hidróxido de sódio 0,1 mol/L,
- m = Massa da amostra (g),
- 282,5 = massa molar do ácido oléico,
- 100 = porcentagem,
- 1000 = mL para L

$$\text{ÍNDICE DE ACIDEZ (mg de KOH/g)} = \text{Acidez em ác. oléico (\%)} \times 1,99$$



# TESTE DE RANCIDEZ - REAÇÃO DE KREISS



▶ **ESCOPO:** Carnes, óleos e gorduras (ocorrência de oxidação);

▶ **REFERÊNCIAS NORMATIVAS:** Não aplicável;

▶ **REAGENTE E MATERIAL:**

▶ Ácido clorídrico (HCl),

▶ Éter de petróleo,

▶ Éter etílico (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O),

▶ Floroglucina (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O)

▶ Permanganato de potássio (KMnO<sub>6</sub>),

▶ Solução floroglucina (m/v);

▶ Béquer (2 L) - Balão volumétrico (100mL) - Cadinho de Gooch - Proveta (25 - 50 mL) com tampa ou tubo de ensaio (20mL com tampa)

Epoxialdeídos e acetais



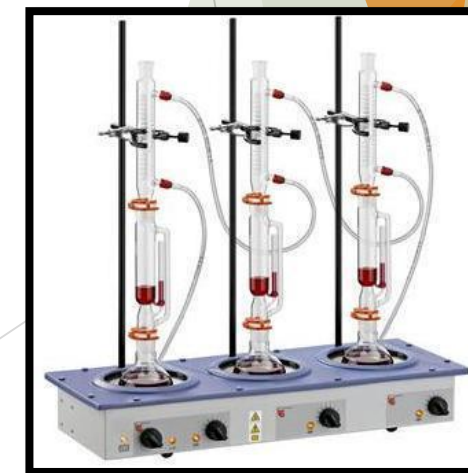
# TESTE DE RANCIDEZ - REAÇÃO DE KREISS

## ▶ EQUIPAMENTOS:

- ▶ Agitador Kline ou magnético;
- ▶ Chapa de aquecimento;
- ▶ Balança analítica (resolução 0,0001 g);
- ▶ Estufa de secagem (105°C);
- ▶ Banho-maria;

## ▶ PROCEDIMENTOS:

- ▶ É possível utilizar a gordura extraída pelo Soxhlet, após determinar EE;
- ▶ Peso da amostra 50,0 g  $\pm$  0,5 g;
- ▶ ...

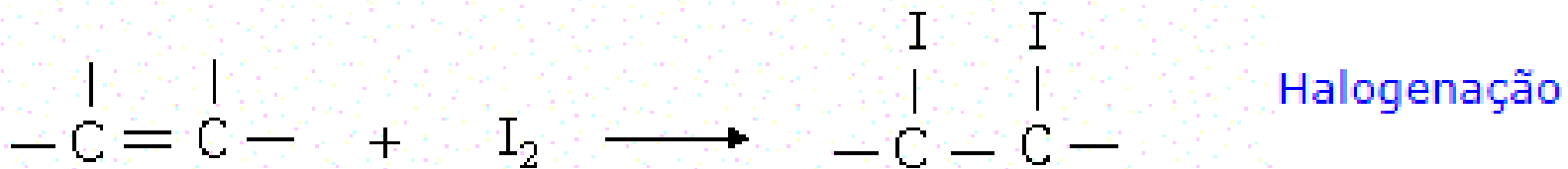
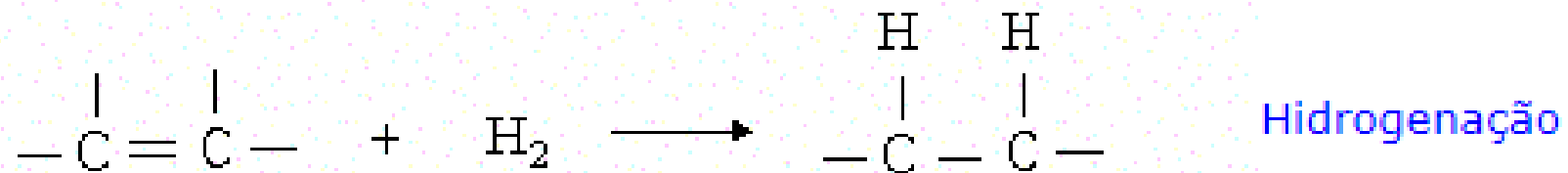


## BLIBLIOGRAFIA:

- Instituto Adolfo Lutz - Normas analíticas do IAL - Métodos químicos e físicos para análises de alimentos, 4ed. Bsb - Editora MS, 2005. pag.98

# ÍNDICE DE IODO - MÉTODO DE WIJS

## ▶ QUANTIFICAÇÃO DE INSATURAÇÕES



# ÍNDICE DE IODO - MÉTODO DE WIJS

- ▶ **ESCOPO:** Óleos e gorduras animal e vegetal, sem ligações duplas conjugadas;

- ▶ **REFERÊNCIAS NORMATIVAS:** Não aplicável;

- ▶ **REAGENTE E MATERIAL:**

- ▶ Ácido clorídrico (HCl),
- ▶ Amido solúvel (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>),
- ▶ Carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>),
- ▶ Solução de Wijs
- ▶ Frasco de iodo âmbar ou Erlenmeyer âmbar (250mL) - papel vegetal, etc.
- ▶ Clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>),
- ▶ Dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),
- ▶ Iodeto de potássio (m/v),



# ÍNDICE DE IODO - MÉTODO DE WIJS

## ▶ EQUIPAMENTOS:

- ▶ Balança analítica (resolução 0,0001 g);
- ▶ Estufa de secagem (105°C);

## ▶ PROCEDIMENTOS:

- ▶ No máximo 3 amostras e 1 branco por vez;
- ▶ ...

Índice de Iodo esperado	Peso da amostra (g)	Índice de Iodo esperado	Peso da amostra (g)
< 5	3,00 ± 0,02	101 - 150	0,13 ± 0,01

# ÍNDICE DE IODO - MÉTODO DE WIJS

$$\text{ÍNDICE DE IODO} = \frac{(V2 - V1) \times Mr \times 12,69}{m}$$

- ▶ V1 = volume de sol. de tiosulfato de sódio 0,01 mol/L gasto na tit. da amostra,
- ▶ V2 = volume de sol. de tiosulfato de sódio 0,01 mol/L gasto na tit. da prova em branco,
- ▶ Mr = Molaridade real da solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol/L,
- ▶ m = Massa da amostra (g),
- ▶ 12,69 = equivalência molar entre tiosulfato de sódio e iodo,

## BLIBLIOGRAFIA:

- Instituto Adolfo Lutz - Normas analíticas do IAL - Métodos químicos e físicos para análises de alimentos, 4ed. Bsb - Editora MS, 2005. pag.597-599.
- American Oil Chemist Society. Official methods and recommended practices of the AOCS, 6ed. Method Ca2c-25, 2013.

# ÍNDICE DE PERÓXIDO



- ▶ **ESCOPO:** Alimentos secos (farinhas de origem animal e vegetal, rações, etc) ou úmidos (carnes, salsichas, peixes, etc) ou óleos e gorduras susceptíveis a oxidação;
- ▶ **REFERÊNCIAS NORMATIVAS:** Não aplicável;
- ▶ **REAGENTE E MATERIAL:**
- ▶ Método **a frio** ou Método **a quente**,
- ▶ Erlenmeyer, bureta, papel filtro qualitativo, funil analítico, etc.

# ÍNDICE DE PERÓXIDO



## ▶ Método a frio

- ▶ Ácido acético ( $C_2H_4O_2$ )
- ▶ Ácido clorídrico (HCl),
- ▶ **Álcool metílico ( $CH_3OH$ )**
- ▶ Amido solúvel ( $C_6H_{10}O_5$ ),
- ▶ Carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ),
- ▶ Dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ),
- ▶ **Iodeto de potássio (KI)**
- ▶ **Sulfato de sódio anidro ( $Na_2SO_4$ )**,
- ▶ Tiosulfato de sódio penta hidratado ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ),
- ▶ **Solução de sulfato de sódio 1,5% (m/v)**

## ▶ Método a quente

- ▶ Ácido acético ( $C_2H_4O_2$ )
- ▶ Ácido clorídrico (HCl),
- ▶ **Butilhidroxitolueno ( $C_{15}H_{24}O$ ) (BHT)**,
- ▶ **Clorofórmio ( $CHCl_3$ )**,
- ▶ Amido solúvel ( $C_6H_{10}O_5$ ),
- ▶ Carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ),
- ▶ Dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ),
- ▶ **Iodeto de potássio (KI)**
- ▶ Tiosulfato de sódio penta hidratado,
- ▶ **Solução ác. Acético + clorofórmio (3:2)(v/v).**



# ÍNDICE DE PERÓXIDO



## ▶ EQUIPAMENTOS (MF):

- ▶ Balança analítica (resolução 0,0001 g);
- ▶ Estufa de secagem (105°C);
- ▶ Agitador com barra magnética ou mesa agitadora;
- ▶ Centrífuga de baixa rotação.

## ▶ EQUIPAMENTOS (MQ):

- ▶ Balança analítica (resolução 0,0001 g);
- ▶ Estufa de secagem (105°C);
- ▶ Placa aquecedora;
- ▶ Banho-maria (70 - 80°C);

# ÍNDICE DE PERÓXIDO



## ▶ PROCEDIMENTOS:

- ▶ Qtdade. amostra que gere mais de 2 g de óleo (MF);
- ▶ 5,0 g (MQ);
- ▶ ...

# ÍNDICE DE PERÓXIDO



$$\text{ÍNDICE DE PERÓXIDO} \\ (\text{mEq} / \text{kg}) = \frac{(A - B) \times Mr \times 1000}{m}$$

- ▶ A = volume de sol. de tiosulfato de sódio 0,01 mol/L gasto na tit. da amostra,
- ▶ B = volume de sol. de tiosulfato de sódio 0,01 mol/L gasto na tit. da prova em branco,
- ▶ Mr = Molaridade real da solução de tiosulfato de sódio 0,01 mol/L,
- ▶ m = Massa da gordura (g),
- ▶ 1000 = conversão entre unidades de massa (g e kg),

## BLIBLIOGRAFIA:

- Instituto Adolfo Lutz - Normas analíticas do IAL - Métodos químicos e físicos para análises de alimentos, 4ed. Bsb - Editora MS, 2005. pag.593-594
- American Oil Chemist Society. Official methods and recommended practices of the AOCS, 6ed. Method Ca2c-25, 2013.

# MATERIAL INSAPONIFICÁVEL



- ▶ Substâncias dissolvidas em óleos e gorduras que não podem ser saponificadas pelo tratamento usual (e.g. soda), porém são solúveis em alguns solventes (esteróis, pigmentos, tocoferóis, hidrocarbonetos e álcoois alifáticos).
- ▶ **REFERÊNCIAS NORMATIVAS:** Não aplicável.
- ▶ **REAGENTE E MATERIAL:**
  - ▶ Etanol 95%;
  - ▶ Éter Etílico;
  - ▶ Acetona;
  - ▶ Solução aquosa de KOH a 50%;
  - ▶ Solução aquosa de KOH 0,5N;
  - ▶ Solução aquosa de NaOH 0,02N;
  - ▶ Solução de fenolftaleína a 1%;
  - ▶ Água destilada;

# MATERIAL INSAPONIFICÁVEL

## ▶ EQUIPAMENTOS:

- ▶ Funis (250 mL)
- ▶ Balão de destilação de fundo chato com junta esmerilhada (250 mL)
- ▶ Béquer (250 mL)
- ▶ Manta aquecedora

- ▶ Condensador
- ▶ Proveta (25mL)
- ▶ Pipeta (2 mL)

## ▶ PROCEDIMENTOS:

- ▶ 2,5 g do óleo/gordura;
- ▶ ...

## ▶ CÁLCULOS:

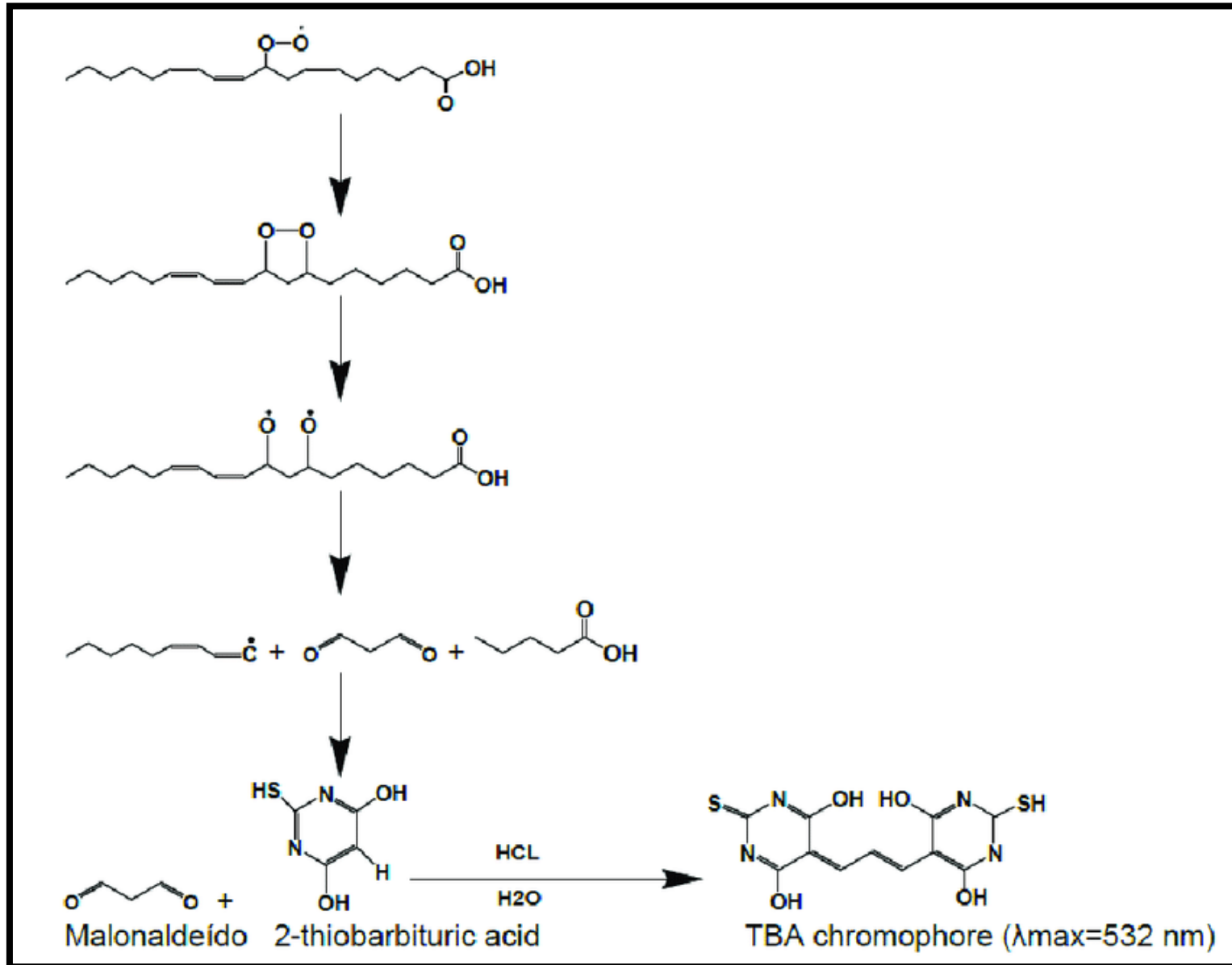
- ▶ O teor de material insaponificável é determinado gravimetricamente.



## BLIBLIOGRAFIA:

- Material de aula: LAN 0155 Óleos, gorduras, grãos e derivados - Caracterização e qualidade de óleos e gorduras.

# TESTE DO ÁCIDO 2-TIOBARBITÚRICO (TBA)



# Instrução Normativa MAPA nº 49 de 22/12/2006

Norma Federal - Publicado no DO em 26 dez 2006



Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados.

## ANEXO I

Tabela 1: Óleos Vegetais Refinados - Características de qualidade.

	Óleo de Algodão		Óleo de Canola		Óleo de Girassol		Óleo de Milho		Óleo de Soja	
	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 1	Tipo 2	Tipo 1	Tipo 2
Índice de Acidez (mgKOH/g)	= 0,20	> 0,20	= 0,20	> 0,20	= 0,20	> 0,20	= 0,20	> 0,20	= 0,20	>0,20
		= 0,60		= 0,60		= 0,60		=0,60		= 0,60
Ponto de Fumaça (°C)	*	*	*	*	*	*	*	*	= 210	= 190
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	= 2,5	>2,5	= 2,5	>2,5	= 2,5	>2,5	= 2,5	>2,5	= 2,5	>2,5
		= 5,0		= 5,0		= 5,0		= 5,0		= 5,0
Impurezas insolúveis em éter de petróleo (%)	= 0,05									
Umidade e material volátil (%)	= 0,1									
Sabões (mg/kg)	= 10,0									
Aspecto a 25°C	Límpido e isento de impurezas.									
Odor e sabor	Odor e sabor característico do produto.									
Cor	Cor característica do produto.									

\* valores de Ponto de Fumaça (°C) para os óleos de algodão, canola, girassol e milho a serem definidos em estudo futuro.

# Instrução Normativa MAPA nº 49 de 22/12/2006

Norma Federal - Publicado no DO em 26 dez 2006

Aprova o Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade dos Óleos Vegetais Refinados; a Amostragem; os Procedimentos Complementares; e o Roteiro de Classificação de Óleos Vegetais Refinados.

Tabela 2: Óleos Vegetais Refinados - Características de identidade.

	Óleo de Algodão	Óleo de Canola	Óleo de girassol * (médio conteúdo de ácido oléico)	(alto conteúdo de ácido oléico)	Óleo de Milho	Óleo de Soja
Matéria Insaponificável (g/100g)	= 1,50	= 2,00	= 1,5	= 1,5	= 2,80	= 1,50
	= 0,918	= 0,914	= 0,918	= 0,914	= 0,917	= 0,919
	= 0,926	= 0,920	= 0,923	= 0,916	= 0,925	= 0,925
				(a 25°C)		
Índice de Refração (Raia D a 40°C)	= 1,458	= 1,465	= 1,461	= 1,461	= 1,465	= 1,466
	= 1,466	= 1,467	= 1,468	= 1,471	= 1,468	= 1,470
			(a 25°C)	(a 25°C)		
Índice de Saponificação (mg						



# OBRIGADO!

[viniciusrcp@usp.br](mailto:viniciusrcp@usp.br)

