DIÁRIO DO GOVÊRNO

PREÇO DÊSTE NÚMERO — 5$40

Tôda a correspondência, quer oficial, quer relativa a anúncios e à assinatura do *Diário do Govêrno*, deve ser dirigida à Administração da Imprensa Nacional. As publicações literárias de que se recebam 2 exemplares anunciam-se gratuitamente.

ASSINATURAS

As 3 séries	Ano 240$	Semestre	130$
A 1.ª série	» 90$	»	48$
A 2.ª série	» 80$	»	43$
A 3.ª série	» 80$	»	43$

Para o estrangeiro e colónias acresce o porte do correio

O preço dos anúncios (pagamento adiantado) é de 2$50 a linha, acrescido do respectivo imposto do sêlo. Os anúncios a que se referem os §§ 1.º e 2.º do artigo 2.º do decreto n.º 10:112, de 24-IX-1924, têm 40 por cento de abatimento.

SUMÁRIO

Ministério da Economia:

Portaria n.º 10:134 — Manda adoptar os Métodos oficiais para análise das gorduras alimentares.

MINISTÉRIO DA ECONOMIA

Direcção Geral dos Serviços Agrícolas

Repartição de Estudos, Informação e Propaganda

Portaria n.º 10:134

Tomando em consideração o disposto na alínea *a*) do artigo 85.º do decreto-lei n.º 27:207, de 16 de Novembro de 1936, e no decreto-lei n.º 30:692, publicado no suplemento ao *Diário do Govêrno* n.º 199, de 27 de Agosto de 1940: manda o Govêrno da República Portuguesa, pelo Ministro da Economia e sob proposta da comissão técnica dos métodos químico-analíticos, que sejam adoptados os Métodos oficiais para análise das gorduras alimentares, que baixam assinados pelo mesmo Ministro.

Ministério da Economia, 9 de Julho de 1942. — Pelo Ministro da Economia, *André Francisco Navarro*, Sub-Secretário de Estado da Agricultura.

Métodos oficiais para análise das gorduras alimentares

Os presentes Métodos oficiais para análise das gorduras alimentares, aprovados pela comissão técnica dos métodos químico-analíticos após exame atento do projecto apresentado pela sub-comissão encarregada dos estudos prévios necessários, visam a apreciação tam extensa quanto possível dessas gorduras, por métodos de valor reconhecido, atendendo com especial cuidado à possibilidade de garantir a sua pureza e bondade.

A minúcia e latitude que se lhes imprimiram não foram apenas motivadas pela necessidade de descrição pormenorizada dos processos a utilizar em análises de fiscalização e contraprova, mas ainda porque se impõe unificar os métodos aplicáveis em todos os campos da apreciação dos produtos, como sejam os da cooperação técnica dada ao comércio e à indústria.

A divisão em Métodos gerais e Métodos especiais resulta da existência, na técnica analítica, de processos de aplicação geral e outros restritos, muitas vezes a uma única gordura; ela constitue vantagem universalmente reconhecida em trabalhos de natureza idêntica. Para a determinação de algumas constantes descrevem-se dois métodos, pelo rigor que tem a sua aplicação selectiva, indicando-se para cada gordura a preferência a dar.

Aplicando os métodos preconizados a numerosas gorduras garantidas da produção nacional, pôde ainda a sub-comissão estabelecer bases de apreciação convenientes, mediante trabalhos seus e de outros autores, em parte já publicados.

Lisboa, 18 de Fevereiro de 1942. — A Sub-Comissão: Engenheiros Agrónomos *Isidoro de Oliveira Carvalho Costa Neto* e *Vasco Armando Canhoto Vidal*.

I

Métodos gerais

Índice

	Parágrafos
Colheita e conservação das amostras	1
Material	2
Regras para a colheita das amostras	3
Preparação das amostras para análise	4
Homogeneização	5
Eliminação da água e filtração	6
Exame organoléptico	7
Substâncias estranhas	8
Água	9
Determinação directa	10
Doseamento	11
Determinação indirecta	12
Impurezas insolúveis no éter do petróleo	13
Doseamento	14
Resíduo de incineração ou cinza	15
Doseamento	16
Observações	17
Ácidos inorgânicos livres	18
Determinação qualitativa	19
Determinação quantitativa	20
Óleos minerais	21
Insaponificável	22
Determinação do insaponificável pelo éter etílico (método internacional)	23
Determinação do insaponificável pelo éter do petróleo (Método de Hönig e Spitz modificado. Wizöff)	24
Determinação qualitativa dos esteróis (Prova do acetato de fitoesterol)	25
Método internacional	26

Substâncias corantes estranhas 27
Pesquisa segundo a Wizöff 28
Prova de substâncias corantes derivadas da hulha 29

Alterações das gorduras 30
Hidrólise dos glicéridos 31
Acidez 32
Método 33
Ranço cetónico 34
Prova do ranço cetónico (método de Taufel e Thaler) 35
Ranço por auto-oxidação:
Provas do ranço por auto-oxidação:
Prova dos aldeídos (método de von Fellenberg) 36
Prova do aldeído epihidrínico (reacção de Kreiss) 37

Substâncias conservantes 38
Substâncias minerais conservantes:
Sal das cozinhas:
Pesquisa 39
Determinação 40
Ácido bórico:
Pesquisa:
Prova do papel amarelo de curcuma . . . 41
Ensaio pirognóstico 42
Ácido fluorídrico e ácido fluossilícico:
Pesquisa 43
Anidrido sulfuroso e sulfitos:
Pesquisa 44
Hipossulfitos:
Pesquisa 45
Substâncias orgânicas conservantes:
Substâncias alifáticas:
Aldeído fórmico e substâncias que o originam:
Pesquisa 46
Ácido fórmico e formiatos:
Pesquisa 47
Substâncias aromáticas:
Ácido salicílico e seus compostos:
Pesquisa 48
Ácido cinâmico:
Extracção 49
Pesquisa 50
Ácido benzóico:
Extracção 51
Pesquisa 52
Combinações aromáticas cloradas:
Ácido microbínico (o- e p-clorobenzóico), p-cloro-m-etacresol (6-cloro-3-oxi-metilbenzina), cloroxilenol (2-cloro-5-oxi-1,3-dimetilbenzina), clorotimol (6-cloro-3-oxi-1-metil-4-isopropilbenzina), etc.:
Extracção 53
Pesquisa 54
Ácido p-oxibenzóico e seus ésteres:
Extracção 55
Pesquisa 56

Características físicas 57
Densidade 58
Determinação pelo densímetro 59
Determinação pelo picnómetro 60
Gorduras líquidas 61
Gorduras sólidas 62
Ponto de fusão 63
Separação dos ácidos gordos totais insolúveis na água 64
Determinação:
Método da Wizöff 65
Método de Knapp modificado 66
Correcção 67
Ponto de solidificação (título) 68
Determinação:
Método de Shukoff 69
Método de Dalican 70
Ponto de congelação 71
Determinação 72
Índice de refracção 73
Fluorescência e espectrografia 74
Viscosidade 75

Características químicas 76
Índices respeitantes aos ácidos gordos:
Índice de acidez 77
Determinação 78
Índice de neutralização dos ácidos gordos 79
Determinação 80
Índice de saponificação 81
Método:
Reagentes 82
Determinação 83
Índice de éster 84
Índices respeitantes aos ácidos gordos inferiores . . . 85
Índices de Reichert-Meissl e de Polenske 86
Método de Leffman e Beam 87
Índice de ácido butírico 88
Método de Kullmann e Grossfeld:
Reagentes 89
Determinação 90
Índices de A e de B 91
Método de Bertram, Bos e Verhagen:
Determinação 92
Índices respeitantes às duplas ligações livres:
Índice de iodo 93
Método de Hanus (internacional):
Reagentes:
Solução de Hanus 94
Solução titulada, aproximadamente N/10 de hipossulfito de sódio . . . 95
Determinação 96
Método de Wijs (internacional):
Reagentes:
Solução de Wijs 97
Solução titulada, aproximadamente N/10 de hipossulfito de sódio . . . 98
Determinação 99
Índice de sulfocianogénio ou de iodo-rodanométrico 100
Método da Wizöff ou de Kaufmann (modificado):
Reagentes:
Solução de sulfocianogénio 101
Solução titulada, aproximadamente N/10 de hipossulfito de sódio . . . 102
Determinação 103
Índice de polibrometos 104
Método internacional:
Reagentes:
Solução de bromo no éter etílico . . . 105
Polibrometos 106
Determinação 107
Índices respeitantes aos oxidrilos:
Índice de oxidrilo 108
Método internacional:
Reagentes 109
Determinação 110

Características químicas qualitativas 111
Investigação qualitativa dos esteróis 112
Investigação qualitativa dos polibrometos 113
Pesquisa dos polibrometos 114
Investigação qualitativa do ácido erúcico (prova das gorduras de crucíferas) 115
Método da Wizöff 116

Investigação da gordura de gergelim 117
Reacção de Baudouin modificada por Villavecchia e Fabris 118
Reacção de Bellier (modificada) 119
Investigação da gordura de algodão 120
Reacção de Halphen modificada pela Wizöff . . . 121
Investigação de gordura de animais marinhos 122
Reacção de Tortelli-Jaffé 123
Separação e doseamento de ácidos gordos 124
Método de separação dos ácidos gordos totais insolúveis na água:
Método da Wizöff 125
Doseamento dos ácidos gordos totais e cálculo do pêso molecular médio 126
Método de separação dos ácidos gordos sólidos insolúveis na água:
a) Separação a partir dos ácidos gordos totais insolúveis na água:
Método de Twitchell 127
b) Separação a partir da gordura:
Método de Baughman e Jamieson 128
c) Doseamento 129
Cálculo dos ácidos gordos saturados 130
Separação dos ácidos gordos fluidos:
Método de Tortelli e Ruggeri 131
Cálculo dos ácidos gordos fluidos 132
Índice de iodo interno 133
Cálculo dos ácidos gordos insaturados 134
Cálculo dos ácidos gordos saturados e insaturados segundo Kaufmann 135
Método de separação e doseamento dos oxiácidos gordos (índice de oxiácidos) 136
Método internacional 137
Normas para apresentar os resultados analíticos:
Abreviaturas 138
Apresentação 139
Aproximação 140

Colheita e conservação das amostras

1. A amostra da gordura deve representar o produto de onde foi colhida, para que sejam válidos os resultados analíticos.

Ao efectuar-se a colheita das amostras das gorduras alimentares surgem muitas vezes dificuldades consideráveis relacionadas com as embalagens, o volume, o estado físico da gordura, a presença de água, impurezas, etc. O pessoal colhedor deve, por esta razão, ser experiente e portanto capaz de tomar uma resolução em presença de circunstâncias imprevistas.

As gorduras alimentares podem encontrar-se nos estados sólido e líquido, devendo-se no primeiro caso, sempre que seja possível, liquefazê-las, para se proceder à colheita das amostras. As amostras podem resultar directamente do produto ou de uma série de amostras parcelares, devendo ser colhidas com pêso variável com a natureza da gordura e embaladas, apenas, em recipientes de vidro susceptíveis de vedação hermética.

As amostras devem conservar-se em local fresco, sêco, ao abrigo da luz e das variações de temperatura. Para gorduras com elevado teor de umidade a temperatura não deve ser superior a +7° C.

Material

2. O material a empregar na colheita das amostras escolhe-se de entre o que tenha os seus modelos aprovados oficialmente. Compõe-se principalmente de:

1.° Para as gorduras no estado líquido: seringas, pipetas de escoamento livre ou munidas de válvulas, sondas funiculares, torneiras, bombas, etc.;

2.° Para as gorduras no estado sólido: espátulas, sondas helicoidais, sondas em forma de meia cana, etc.

O material deve empregar-se limpo e sêco.

Regras para a colheita das amostras

3. 1) *Em referência às quantidades contidas nos recipientes e ao número dêstes:*

a) Em recipientes contendo mais de 5 toneladas colhem-se, de cada um, quatro amostras parcelares, nas seguintes condições:

1.° Da camada superior (situada a cêrca de 10 por cento da altura total, medida a partir da superfície livre);

2.° Da camada média (situada a cêrca de 50 por cento da altura total);

3.° Da camada inferior (situada a cêrca de 90 por cento da altura total, medida a partir da superfície livre);

4.° Da camada junto ao fundo.

b) Em recipientes contendo menos de 5 toneladas:

Se a gordura apresenta aspecto homogéneo, para o conjunto dos recipientes, colhe-se um número de amostras parciais, nunca inferior a 10 por cento do número de recipientes.

Do conteúdo total das amostras parciais, homogeneizado, colhe-se a amostra definitiva.

c) Se a gordura não apresenta aspecto homogéneo no conjunto dos recipientes, formam-se grupos com os recipientes que contenham gordura com o mesmo aspecto e colhe-se de cada grupo um número de amostras parcelares, como se indica em *b*).

2) *Em referência às gorduras em trânsito ou em armazém e ao seu estado físico:*

a) Durante o enchimento de recipientes (bidões, vagões, tanques, cisternas de navios, etc.):

Colhem-se amostras parciais de 1 quilograma à saída do tubo de descarga, a intervalos de tempo regulares, durante o período de enchimento, ou, sendo possível, por intermédio de uma torneira colocada convenientemente na linha de descarga, que se conserva aberta durante o enchimento. Em ambos os casos regula-se a tomada de amostras parciais de forma que o pêso total não seja inferior a 25 quilogramas. As amostras parciais assim obtidas homogeneizam-se cuidadosamente, a fim de delas se retirar a amostra definitiva.

b) *De recipientes* (vagões, tanques, cisternas de navios, depósitos, etc.) contendo gorduras no estado líquido:

Procede-se como ficou indicado em 1), alíneas *a*) e *b*). Quando fôr julgado conveniente colhem-se amostras parciais a toda a altura da gordura. A pipeta ou sonda introduz-se neste caso com a válvula inferior aberta, vertical e lentamente, de forma a recolher a gordura em toda a extensão do seu percurso; atingido o fundo, fecha-se a válvula e retira-se imediatamente.

As amostras parciais homogeneizam-se, a fim de se constituir a amostra definitiva.

Se a inspecção do produto mostrar a presença de extractos, de sedimentos, água, emulsões, etc., ou da sua mistura, deve indicar-se a sua proporção e colhêr amostras em separado.

c) *De recipientes* (bidões, depósitos, vagões, tanques, cisternas, etc.) contendo gorduras no estado sólido:

É difícil colhêr amostras de um produto concreto, tornando-se por isso preferível, desde que não haja razões a objectar, liquefazê-lo e proceder como ficou indicado em 2), alínea *b*).

Se não é prático liquefazer a gordura, tira-se uma série de amostras parciais em vários sentidos, com o auxílio de uma sonda de comprimento suficiente para atingir os pontos mais afastados da abertura do recipiente. O pêso das amostras parciais não deve ser inferior a 25 quilogramas. Procede-se seguidamente à sua homogeneização a fim de se retirar a amostra definitiva.

Preparação das amostras para análise

4. Consoante as determinações a efectuar, a preparação prévia das amostras para análise consta apenas de *homogeneização* para as determinações respeitantes a:

a) Substâncias estranhas;
Insaponificável;
Substâncias corantes estranhas;
Alterações das gorduras;
Substâncias conservantes;

e de *homogeneização*, *eliminação da água* e *filtração* para as determinações respeitantes a:

b) Características físicas;
Características químicas.

Devem ter-se em consideração as excepções indicadas no texto (veja-se 32 e 33).

Homogeneização

5. No caso de gorduras líquidas, a homogeneização obtém-se mediante agitação num recipiente em que o conteúdo da amostra não ocupe mais de três quartos da sua capacidade. As quantidades para os doseamentos respeitantes à alínea *a*) devem tomar-se logo após ter-se procedido à homogeneização, repetindo-se esta mais tarde, caso seja necessário efectuar nova toma.

No caso de gorduras sólidas, a homogeneização obtém-se com auxílio de uma espátula, misturando intimamente numa cápsula todo o conteúdo da amostra. As quantidades para os doseamentos respeitantes à alínea *a*) podem tomar-se após esta única homogeneização, dando-se primazia às que se referem a alterações.

Eliminação da água e filtração

6. A eliminação da água obtém-se agitando demoradamente, com sulfato de sódio anidro (*a*), a gordura homogeneizada e no estado líquido. As gorduras sólidas fundem-se a temperaturas pouco superiores aos respectivos pontos de fusão.

Em seguida procede-se a uma filtração por filtro de pregas, utilizando-se um funil aquecido nas condições já referidas, no caso de gorduras sólidas, à temperatura do ambiente.

Nas gorduras «isentas» de água procede-se apenas à filtração.

Exame organoléptico

7. No exame organoléptico deve atender-se ao aspecto, à côr, ao cheiro e ao sabor.

Nos Métodos especiais, relativos a cada uma das gorduras alimentares, indicar-se-ão as normas a adoptar.

(*a*) O sulfato de sódio cristaliza com dez moléculas de água absorvendo 1 grama de sulfato de sódio anidro, portanto cêrca de 1g,2 de água.
Deve aplicar-se sempre em excesso.

Substâncias estranhas

8. Como substâncias estranhas, normalmente contidas nas gorduras alimentares, consideram-se a água, as outras impurezas que sejam insolúveis no éter do petróleo (ponto de ebulição, 40°–60° C.) e o resíduo de incineração ou cinza.

Anormalmente as gorduras alimentares poderão conter sabões, óleos minerais, ácidos inorgânicos livres, etc.

Água

9. A água encontra-se interposta nas gorduras, geralmente em pequenas quantidades.

Determinação directa

10. A determinação directa da água efectua-se por destilação num aparelho como o de Bidwell e Sterling. Este aparelho, construído em vidro (fig. 1), consta de um tubo cilíndrico graduado em fracções de centímetro cúbico, ligado superiormente a um refrigerante vertical de refluxo e lateralmente a um matrás, onde se provoca a vaporização da água. Esta condensa-se no refrigerante e é recolhida no tubo graduado.

Existem aparelhos com tubos graduados, a 20°/4°, em décimos de centímetro cúbico e outros em centésimos, apropriados para a determinação da água em gorduras que a contenham em quantidades deminutas.

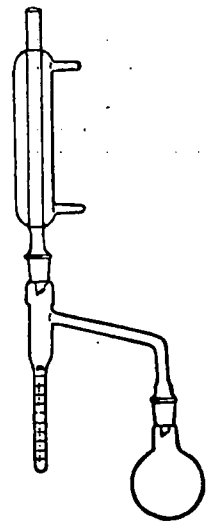

Fig. 1

Doseamento

11. No matrás do aparelho dissolve-se, em 100 a 200 c. c. de xilol, uma quantidade de gordura não filtrada (veja-se 5), entre 20 a 100 gramas, consoante a percentagem de água esperada e a graduação do tubo do aparelho empregado. Introduzem-se alguns fragmentos de pedra-pomes, enche-se o tubo graduado com xilol, monta-se o aparelho e leva-se à ebulição o conteúdo do matrás. A água existente condensa-se no refrigerante e é recolhida no tubo graduado.

Mantém-se a ebulição até não haver mais condensação de água, arrastam-se com xilol as gotículas aderentes às paredes internas do refrigerante e desmonta-se o aparelho. Com o auxílio de uma vareta destacam-se as gotículas de água aderentes às paredes do tubo graduado, deixa-se arrefecer, aguarda-se que cesse a turvação possìvelmente existente e procede-se, à temperatura de 20°, à leitura do volume de água recolhido.

Este volume, expresso em centímetros cúbicos, corresponde ao pêso de água *p*, expresso em gramas, contido

na quantidade de gordura P empregada no doseamento. A percentagem será:

$$\text{Água } \% = \frac{100\,p}{P}$$

Determinação indirecta

12. Em gorduras possuindo pequenas percentagens de água pode efectuar-se a sua determinação pelo seguinte método:

Num recipiente com rôlha esmerilada agitam-se 20 a 40 gramas de gordura com 5 c. c. de piridina. Adicionam-se 10 c. c. de uma solução $N/2$ de cloreto de acetilo ($CH_3 . CO . Cl$) em tetracloreto de carbóneo, contidos numa galheta cuja extremidade inferior mergulha na gordura.

Agita-se enèrgicamente e deixa-se em repouso durante meia hora, adicionam-se em seguida 5 c. c. de anilina p. a. recém-destilada, torna-se a agitar e titula-se, passados dez minutos, com solução alcoólica $N/4$ de hidróxido de potássio, utilizando como indicador a fenolftaleína.

De igual modo executa-se um ensaio sem gordura.

A percentagem de água é:

$$\text{Água } \% = \frac{[(n - 0{,}04\,p\,A) - n']\,4{,}5}{10\,p}$$

sendo:

p = pêso da gordura.

n = volume expresso em centímetros cúbicos de solução alcoólica $N/4$ gasto no ensaio com gordura.

A = acidez da gordura expressa em centímetros cúbicos de solução alcalina N por 100 gramas (veja-se 33).

n' = volume expresso em centímetros cúbicos de solução alcólica $N/4$ gasto no ensaio sem gordura.

Impurezas insolúveis no éter do petróleo (ponto de ebulição, 40°–60°)

13. As impurezas insolúveis no éter do petróleo (ponto de ebulição, 40°–60°) são constituídas por impurezas mecânicas (terra, areia, etc.), matérias minerais, hidratos de carbóneo, matérias azotadas, certas resinas, oxiácidos, lactonas e sabões de cálcio. Os sabões alcalinos, os ácidos gordos oxidrilados e os seus glicéridos são parcialmente insolúveis.

Doseamento

14. Num balão de Erlenmeyer de 300 c. c. de capacidade dissolvem-se, em 200 c. c. de éter do petróleo (ponto de ebulição, 40°–60°), 20 a 100 gramas de gordura não filtrada (veja-se 4 e 5), consoante a percentagem esperada de impurezas. Rolha-se o balão (*a*), agita-se e deixa-se em repouso, durante meia hora, a uma temperatura próxima de 20°.

A solução filtra-se por filtro sêco e tarado, ou duplo equilibrado, promovendo-se o desengorduramento dêste por lavagem cuidadosa com o dissolvente. Seca-se o filtro a 105° e pesa-se. O aumento de pêso é ocasionado pelas impurezas.

Altas percentagens de impurezas, contidas em gorduras sólidas, podem determinar-se mediante secagem da gordura e extracção pelo éter do petróleo (ponto de ebulição, 40°–60°) num aparelho de Soxhlet. As pesagens incidem sôbre o involucro onde se introduz a gordura.

(*a*) Não se devem empregar rôlhas de borracha.

Sendo P o pêso da quantidade de gordura tomada para o doseamento e p o aumento de pêso ocasionado pelas impurezas, teremos que a sua percentagem é:

$$\text{Impurezas insolúveis no éter do petróleo } \% = \frac{100\,p}{P}$$

Resíduo de incineração ou cinza

15. A cinza é constituída pelo resíduo mineral das gorduras após a filtração e provém de impurezas lipossolúveis e de certos lipóides.

Doseamento

16. Numa cápsula de platina pesam-se 10 a 100 gramas de gordura filtrada (veja-se 4 e 5), consoante a percentagem esperada da cinza, aquecem-se com cuidado até à inflamação espontânea e deixam-se consumir pela própria chama. Para gorduras líquidas é recomendável conseguir o consumo da maior parte da gordura por intermédio de uma chama acesa num pavio de pêso de cinza conhecido, que se coloca sôbre a superfície livre.

Para evitar a perda de sais alcalinos voláteis trata-se o resíduo carbonoso com água quente, filtra-se por filtro de pêso de cinza conhecido e guarda-se o filtrado. Lançam-se o filtro e o carvão nêle retido, na cápsula de platina, adicionam-se algumas gotas de água oxigenada (a 20 volumes, isenta de resíduo) e incineram-se numa mufla sob ligeira corrente de ar. À cinza obtida adiciona-se o filtrado, evapora-se à secura sôbre banho-maria, adicionam-se algumas gotas de solução de carbonato de amónio, ou de água saturada de anidrido carbónico, seca-se, calcina-se novamente e pesa-se.

Sendo P o pêso da quantidade de gordura tomada para o doseamento e p o pêso da cinza, teremos que a sua percentagem é:

$$\text{Cinza } \% = \frac{100\,p}{P}$$

Observações

17. 1) No caso de gorduras contendo apreciáveis quantidades de sabões que não devam ser consideradas como impurezas senão pelas bases que contenham, introduzem-se as impurezas insolúveis no éter do petróleo, num balão munido de refrigerante de refluxo, e tratam-se com ácido clorídrico 1 : 5 até que o conteúdo de sabões insolúveis no éter do petróleo se decomponha completamente. Passa-se tudo para um funil de decantação e extraem-se os ácidos gordos pelo éter do petróleo (ponto de ebulição, 40°–60°). A camada etérea é lavada várias vezes com água, até extinção da reacção ácida, filtra-se, evapora-se o éter, secam-se os ácidos gordos e pesam-se. O pêso obtido exprime-se em anidrido de ácidos gordos e a sua percentagem subtrai-se da das impurezas.

2) No caso de gorduras contendo sabões de cálcio e sabões alcalinos em quantidades apreciáveis, e só os primeiros deverem ser considerados como impurezas, incineram-se as impurezas insolúveis no éter do petróleo (ponto de ebulição, 40°–60°) e, na cinza obtida, doseia-se alcalimètricamente o alcali solúvel na água, proveniente dos sabões alcalinos. Calcula-se o pêso equivalente dos anidridos dos ácidos gordos, multiplicando o número de centímetros cúbicos de licor N gastos por:

191 para a gordura de copra, palmiste e similares;

247 para a gordura de palma;

273 para todas as outras gorduras;

e subtrai-se ao pêso das impurezas insolúveis no éter do petróleo.

3) A percentagem de cinza não deve ser adicionada à das impurezas. No caso de a solução da gordura em éter do petróleo (ponto de ebulição, 40°–60°) poder conter, após filtração, subtâncias minerais que devam ser consideradas impurezas, adiciona-se à percentagem destas a da cinza determinada na gordura empregada no doseamento das impurezas, após expulsão do dissolvente.

Ácidos inorgânicos livres

18. As gorduras alimentares só excepcionalmente podem conter ácidos inorgânicos livres, o sulfúrico e, ainda mais raramente, o clorídrico.

Determinação qualitativa

19. Agitam-se, sôbre banho-maria, durante alguns minutos, 10 a 20 gramas de gordura com 10 a 20 c. c. de água destilada, neutra ao alaranjado de metilo ou ao vermelho de metilo. Separa-se a camada aquosa, filtra-se e verifica-se se revela a reacção ácida.

No caso afirmativo, acidula-se a camada aquosa com ácido acético, ou ácido nítrico, e procede-se às pesquisas dos iões sulfato (*a*) e cloro (*b*).

Comprova-se em seguida a presença do ácido sulfúrico, ou clorídrico, no estado livre quando a solução aquosa da cinza da gordura não acusa a presença dos respectivos aniões.

Sendo positivos os resultados destas últimas pesquisas, procede-se à determinação quantitativa.

Determinação quantitativa

20. Agitam-se, sôbre banho-maria, durante alguns minutos, 100 gramas de gordura com 100 c. c. de água destilada e neutra ao alaranjado de metilo ou ao vermelho de metilo. Esgota-se a camada aquosa num funil de separação, toma-se uma parte alíquota e, após filtração por filtro umedecido, determina-se gravimètricamente o sulfatião, ou o cloretião. Caso a cinza da gordura acuse igualmente qualquer dêstes aniões, devem subtrair-se os seus valores aos determinados no extracto aquoso a fim de calcular o ácido sulfúrico livre, ou o ácido clorídrico livre.

Óleos minerais

21. Grandes quantidades de óleos minerais podem ser reveladas nas gorduras dissolvendo 1 c. c. de ácidos gordos totais insolúveis na água (separados como se indica em 64) em 50 c. c. de alcool a 85°. A solução é opalina se existir óleo mineral, devido à sua insolubilidade no alcool.

Quantidades muito deminutas de óleos minerais podem ser reveladas, em determinados casos, pela percentagem de insaponificável (veja-se 23 e 24).

Insaponificável

22. Entende-se por *insaponificável* de uma gordura o conjunto de substâncias libertas por saponificação pelos alcalis e de substâncias livres que não sejam voláteis a 100° nem solúveis na água.

No *insaponificável* podem, portanto, encontrar-se, além de componentes de lipóides como alcoóis superiores e hidratos de carbóneo, substâncias estranhas lipossolúveis eventualmente contidas nas gorduras, tal como os óleos minerais.

Os métodos de determinação do insaponificável, aplicáveis em análise corrente, não atingem grande exactidão e devem ser considerados como convencionais. Em gorduras de animais marinhos determina-se o insaponificável por intermédio do método do éter sulfúrico, aplicando-se nas outras gorduras o método de Hönig e Spitz modificado (extracção pelo éter do petróleo). Em qualquer dos casos a determinação do insaponificável efectua-se nas gorduras não filtradas (veja-se 4 e 5).

Os esteróis, fitoesterol e colesterol determinam-se qualitativamente pelo método de Bömer (prova de acetato de fitoesterol), com a finalidade de distinguir as gorduras vegetais das gorduras animais e revelar as suas misturas.

Determinação do insaponificável pelo éter etilico

Método internacional

23. Num balão de 250 c. c. de capacidade, munido de refrigerante de refluxo, saponificam-se, sôbre banho-maria mantido em franca ebulição, 5 gramas de gordura não filtrada (veja-se 4 e 5), com 50 c. c. de uma solução alcoólica *N*, incolor e límpida, de hidróxido de potássio.

Terminada a saponificação (*a*), desmonta-se o refrigerante e transfere-se o líquido saponário para um funil de separação de 500 c. c. de capacidade, lavando com 100 c. c. de água. Adicionam-se 100 c. c. de éter sulfúrico ($D_{15°}$=0,720—0,724) e agita-se vigorosamente o funil de separação antes que a temperatura do seu conteúdo baixe ao nivel da do ambiente.

Aguarda-se a separação das duas camadas líquidas, destruindo com algumas gotas de alcool quaisquer emulsões, esgota-se a camada aquosa alcoólica para outro funil de separação e adicionam-se 40 c. c. de água à camada etérea que fica no primeiro funil empregado.

No segundo funil de separação agita-se a camada aquosa-alcoólica, novamente, com 100 c. c. de éter sulfúrico, aguarda-se a separação das duas camadas líquidas, destruindo eventuais emulsões como anteriormente, e esgota-se a camada aquosa-alcoólica para um terceiro funil de separação. A camada etérea reúne-se à do primeiro funil empregado.

No terceiro funil de separação executa-se com outros 100 c. c. de éter extracção idêntica à realizada no segundo funil, desprezando-se a camada aquosa-alcoólica, após o esgotamento, e reünindo a camada etérea às do primeiro e segundo funis empregados.

Faz-se rodar sôbre si próprio o primeiro funil de decantação empregado, contendo as três camadas etéreas reünidas, e, após repouso, esgotam-se os 40 c. c. de água nêle também existentes.

Se as camadas etéreas contiverem partículas sólidas em suspensão, dever-se-ão filtrar, lavando depois o filtro com éter.

O líquido etéreo lava-se duas vezes, por agitação vigorosa, com 40 c. c. de água, que se esgota de cada vez, após separação das duas camadas líquidas. Em seguida agita-se da mesma forma, sucessivamente, com 40 c. c. de solução aquosa *N*/2 de hidróxido de potássio, 40 c. c. de água, novamente com 40 c. c. de solução aquosa *N*/2 de hidróxido de potássio e mais tantas vezes com 40 c. c. de água quantas as necessárias para que, após o esgotamento, a água não apresente reacção alcalina, empregando como indicador a fenolftaleína.

(*a*) Pesquisa-se pelo cloreto de bário em meio ligeiramente clorídrico.

(*b*) Pesquisa-se pelo nitrato de prata em meio nítrico.

(*a*) Em gorduras alimentares esta saponificação não excede o período de uma hora.

Filtra-se o líquido etéreo para um balão tarado, lavando o filtro com éter, destila-se a maior parte do éter e adicionam-se 6 c. c. de acetona.

Immerge-se quási inteiramente o balão, em posição oblíqua, num banho-maria (*a*) em franca ebulição e deixa-se evaporar os restos de dissolvente, insuflando ar de vez em quando. Coloca-se o balão, em posição horizontal, numa estufa regulada a 100°, secando-se por períodos de quinze minutos, até que o seu pêso não varie em mais de 0,1 por cento. Seja p o pêso do resíduo.

Dissolve-se êste resíduo em 20 c. c. de álcool a 95 por cento, recentemente fervido e neutralizado em presença da fenolftaleína, e titula-se com a solução alcoólica $N/10$ de hidróxido de potássio. Se a titulação excede 0,1 c. c., deve repetir-se a determinação, calculando-se, no caso contrário, a percentagem de insaponificável pela seguinte fórmula:

$$\text{Insaponificável } {}^{0}/_{0} = 20 \times p$$

Determinação do insaponificável pelo éter do petróleo

Método de Hönig e Spitz modificado (Wizöff)

24. Num balão munido de refrigerante de refluxo saponificam-se, sôbre banho-maria mantido em franca ebulição, 5 gramas de gordura não filtrada (veja-se 4 e 5) com 15 c. c. de uma solução alcoólica $2N$, incolor e límpida, de hidróxido de potássio.

Terminada a saponificação (*b*), adicionam-se pela abertura superior do refrigerante 15 c. c. de água destilada e deixa-se arrefecer. Transfere-se o líquido para um funil de separação, lavando com 50 c. c. de álcool a 50 por cento e agita-se vigorosamente durante um minuto com 50 c. c. de éter do petróleo redestilado, com ponto de ebulição 40°–60°, isento de resíduo e de hidrocarbonetos insaturados e aromáticos (ind. $Br < 1$).

Aguarda-se a separação das duas camadas líquidas, destruindo com algumas gotas de álcool, ou de solução concentrada de hidróxido de potássio, emulsões eventuais, esgota-se a camada aquosa-alcoólica para outro funil de separação e deixa-se ficar a camada etérea.

No segundo funil de separação agita-se a camada aquosa-alcoólica novamente com 50 c. c. de éter do petróleo, aguarda-se a separação das duas camadas líquidas, destruindo, como anteriormente, eventuais emulsões, e esgota-se a camada aquosa-alcoólica para um terceiro funil de separação. A camada etérea reúne-se à do primeiro funil empregado.

No terceiro funil de separação executa-se, com outros 50 c. c. de éter do petróleo, extracção idêntica à efectuada no segundo funil, desprezando-se a camada aquosa-alcoólica, após esgotamento, e reünindo a camada etérea às duas outras já obtidas.

As três camadas etéreas, reünidas no primeiro funil de decantação empregado, agitam-se três vezes com 50 c. c. de álcool a 50 por cento, contendo algumas gotas de álcali, e esgotando o líquido alcoólico, de cada vez, após separação pelo repouso.

O líquido etéreo, assim expurgado de pequenas porções de sabão dissolvido, filtra-se para um balão tarado, lavando o filtro com éter do petróleo. Destila-se a maior parte do éter, immerge-se quási inteiramente o balão, em posição oblíqua, num banho-maria (*c*) em franca ebulição, e deixa-se evaporar os restos de dissolvente, insuflando ar de quando em quando. Coloca-se o balão, em posição horizontal, numa estufa regulada a 100°, secando-se por períodos de quinze minutos até que o seu pêso não varie em mais de 0,1 por cento.

Sendo p o pêso do resíduo, a percentagem de insaponificável é:

$$\text{Insaponificável } {}^{0}/_{0} = 20 \times p$$

Determinação qualitativa dos esteróis

Prova do acetato de fitoesterol

25. O fitoesterol, o colesterol e outros esteróis formam com a digitonina combinações de adição, *digitonidos*, que se podem isolar. Os acetatos de esteróis, obtidos a partir dos digitonidos, examinam-se de forma a permitir a verificação da existência de acetato de fitoesterol.

O acetato de colesterol e o acetato de fitoesterol fundem, respectivamente, entre 114°,3 a 114°,8 e entre 125°,6 a 137°, possuindo ainda o segundo a propriedade de ser menos solúvel no alcool do que o primeiro. Desta forma torna-se possível reconhecer a presença de gorduras de origem vegetal em gorduras de origem animal.

Método internacional

26. *Libertação dos ácidos gordos.* — Num balão de 500 c. c. de capacidade, coberto com um vidro de relógio, saponificam-se, sôbre banho-maria em franca ebulição, cêrca de 50 gramas (*a*) de gordura com 100 c. c. de solução alcoólica de hidróxido de potássio (200 gramas de hidróxido de potássio em 1:000 c. c. de alcool a 70 por cento).

Após a saponificação (meia hora é em geral suficiente) expulsa-se, por ebulição, a maior parte do alcool, adicionam-se 100 c. c. de água fervente e mantém-se a ebulição até completa expulsão do alcool. Libertam-se os ácidos gordos com 50 c. c. de ácido clorídrico a 25 por cento e continua-se a ebulição até os ácidos gordos formarem uma camada sobrenadante, líquida e transparente. Os ácidos gordos filtram-se a quente, usando papel de filtro espêsso, não devendo ser lançados directamente sôbre o papel, mas sôbre uma camada de água quente que primeiro se lança no filtro, até meio. Separa-se a água num funil de separação e filtram-se os ácidos gordos novamente a quente, empregando um filtro de pregas, sêco.

Obtenção dos digitonidos. — Os ácidos gordos reünem-se num copo de 400 c. c. e aquecem-se, até cêrca de 80°, adicionando pouco a pouco 20 c. c. (*b*) de uma solução alcoólica de digitonina, aproximadamente a 1 por cento (0^{g},4 de digitonina (*c*) em 50 c. c. de alcool a 96°). Com auxílio de uma vareta agita-se o líquido várias vezes, mantendo a temperatura a cêrca de 80°, durante uma hora, para que os digitonidos cristalizem. Adicionam-se imediatamente 20 a 100 c. c. de tetracloreto de carbóneo quente e, sem demora, filtra-se com auxílio de trompa, aplicando o filtro num funil de Buchner.

Lava-se o filtro primeiramente com tetracloreto de carbóneo e depois com éter etílico, até ficar isento de ácidos gordos, seca-se a 100° durante dez minutos, transferem-se os cristais para uma pequena cápsula, onde se

---

(*a*) Deve utilizar-se, de preferência, um banho-maria com aquecimento por energia eléctrica, ou então um banho-maria a que se tenha retirado a chama.

(*b*) Em gorduras alimentares esta saponificação não excede o período de uma hora.

(*c*) Deve utilizar-se, de preferência, um banho-maria com aquecimento por energia eléctrica, ou então um banho-maria a que se tenha retirado a chama.

(*a*) Em certas gorduras com pequena percentagem de esteróis podem saponificar-se cêrca de 200 gramas de gordura com 200 c. c. de potassa alcoólica.

(*b*) Partindo de quantidades de gordura superiores a 50 gramas adiciona-se a solução alcoólica de digitonina, na proporção de 10 c. c. para 20 gramas de ácidos gordos.

(*c*) Deve ser ensaiada numa mistura constituída por 192 gramas de banha de porco e 8 gramas de óleo de algodão.

tratam com éter sulfúrico, e executa-se uma nova filtração.

Obtenção dos acetatos de esteróis. — Num tubo de ensaio munido de refrigerante de refluxo tratam-se os cristais, à ebulição, durante quinze minutos, com 3 a 5 c. c. de anidrido acético e evapora-se à secura a solução obtida.

Dissolve-se o resíduo em 10 c. c. de alcool a 96 por cento, quente, filtra-se após alguns minutos e concentra-se até cêrca de 2–3 c. c. Deixam-se cristalizar os acetatos de esteróis e filtram-se com auxílio de trompa. Fazem-se cristalizar por duas vezes, no alcool a 96 por cento, e, após terceira cristalização, secam-se os cristais a 100° e determina-se o seu ponto de fusão (*a*).

Os valores de ponto de fusão superiores a 117° indicam a *presença de acetato de fitoesterol e, por conseguinte, de gordura vegetal.*

Obtenção dos esteróis. — Com cêrca de 3 c. c. de potassa alcoólica *N*/2 saponificam-se os acetatos de esteróis obtidos. Diluem-se com água, extraem-se os esteróis por agitação com éter etílico, lava-se a solução duas ou três vezes com água e evapora-se o éter. Trata-se o resíduo com 10 c. c. de alcool a 96 por cento e deixam-se cristalizar lentamente os esteróis.

O colesterol funde entre 148°,4 e 150°,8 e o fitoesterol entre 132° e 144°.

Ao microscópio podem observar-se os cristais de esteróis, colocando-os directamente sôbre uma lâmina, ou deixando-os nela recristalizar após dissolução numa gota de alcool absoluto.

O colesterol forma cristais ortorrômbicos (fig. 2), a maior parte das vezes com a forma *a* e mais raramente

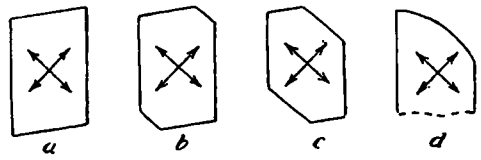

Fig. 2

com as formas *b*, *c* ou *d*. O fitoesterol cristaliza em agulhas vulgarmente pontiagudas (fig. 3, *a*), ou, mais raramente, terminadas em bisel (fig. 3, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, ou *h*). As misturas de fitoesterol e colesterol cristalizam, de uma maneira geral, sob as formas do fitoesterol, só podendo excepcionalmente, no caso de um grande excesso de colesterol, observarem-se as formas restantes da figura.

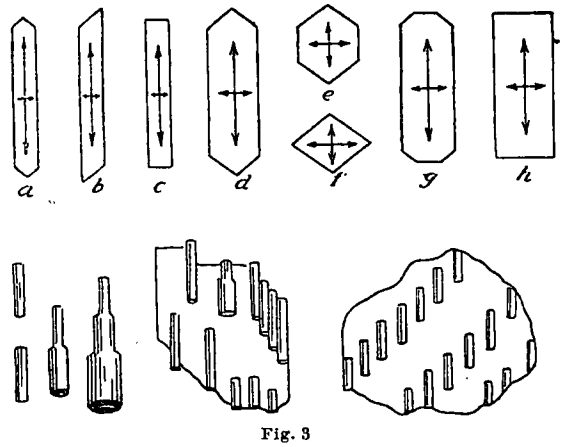

Fig. 3

Substâncias corantes estranhas

27. Consideram-se como contendo substâncias corantes estranhas todas as gorduras alimentares com côr que não lhes seja própria, ou que se apresentem coradas, sendo naturalmente brancas ou incolores. Igualmente se devem considerar contendo substâncias corantes estranhas as gorduras que não satisfaçam às seguintes pesquisas:

Pesquisa segundo a Wizöff

28. Num balão munido de refrigerante de refluxo aquecem-se 50 gramas de gordura com 75 c. c. de alcool absoluto, sôbre banho-maria mantido em franca ebulição. Arrefece-se agitando o balão num banho de água a uma temperatura próxima de 0° e filtra-se a parte fluida, para um tubo de ensaio com 18 a 20 milímetros de diâmetro, após solidificação da gordura.

Nas gorduras refinadas, uma coloração vermelho-amarelada indica a presença de substâncias corantes estranhas, que serão confirmadas por fluorescência à luz de Wood, imprópria da gordura em análise.

Prova de substâncias corantes derivadas da hulha (Wizöff)

29. Dissolvem-se 5 gramas de gordura em 10 c. c. de éter etílico, ou éter do petróleo, e divide-se a solução em duas partes equivalentes, introduzindo cada uma em seu tubo de ensaio. Adicionam-se a uma das partes 5 c. c. de ácido clorídrico a 25 por cento, à outra 5 c. c. de ácido clorídrico a 38 por cento e agitam-se ambas com vigor.

Na presença de corantes derivados da hulha, em quantidade apreciável, qualquer das camadas ácidas, ou ambas, tomam uma coloração vermelha ou amarela. A côr amarela ou castanho-amarelada só deve considerar-se como denunciativa quando desaparecer após adição de algumas gotas de uma solução de cloreto de zinco.

Alterações das gorduras

30. As alterações químicas e bioquímicas das gorduras são reveladas pelos produtos que originam; a hidrólise dos gliceridos pelos ácidos gordos livres, a oxidação dos componentes ácidos saturados, ou ranço cetónico, pelas metil-cetonas e a oxidação das duplas ligações livres dos componentes ácidos insaturados, ou ranço por auto-oxidação, pelos aldeídos.

Hidrólise dos gliceridos

31. Os ácidos gordos libertos pela hidrólise dos gliceridos são avaliados pela acidez da gordura.

Acidez

32. Entende-se por *acidez* de uma gordura a percentagem de ácidos gordos livres nela existentes, e exprime-se em pêso de ácido oleico por 100 gramas de gordura sêca e filtrada. A acidez da gordura de palma poderá ser expressa em ácido palmítico e a das gorduras de copra e palmiste em ácido láurico. Sempre que nos resultados de análise se não faça menção do ácido em que está expressa a acidez, tratar-se-á, por convenção, da acidez expressa em ácido oleico. Em gorduras possuindo ácidos gordos «voláteis solúveis» determina-se a acidez sem prévia isenção da água e executam-se os doseamentos necessários (água e impurezas) para a referir à gordura sêca e filtrada.

Poder-se-á também (*a*) exprimir a acidez em centímetros cúbicos de solução alcalina *N* necessários para neutralizar os ácidos gordos livres de 100 gramas de gor-

(*a*) Pode aplicar-se o método de Knapp modificado (veja-se 66).

(*a*) Em virtude de decisão da Convenção internacional para a unificação da apresentação dos resultados de análise das matérias destinadas à alimentação do homem e dos animais.

dura. *O índice de acidez* (veja-se 77) é também outra forma de exprimir a quantidade de ácidos gordos livres existentes numa gordura.

No caso raríssimo da presença de ácidos inorgânicos revelados pela sua investigação qualitativa (veja-se 19), dever-se-á subtrair à acidez total aquela correspondente aos referidos ácidos (veja-se 20).

33. **Método**

Mistura dissolvente constituída em partes iguais por éter sulfúrico e alcool etílico a 95°, e neutralizada em presença da fenolftaleína por uma solução alcalina $N/10$.

Solução alcalina $N/10$, aquosa ou alcoólica (*a*) de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio.

Determinação

Num balão de Erlenmeyer com 100 c. c. de capacidade dissolvem-se, consoante a acidez esperada, 5 a 10 gramas da gordura isenta de água e filtrada (veja-se 6) em 50 c. c. da mistura dissolvente. Agita-se, adicionam-se algumas gotas de solução alcoólica a 2 por cento de fenolftaleína e titula-se com solução alcalina $N/10$.

Para a determinação da acidez de gorduras bastante coradas é recomendável substituir os balões de Erlenmeyer vulgares por balões acidimétricos (fig. 4), em que a viragem de côr possa ser observada em face de uma pequena espessura de líquido.

Sendo:

p o pêso da quantidade de gordura empregado na determinação e v o volume de solução alcalina $N/10$ gasto na titulação, a acidez é:

$$\text{Acidez expressa em ácido oleico} = \frac{v \times 0{,}0282 \times 100}{p}$$

$$\text{Acidez expressa em ácido palmítico} = \frac{v \times 0{,}0256 \times 100}{p}$$

$$\text{Acidez expressa em ácido láurico} = \frac{v \times 0{,}0200 \times 100}{p}$$

$$\text{Acidez expressa em centímetros cúbicos de solução alcalina } N \text{ por 100 gramas de gordura} = \frac{v \times 10}{p}$$

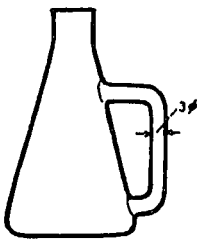

Fig. 4

Ranço cetónico

34. O ranço cetónico é fàcilmente identificado pelo exame organoléptico das gorduras, particularmente de cheiro e sabor suaves, dos quais possam sobressair ao olfacto e paladar as qualidades pungentes e penetrantes das metil-cetonas. A investigação química destas torna-se contudo necessária como meio de reconhecer o ranço cetónico em gorduras possuindo ranço por auto-oxidação, e confirmá-lo em gorduras de fragrância pronunciada ou de acidez elevada, assim como em quaisquer outros casos de exame organoléptico duvidoso.

A prova química do ranço cetónico deve ser apenas admitida como confirmação ou esclarecimento do exame organoléptico, não se devendo considerar concludente em face de gorduras com cheiro e sabor normais.

(*a*) Deve verificar-se o título na ocasião de ser empregada.

Prova do ranço cetónico

35. **Método de Täufel e Thaler**

Ensaio testemunha. — Num balão de 200 c. c. de capacidade, ligado a um refrigerante curto, de Liebig, por intermédio de uniões de vidro esmerilado, introduzem-se 120 c. c. de água destilada, 10 c. c. de uma solução de cloreto férrico a 50 por cento e alguns fragmentos de pedra-pomes. Destilam-se 25 a 30 c. c. para uma proveta de 50 c. c. de capacidade, munida de rôlha esmerilada, e adicionam-se ao destilado 0,4 c. c. de aldeído salicílico, agitando fortemente. Aguarda-se que o aldeído deposite, decanta-se a água até cêrca de 4 c. c., agita-se novamente e adicionam-se, gota a gota, 2 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, tomando as necessárias precauções para que as paredes da proveta não sejam por êle atingidas.

Agita-se vigorosamente e aguarda-se a separação das duas camadas. A camada aquosa inferior apresenta uma turvação leitosa e deve possuir, quando muito, uma coloração ligeiramente rosada. A camada superior, constituída pelo aldeído, toma uma coloração amarelo-pálido ou, por vezes, também, ligeiramente rosada.

Ensaio principal. — No balão de 200 c. c. de capacidade em que se encontra o remanescente de água destilada introduzem-se por intermédio de um funil 10 gramas de gordura (cuidadosamente fundida no caso de ser sólida) e destilam-se novamente 25 a 30 c. c. para outra porveta de 50 c. c. de capacidade, munida de rôlha esmerilada.

Procede-se seguidamente como no ensaio testemunha e observa-se finalmente a côr da camada superior de aldeído, que, na presença de cetonas, é francamente rosada ou vermelho-escuro.

Se em presença do ensaio testemunha surgirem dúvidas, mergulham-se as provetas, durante quinze minutos, num banho-maria em ebulição, a fim de se provocar o avivamento das côres.

Toda a aparelhagem deve ser constituída por vidro, não devendo aplicar-se seja o que fôr de borracha ou cortiça.

Ranço por auto-oxidação

36. O ranço por auto-oxidação, ou, mais pròpriamente, por oxidação das duplas ligações livres dos componentes ácidos insaturados, é fàcilmente identificado pelo exame organoléptico, constituindo o cheiro e sabor característicos dos seus produtos as provas mais simples e evidentes desta alteração. Contudo, em determinados casos, como em gorduras de cheiro e sabor naturais pronunciados, torna-se muitas vezes difícil a sua caracterização apenas por intermédio do olfacto e paladar, e do mesmo modo diferençar, em quaisquer gorduras, o ranço cetónico do ranço por auto-oxidação.

As provas químicas do ranço por auto-oxidação têm por conseguinte aplicação para confirmar os resultados do exame organoléptico ou esclarecer em caso de dúvidas suscitadas ao olfacto ou paladar, não devendo ser consideradas concludentes em face de gorduras com cheiro e sabor normais.

Prova do ranço por auto-oxidação (*a*)

37. **Prova dos aldeídos (método de von Fellenberg)** (*b*)

Reagente (ácido sulfo-fucsínico). — Em 800 c. c. de água dissolvem-se, a quente, 5 gramas de fucsina,

(*a*) O método do bissulfito devido a Lea (*Ind. Eng. Chem. anal.*, ed. 1932, IV, 209) e o índice de aldeídos devido a Schibsted (*Ind. Eng. Chem. anal.*, ed. 1934, VI, 241) constituem, teòricamente, as melhores provas quantitativas do ranço por auto-oxidação, carecendo, contudo, ainda de confirmação prática.

(*b*) Modificação do antigo método de Schiff.

deixa-se arrefecer, adicionam-se 5g,4 de metabissulfito de potássio ($K_2S_2O_5$) dissolvido em 20 c. c. de água e depois 100 c. c. de ácido clorídrico *N*. Perfaz-se o volume de um litro, agita-se, deixa-se em repouso durante duas horas, completa-se o descoramento por agitação com carvão animal e filtra-se.

Este reagente pode manter-se pelo menos uma semana, ao abrigo da luz, não se devendo empregar logo que tem início o aparecimento de coloração.

Método. — Dissolve-se 1 c. c. de gordura em 1 c. c. de clorofórmio e procede-se de forma que a temperatura da solução seja cêrca de 20°. Agita-se, durante dois minutos, com 2 c. c. do reagente e deixa-se em repouso, ao abrigo da luz, durante dez minutos.

Uma coloração em qualquer das camadas, ou em ambas, indica ranço por auto-oxidação.

Prova do aldeído epihidrínico (reacção de Kreiss)

Método de Kreiss. — Este método aplica-se apenas a gorduras vegetais refinadas pelo processo dos alcalis (*a*) e a gorduras animais.

Reagente. — Solução a 0,1 por cento de floroglucina em éter sulfúrico isento de peróxido dietilénico. O éter sulfúrico isenta-se do peróxido por destilação sôbre hidróxido de sódio.

Método. — Agitam-se enèrgicamente, durante um minuto, 2 c. c. de gordura (fundida quando se tratar de gordura sólida) (*b*) com 2 c. c. de ácido clorídrico $d=1,19$. Adicionam-se imediatamente 2 c. c. de reagente, procede-se a nova agitação por igual período de tempo e deixam-se separar, pelo repouso, as duas camadas, ácida e etérea. Uma côr rosa, vermelha, ou mesmo violeta, da camada ácida inferior indica ranço por auto-oxidação.

O ácido clorídrico empregado deve encontrar-se isento de nitritos e cloreto de nitrosilo, devendo verificar-se, sempre que se enceta uma nova embalagem, se não tem lugar o aparecimento de uma falsa coloração, aplicando o método a uma gordura sem ranço.

As colorações obtidas em gorduras que possam encontrar-se coradas artificialmente devem comparar-se às obtidas, nas mesmas gorduras, pela aplicação do método sem adição de floroglucina, ou seja, substituindo apenas o reagente por éter sulfúrico.

Substâncias conservantes

38. Nas gorduras alimentares consideram-se como conservantes as substâncias estranhas, adicionadas com a finalidade de impedir ou dificultar o desenvolvimento de alterações.

As substâncias conservantes vulgarmente adicionadas às gorduras alimentares podem ser de natureza mineral e de natureza orgânica, encontrando-se entre as últimas não só substâncias alifáticas como também substâncias aromáticas.

As investigações das substâncias conservantes devem incidir sôbre as gorduras não filtradas.

(*a*) Os falsos resultados positivos obtidos em gorduras vegetais não refinadas podem distinguir-se dos resultados verdadeiros por processos espectro-fotométricos (Porvick, W. C./J. Acric. Pes., 1923, xxvi, 323).

(*b*) Gorduras com ponto de fusão bastante elevado empregam-se dissolvidas em éter sulfúrico ou benzol.

Substâncias minerais conservantes

Sal das cozinhas

Pesquisa

39. Agitam-se 2 a 3 gramas de gordura com 10 c. c. de água destilada, em ebulição, procedendo-se depois à investigação do anião cloro (*a*).

Determinação

40. A percentagem de cloreto de sódio contido numa gordura calcula-se a partir da determinação quantitativa do anião cloro por qualquer dos seguintes processos:

a) A cinza obtida pelo método descrito (veja-se 16), a partir de 10 a 50 gramas de gordura não filtrada, consoante a percentagem de cloretos, trata-se com cêrca de 25 c. c. de água destilada, em ebulição, e determina-se o anião cloro pelo método de Mohr.

b) Dissolvem-se 50 gramas de gordura, não filtrada, em 100 c. c. de éter etílico, agitam-se longa e vigorosamente com 25 c. c. de água destilada, num funil de separação, deixam-se decantar as duas camadas líquidas e recolhe-se a água.

Executam-se novas lavagens com água destilada, até isenção de cloretos, e nas águas de lavagem concentradas até 25 c. c., ou numa parte alíquota, titula-se o anião cloro pelo método de Mohr.

Titulação do anião cloro pelo método de Mohr:

Reagentes. — Solução de nitrato de prata N/10. — Pesam-se 4g,2470 de nitrato de prata e dissolvem-se em 250 c. c. de água destilada.

Solução saturada de cromato amarelo de potássio. — Dissolvem-se 50 gramas de cromato amarelo de potássio em 100 c. c. de água em ebulição e deixa-se arrefecer.

Método. — A um volume de solução aquosa dos cloretos, inferior ou igual a 25 c. c., adicionam-se 2 gotas da solução de cromato de potássio e, agitando, titula-se o anião cloro com a solução de nitrato de prata *N*/10 até que se obtenha uma coloração vermelha persistente (côr de carne de salmão). Em 25 c. c. de água destilada deve efectuar-se um ensaio testemunha.

1 c. c. de $AgNO_3$, *N*/10, corresponde a 0,003546 de cloro ou

1 c. c. de $AgNO_3$, *N*/10, corresponde a 0,005846 de *NaCl*.

Ácido bórico

Pesquisa

41. *Prova pelo papel amarelo de cúrcuma.* — Num balão de Erlenmeyer agitam-se enèrgicamente durante meio minuto 50 gramas de gordura fundida com 30 c. c. de água destilada, à temperatura de 50°, após adição de 0,2 c. c. de ácido clorídrico a 25 por cento. O balão aquece-se sôbre banho-maria até à separação das duas camadas (aquosa e de gordura), filtra-se a camada aquosa e alcaliniza-se fracamente o meio com solução *N*/10 de hidróxido de sódio, empregando a fenolftaleína como indicador.

Tomam-se 5 c. c. do filtrado e filtram-se depois de serem acidulados com 0,5 c. c. de ácido clorídrico a 25 por cento. Umedece-se, até meio, uma tira de papel de cúrcuma no líquido filtrado e seca-se em seguida entre 60° a 70° sôbre um vidro de relógio.

Se não se nota qualquer modificação da côr primitiva do papel, a gordura não contém ácido bórico, mas se pelo contrário, é visível uma modificação da côr para vermelho ou alaranjado, toca-se na tira de papel com

(*a*) Pesquisa-se pelo nitrato de prata em meio nítrico.

uma vareta prèviamente mergulhada numa solução a 2 por cento de carbonato de sódio anidro. Uma nódoa vermelho acastanhada ou vermelho violeta, tal como se forma sôbre uma tira de papel amarelo de cúrcuma testemunha (não mergulhada no filtrado), indica ainda a ausência de ácido bórico. Uma nódoa azul prova, pelo contrário, a presença de ácido bórico.

No caso de colorações azul-violetas, ou de qualquer outra forma duvidosas, decidirá o ensaio pirognóstico.

42. *Ensaio pirognóstico.* — Numa cápsula de porcelana ou quartzo evaporam-se, à secura, 5 c. c. do filtrado alcalino obtido para a prova anterior. Carboniza-se o resíduo à chama fraca, incinera-se levigando, tendo o cuidado de não ultrapassar 120° quando se levam à secura os líquidos de levigação.

Adiciona-se à cinza uma mistura de 5 c. c. de alcool metílico e 0,5 c. c. de ácido sulfúrico concentrado, tritura-se e transfere-se para um balão de Erlenmeyer de 100 c. c. de capacidade, lavando com 5 c. c. de alcool metílico. Rolha-se o balão, agita-se repetidas vezes pelo espaço de meia hora e destila-se por completo o alcool metílico para outro balão com 6 centímetros de altura e 40 c. c. de capacidade. Adapta-se, em seguida, a êste balão uma rôlha atravessada por dois tubos de vidro, um dos quais desce até ao fundo e o outro apenas até ao nivel do gargalo. Êste último tubo possue na extremidade superior, fora do balão, uma pequena chapa de platina perfurada.

Faz-se passar através do líquido uma corrente de hidrogénio lavado e sêco, que, após expulsão completa do ar, se inflama à saída do balão, junto à chapa de platina. A corrente deve ser regulada de forma que a chama possua 2 a 3 centímetros de comprimento.

Na presença do ácido bórico a chama toma a coloração verde.

O ensaio pode realizar-se mais simplesmente adicionando às cinzas e misturando uma gota de ácido sulfúrico concentrado e um pouco de alcool etílico. No caso de existir ácido bórico e se o ácido sulfúrico o libertar, a chama do alcool toma uma coloração verde.

Ácido fluorídrico e ácido fluossilícico

Pesquisa

43. Misturam-se 30 c. c. de gordura fundida com 30 c. c. de água num balão de 500 c. c. de capacidade, munido de refrigerante de refluxo e de um tubo de condução de vapor. Introduz-se uma corrente de vapor durante meia hora, filtra-se após arrefecimento e adiciona-se leite de cal ao filtrado até forte reacção alcalina. Deixa-se sedimentar, filtra-se, leva-se à secura e tritura-se o resíduo num cadinho de platina ou de chumbo com 3 gotas de água destilada. Adiciona-se 1 c. c. de ácido sulfúrico e adapta-se imediatamente ao cadinho um pequeno vidro de relógio ou balão inutilizado coberto externamente por uma camada de cera, apresentando nalguns pontos soluções de continuïdade. Aquece-se brandamente, sôbre placa de amianto, durante uma hora e de forma que não funda a camada de cera. Depois de arrefecer deixa-se em repouso durante um período de tempo bastante longo.

A presença de ácido fluorídrico ou ácido fluossilícico fica provada, depois de retirada a camada de cera, quando se verifique encontrar-se o vidro atacado nos pontos onde existiam as soluções de continuïdade.

Anidrido sulfuroso e sulfitos

Pesquisa

44. Introduzem-se 30 gramas de gordura num balão de Erlenmeyer com 100 c. c. de capacidade e agitam-se com 5 c. c. de ácido fosfórico a 25 por cento. Coloca-se uma rôlha, a que se fixa uma tira de papel de amido iodetado (*a*), de forma que a sua extremidade inferior, umedecida em água destilada, fique a cêrca de 1 centímetro da superfície da massa gordurosa. Se decorridos dez minutos a tira de papel não se cora de azul, coloca-se o balão sôbre banho-maria, levantando um pouco a rôlha e agita-se. Se não aparece a côr azul transitória ou permanente após dez minutos, rolha-se o balão hermèticamente e deixa-se arrefecer, agitando repetidas vezes. Se passada meia hora não se apresenta a côr azul, considera-se a gordura isenta de anidrido sulfuroso.

Em qualquer dos casos o aparecimento da côr azul revela a presença de anidrido sulfuroso.

A existência de anidrido sulfuroso pode comprovar-se, quando haja dúvidas, pelo seguinte processo:

Num balão de destilação com 500 c. c. de capacidade agitam-se 50 gramas de gordura fundida com 50 c. c. de água. Fecha-se o balão com uma rôlha atravessada por três tubos de vidro, dois dos quais descem até ao fundo e o outro até ao nivel do gargalo ligando-se externamente a uma pequena tina por intermédio de um refrigerante. Introduz-se uma corrente de anidrido carbónico, isenta de compostos de enxôfre, através de um dos tubos que desce até ao fundo e, após expulsão completa do ar, lançam-se na tina 50 c. c. de uma solução de iodo e iodeto de potássio (5 gramas de iodo ressublimado e 7g,5 de iodeto de potássio em 1:000 c. c. de água destilada). Em seguida levanta-se a rôlha, sem interromper a corrente de anidrido carbónico, e adicionam-se 10 c. c. de ácido fosfórico a 25 por cento. Coloca-se novamente a rôlha e introduz-se, pelo outro tubo, uma corrente de vapor de água sem que se interrompa a de anidrido carbónico. Quando o volume de líquido na tina atinge 50 c. c. transfere-se para um copo, lavando com água destilada, e adicionam-se algumas gotas de ácido clorídrico. Leva-se à ebulição e procede-se à pesquisa de sulfatos por intermédio de uma solução de cloreto de bário a 10 por cento.

A formação de um precipitado branco de sulfato de bário comprova a existência de anidrido sulfuroso ou sulfitos.

Hipossulfitos

Pesquisa

45. Agitam-se 50 gramas de gordura com 50 c. c. de água destilada num balão de 500 c. c. de capacidade munido de refrigerante de refluxo. Faz-se passar uma corrente de vapor de água durante meia hora, filtra-se após arrefecimento e adiciona-se ácido clorídrico ao filtrado.

Caso tenha lugar a formação de um precipitado dificilmente solúvel no éter etílico, filtra-se novamente e lava-se com água destilada.

Dissolve-se o precipitado em 25 c. c. de hidróxido de sódio a 5 por cento e leva-sa à ebulição com 50 c. c. de água de bromo, saturada. Acidula-se em seguida com ácido clorídrico e filtra-se.

Se a gordura contiver hipossulfitos dá-se a precipitação do sulfato de bário no filtrado pela adição, a quente, de solução de cloreto de bário a 10 por cento.

Substâncias orgânicas conservantes

Substâncias alifáticas

Aldeído fórmico e substâncias que o originam

Pesquisa

46. Aquecem-se com precaução, num balão, 50 gramas de gordura com 2 a 3 gramas de ácido tartárico e

(*a*) Solução de 0g,1 de iodeto de potássio em 100 c. c. de cozimento de amido a 1 por cento.

50 c. c. de água destilada. Encontrando-se a gordura fundida, submete-se a mistura a uma destilação em corrente de vapor de água e recolhem-se 50 c. c. do destilado. Após agitação e filtração introduzem-se 5 c. c. do destilado num tubo de ensaio amplo e levam-se à ebulição, durante um minuto, com 2 c. c. de leite fresco e 7 c. c. de uma solução de ácido clorídrico a 25 por cento, contendo por 100 c. c. 0,2 c. c. de uma solução de cloreto férrico a 10 por cento.

Se não se verifica uma coloração violeta, adiciona-se amónia, em excesso, ao restante destilado e evapora-se à secura, juntando amónia repetidas vezes de forma a manter o líquido alcalino (*a*).

Dissolve-se o resíduo em 0,2 c. c. de água destilada e mistura-se sôbre uma lâmina uma gota desta solução com uma gota de solução saturada de cloreto mercúrico.

Se nesta ocasião ou passado algum tempo tem lugar a formação de um precipitado regular e cristalino (ao microscópio, estrêlas de três ou mais raios e depois octaedros), está provada a presença de aldeído fórmico.

Ácido fórmico e formiatos

Pesquisa

47. Aquecem-se com precaução, num balão, 50 gramas de gordura com 2 a 3 gramas de ácido tartárico e 50 c. c. de água destilada. Encontrando-se a gordura fundida, submete-se a mistura a uma destilação em corrente de vapor de água, recolhendo-se 50 c. c. do destilado, que se levam à secura, sôbre banho-maria, depois de adicionados com 10 c. c. de solução *N* de hidróxido de sódio. Dissolve-se o resíduo em 10 c. c. de água destilada e 5 c. c. de ácido clorídrico a 20 por cento, transferindo-se para um balão coberto por vidro de relógio. Adicionam-se 0^{g},5 de magnésio (em limalha), aquecendo prèviamente a 130°, durante uma hora, no caso da pesquisa do aldeído fórmico ter dado resultado positivo. Deixa-se em repouso durante duas horas, decantam-se 5 c. c. da solução para um tubo de ensaio amplo e prossegue-se como se descreve para a pesquisa do aldeído fórmico, levando à ebulição com leite e solução de ácido clorídrico a 25 por cento, contendo por 100 c. c. 0,2 de uma solução de cloreto férrico a 10 por cento.

Se o líquido ou, pelo menos, a albumina coagulada pela ebulição apresenta uma côr nìtidamente violeta, fica provada a existência de ácido fórmico.

Substâncias aromáticas

Ácido salicílico e seus compostos

Pesquisa

48. Num tubo de ensaio misturam-se 4 c. c. de alcool a 20 por cento com 2 a 3 gotas de uma solução recente de cloreto férrico a 0,05 por cento. Adicionam-se 2 c. c. de gordura fundida e agita-se vigorosamente. Na presença de ácido salicílico a camada aquosa inferior apresenta uma coloração roxa ou violeta.

Ácido cinâmico

Extracção

49. Num funil de separação agitam-se 25 gramas de gordura (fundida) com um volume equivalente de água destilada, aquecida a uma temperatura próxima da de ebulição, e 0,5 c. c. de ácido sulfúrico diluído (1+4). Filtra-se a camada aquosa por um filtro prèviamente umedecido, agita-se o filtrado vigorosamente noutro funil de separação, com um volume duplo de éter etílico, e esgota-se a água, após a separação das duas camadas. Toma-se a camada etérea, destila-se o éter e trata-se o resíduo com 2 a 3 c. c. de água destilada, aquecida a uma temperatura próxima da de ebulição. Filtra-se novamente, para eliminar vestígios de gordura, agita-se o filtrado, como anteriormente, com um volume duplo de éter etílico, toma-se a camada etérea e evapora-se o éter.

Pesquisa

50. Num tubo de ensaio dissolve-se o resíduo de evaporação do éter com uma gota da solução *N* de hidróxido de sódio e 2 a 3 gotas de água destilada. Adiciona-se 1 gota de solução de permanganato de potássio a 5 por cento e acidifica-se com 1 gota de ácido sulfúrico diluído (1+4).

No caso de a gordura conter ácido cinâmico, desenvolve-se o cheiro peculiar do aldeído benzóico, que se acentua pelo aquecimento a banho-maria.

Ácido benzóico

Extracção

51. Procede-se como para o ácido cinâmico (veja-se 49), excepto quando se tenha verificado a presença dêste, de ácido salicílico ou de ambos; então, para que se possa proceder à pesquisa de ácido benzóico, dever-se-á separar qualquer dêstes ácidos, ou ambos, após a extracção, como a seguir se descreve.

Trata-se o resíduo de evaporação do éter com 1 c. c. de água destilada, aquece-se a banho-maria e deixa-se cristalizar a maior parte do ácido cinâmico à temperatura do ambiente. Filtra-se por filtro de 3 centímetros de diâmetro, sem proceder a qualquer lavagem, adiciona-se ao filtrado 1 gota de solução *N* de hidróxido de sódio e 1 gota de solução a 5 por cento de permanganato de potássio. Leva-se à ebulição e descora-se, após arrefecimento, com algumas gotas de solução de bissulfito de potássio e 1 gota de ácido sulfúrico diluído (1+4). Agita-se tudo, num pequeno funil de separação, com um pequeno volume de éter etílico, esgota-se a camada aquosa, retira-se a camada etérea e evapora-se o éter.

Quando esteja presente o ácido salicílico, torna-se necessário aumentar com algumas gotas a quantidade de solução *N* de hidróxido de sódio a adicionar e, igualmente, a de solução de permanganato, de forma que a solução alcalina aquecida a banho-maria conserve a sua côr vermelha durante alguns minutos.

Pesquisa

52. Num tubo de ensaio adicionam-se ao resíduo de evaporação do éter 0^{g},1 de nitrato de potássio e 1 c. c. de ácido sulfúrico concentrado. Aquece-se durante vinte minutos sôbre banho-maria em franca ebulição, deixa-se arrefecer e dilue-se com 2 c. c. de água destilada. Deixa-se novamente arrefecer, adicionam-se 5 c. c. de éter etílico e agita-se enèrgicamente num pequeno funil de separação. Esgota-se a camada ácida e lava-se a camada etérea, por agitação, com 0,5 c. c. de água destilada. Retira-se a camada etérea, evapora-se o éter num tubo de ensaio, adicionam-se ao resíduo 0,25 c. c. de amónia concentrada e deixa-se arrefecer. Adiciona-se um pequeno cristal (cêrca de 0^{g},05) de cloridrato de hidroxilamina, aquece-se, agitando, sôbre banho-maria em ebulição durante cinco segundos rigorosamente verificados, deixa-se arrefecer e dilue-se com 0,75 c. c. de água destilada.

Caso se verifique uma coloração vermelha, fica demonstrada a presença de ácido benzóico, podendo exe-

(*a*) Na presença de grandes quantidades de aldeído fórmico verifica-se imediatamente no resíduo a existência de hexametilena tetra-azoto.

cutar-se, para melhor segurança da apreciação, um ensaio sem gordura.

Combinações aromáticas cloradas

Ácido microbínico (o-e p-clorobenzóico), p-cloronetacresol (6-cloro-3-oximetilbenzina), cloroxilenol (2-cloro-5-oxi-1,3-dimetilbenzina), clorotimol (6 cloro-3 oxi-1-metil-4-isopropilbenzina), etc.

Extracção

53. Procede-se como para o ácido cinâmico (veja-se 49).

Pesquisa

54. Numa cápsula de platina adiciona-se ao resíduo de evaporação do éter 1 gota de uma solução saturada de hidróxido de potássio isento de cloro e um pequeno cristal de nitrato de sódio igualmente isento de cloro. Seca-se com cuidado, calcina-se ao rubro sombrio, trata-se após arrefecimento com algumas gotas de água destilada, acidifica-se com ácido nítrico e procede-se à investigação do anião cloro.

Ácido p-oxibenzóico e seus ésteres (*a*)

Extracção

55. Procede-se como para o ácido cinâmico (veja-se 49).

Pesquisa

56. *Reagente de Denigès.* — Dissolvem-se 5 gramas de óxido mercúrico em 20 c. c. de ácido sulfúrico concentrado e 100 c. c. de água destilada.

Método. — Trata-se o resíduo de evaporação do éter com 1 c. c. de reagente de Denigès, aquece-se sôbre banho-maria em franca ebulição durante dois minutos rigorosamente verificados, deixa-se arrefecer e adiciona-se 1 gota de solução a 2 por cento de nitrito de sódio, recentemente preparada.

A presença do ácido p-oxibenzóico, ou dos seus ésteres, na gordura é denunciada, imediatamente, por uma coloração violeta-avermelhada, quando de percentagens relativamente elevadas destas substâncias conservantes, ou após alguns segundos, atingindo o seu máximo passados três a cinco minutos, quando de percentagens menores. Em qualquer dos casos, a coloração violeta-avermelhada deve persistir durante horas. O ácido salicílico dá igualmente uma coloração violeta-avermelhada menos estável.

A vanilina (*b*) e o óleo de sinalbina (*c*) podem, igualmente, dar uma reacção idêntica à do ácido p-oxibenzóico, não sendo contudo de esperar a sua presença em gorduras.

Porém, caso assim não suceda, poder-se-á separar a vanilina, após extracção, tratando o resíduo de evaporação do éter com 1 c. c. de solução saturada e recente de bissulfito. Deixa-se repousar durante dez minutos, agita-se com 5 c. c. de éter etílico, separa-se a camada etérea, evapora-se o éter e procede-se à pesquisa do ácido p-oxibenzóico.

O óleo de sinalbina separa-se, após a extracção, agitando o resíduo de evaporação do éter com um pequeno volume de água quente. Deixa-se arrefecer, filtra-se por filtro umedecido, agita-se o filtrado (geralmente turvo) com um volume duplo de éter etílico, separa-se a camada etérea, adiciona-se um pequeno volume de reagente de Denigès, separa-se a camada etérea e evapora-se o éter. Trata-se o resíduo novamente pelo éter, agita-se com água destilada, separa-se a camada etérea, evapora-se o éter e procede-se à pesquisa do ácido p-oxibenzóico.

(*a*) O éster metílico encontra-se no comércio com os nomes de Nipagin M., Solbrol M. Agipan; o éster etílico com os nomes de Nipagin A., Solbrol A. e o éster propílico com os nomes de Nipasol, Solbrol P.
(*b*) Existente na baunilha.
(*c*) Existente na mostarda branca.

Características físicas

57. As características físicas determinam-se na substância filtrada e isenta de água (veja-se 6).

Densidade

58. Entende-se por densidade de uma gordura à temperatura t a sua densidade absoluta, ou seja a massa da unidade de volume expressa em gramas por centímetro cúbico e representada simbòlicamente por Dt (*a*).

A densidade absoluta difere em cêrca de 0,000027 da densidade em relação à água à temperatura de 4° ($d\frac{t}{4}$), que basta, por conseguinte, determinar. A temperatura t escolhida é a de 20° C.

Determinação pelo densímetro

59. Para análise sumária de gorduras líquidas ou outros fins técnicos em que seja admissível um êrro na determinação da densidade de $\pm 0{,}001$, como para o cálculo de taras e capacidades, pode esta ser efectuada por intermédio de densímetros aferidos em relação à densidade a 20°/4°. As escalas dos densímetros devem encontrar-se divididas, pelo menos, em milésimos, não sendo admitidas outras escalas.

A leitura efectua-se a uma temperatura t o mais próximo possível de 20°, e só passados quinze minutos de o densímetro se encontrar mergulhado na substância mantida a essa temperatura. Devem seguir-se as indicações fornecidas pelos fabricantes dos densímetros e utilizar-se, apenas, os que tenham sido contrastados com valores determinados pelo picnómetro. As provetas em que se realizam as determinações não devem possuir diâmetro interno inferior a 40 milímetros.

As correcções para referir os resultados à temperatura de 20° efectuam-se pelas fórmulas seguintes:

$$D_{20°} = Dt_1 + (t_1 - 20) \times 0{,}00068$$

se fôr t_1 superior a 20°, ou

$$D_{20°} = Dt_1 - (20 - t_1) \times 0{,}00068$$

se fôr t_1 inferior a 20°.

Determinação pelo picnómetro

60. As determinações da densidade das gorduras por picnómetro admitem, apenas, erros de $\pm 0{,}0005$. Os picnómetros mais adequados são os de Sprengel, mas podem empregar-se os de Ostwald, ou mesmo os de Reischauer (fig. 5).

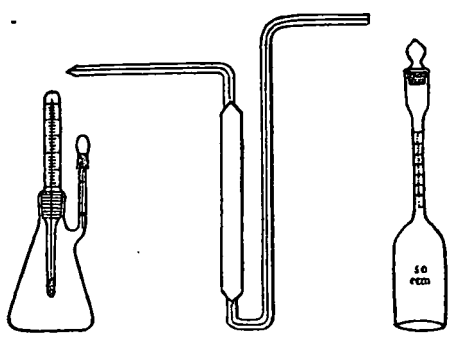

Fig. 5

(*a*) Definição internacional.

a) Gorduras líquidas

61. Para determinação da densidade de gorduras líquidas pelo picnómetro procede-se do seguinte modo:

Pesa-se o picnómetro depois de perfeitamente limpo e sêco, enche-se com água destilada recentemente fervida, de modo que não fique qualquer bôlha de ar interposta, e mergulha-se num banho de água à temperatura de 20°±0,2 (*a*), verificada por termómetro dividido em quintos ou décimos do grau. Mantém-se o picnómetro no banho durante meia hora, acerta-se a água destilada nêle contida pela marca do tubo capilar, rolha-se o picnómetro, limpa-se externamente com um pano ou papel de filtro que não desfibre e pesa-se após encontrar-se à temperatura do ambiente.

Despeja-se o picnómetro, lava-se com alcool, depois com éter e seca-se insuflando ar sêco; enche-se com a gordura, de modo que não fique qualquer bôlha de ar intercalada, e mergulha-se novamente, durante meia hora, num banho de água mantida à temperatura de 20°±0,2 (*a*). Deixa-se o picnómetro no banho durante meia hora, acerta-se a gordura pela marca do tubo capilar, rolha-se, limpa-se e pesa-se como anteriormente.

A densidade da gordura calcula-se pela fórmula:

$$D_{20} = D + 0{,}0012\ (1 - D)$$

sendo:

$$D = \left(\frac{c-a}{b-a}\right) 0{,}99823$$

em que:

a = pêso do picnómetro;
b = pêso do picnómetro com água a 20°;
c = pêso do picnómetro com gordura a 20°.

b) Gorduras sólidas

62. Para a determinação da densidade de gorduras sólidas procede-se, como no caso das gorduras líquidas, às determinações do pêso do picnómetro e do pêso do picnómetro com água destilada a 20°. Introduz-se cuidadosamente a gordura fundida até cêrca de um têrço do volume do picnómetro, de modo que não fique qualquer bôlha de ar intercalada, deixa-se solidificar, rolha-se e pesa-se.

Preenche-se o picnómetro com água destilada recentemente fervida, que se adiciona sôbre a gordura solidificada, mergulha-se no banho de água a 20°±0,2 (*a*) durante meia hora, acerta-se o volume da água destilada pela marca do tubo capilar, rolha-se, limpa-se e pesa-se.

A densidade da gordura calcula-se pela fórmula:

$$D_{20} = D + 0{,}0012\ (1 - D)$$

sendo

$$D = \left(\frac{c-a}{(b-a)-(d-c)}\right) 0{,}99823$$

em que:

a = pêso do picnómetro;
b = pêso do picnómetro com água a 20°;
c = pêso do picnómetro com gordura;
d = pêso do picnómetro com gordura e água a 20°.

Ponto de fusão

63. Entende-se por ponto de fusão a temperatura a que uma substância, sob determinada pressão, passa do estado sólido ao líquido.

(*a*) Isto é, admite-se uma oscilação de 0,2 do grau.

Na análise das gorduras alimentares o ponto de fusão pode determinar-se:

a) Na gordura;

b) Nos ácidos gordos totais insolúveis na água, não permitindo, quer a mistura dos gliceridos, no primeiro caso, quer a mistura dos ácidos gordos, no segundo caso, a existência de um ponto de fusão nítido. Há por conseguinte a considerar um intervalo entre a temperatura a que a substância começa a tornar-se fluida e a temperatura a que fica completamente fundida (transparente). Os métodos de determinação são, portanto, convencionais.

O ponto de fusão de gorduras ou dos ácidos gordos depende do estado de solidificação, havendo que considerar o correspondente ao ponto de fusão mais elevado. Este facto implica uma preparação prévia da substância (refrigeração).

Para determinar o ponto de fusão dos ácidos gordos totais insolúveis na água procede-se, prèviamente, à separação dêstes.

Separação dos ácidos gordos totais insolúveis na água

64. Num balão munido de refrigerante de refluxo saponificam-se 50 gramas de gordura com 150 c. c. de solução alcoólica, aproximadamente 2*N*, de hidróxido de potássio sôbre banho-maria em franca ebulição. Transfere-se o líquido para uma cápsula de 2:000 c. c. de capacidade, lavando com 1:000 c. c. de água destilada e quente, adicionam-se alguns fragmentos de pedra-pomes e mantém-se à temperatura da ebulição até completa expulsão do alcool. Transfere-se o conteúdo quantitativamente para um balão de 2:000 c. c., perfaz-se aproximadamente o volume primitivo com água destilada, libertam-se os ácidos gordos com ácido clorídrico diluído, até reacção ácida (em presença da fenolftaleína), e aquece-se à ebulição até os ácidos gordos formarem uma camada sobrenadante, líquida e transparente.

Sifona-se a camada aquosa e lavam-se os ácidos gordos com água em ebulição, tantas vezes quantas as necessárias para que as águas de lavagem sifonadas não apresentem reacção ácida. As últimas lavagens podem realizar-se num funil de separação.

Deshidratam-se os ácidos gordos com sulfato de sódio anidro, sôbre banho-maria, e filtram-se a quente.

Determinação

65. *Método da Wizöff.* — Empregam-se tubos capilares em forma de U, de vidro, com 1^{mm},4 a 1^{mm},5 de diâmetro interno e 0^{mm},15 a 0^{mm},2 de espessura de paredes. Uma das hastes deve medir cêrca de 60 milímetros, a outra 80 milímetros e a distância entre ambas 5 milímetros.

A gordura fundida introduz-se pela haste maior, de forma que 1 centímetro acima da curvatura fique uma extensão de 1 centímetro cheia de substância, e em seguida, como preparação prévia, deixa-se vinte e quatro horas a uma temperatura inferior a 10° ou sôbre gêlo. A determinação pode também realizar-se após uma hora de repouso sôbre gêlo, o que deve ser indicado no boletim de análise e não é aplicável em análises de fiscalização.

Passado o tempo prescrito, fixa-se o tubo capilar a um termómetro graduado em quintos ou décimos de grau, de tal modo que a curvatura fique ao nivel do depósito de mercúrio.

Para a determinação utilizam-se dois copos dispostos um dentro do outro, sem contactarem, ambos munidos de agitador de argola e cheios de água recentemente

fervida. Introduz-se o termómetro no copo interno, de maneira que as extremidades do tubo capilar fiquem acima da superfície livre da água. Aquece-se o sistema, assente sôbre placa de amianto, de modo que a temperatura não se eleve mais do que 1° por minuto, agita-se de vez em quando e observa-se a temperatura a que a substância começa a deslizar pelo tubo (ponto de fusão inicial). A temperatura a que a substância, observada sôbre um fundo negro, se torna completamente transparente (ponto de fusão completa) constitue o valor que se procura determinar.

66. *Método de Knapp modificado.* — O método de Knapp modificado deverá aplicar-se quando a quantidade de substância fôr tam deminuta que se torne impossível o enchimento dos tubos capilares.

Numa pequena cápsula contendo mercúrio distribue-se a substância fundida sôbre a superfície livre do metal, de forma a ficar dividida em pequenas partículas, e em seguida, como preparação prévia, deixa-se vinte e quatro horas a uma temperatura inferior a 10° ou sôbre gêlo.

Passado o tempo prescrito coloca-se a cápsula no copo interno de um dispositivo igual ao utilizado para o método da Wizöff, substituindo-se a água por qualquer outro líquido apropriado (*a*) quando haja que determinar pontos de fusão bastante elevados. Monta-se sôbre a cápsula um termómetro graduado em quintos ou décimos de grau, de forma a ficar a sua parte inferior mergulhada no metal, aquecendo o sistema de modo que a temperatura não se eleve mais do que 1° por minuto. Considera-se como ponto de fusão o valor lido na ocasião em que as partículas da substância se tornam líquidas sôbre o mercúrio.

67. *Correcção.* — Na determinação de pontos de fusão bastante elevados, em que fica uma grande extensão da coluna de mercúrio do termómetro emergente do líquido que possue a temperatura desejada, deve proceder-se à seguinte correcção da leitura efectuada na escala do termómetro:

$$S = T + n\,(T - t) \times 0{,}000154$$

sendo:

S = leitura corrigida;
T = leitura feita na escala do termómetro;
n = número de graus centígrados abrangidos pela extensão da coluna de mercúrio emergente;
t = temperatura média do ar que cerca a coluna emergente, observada num termómetro ligado ao primeiro de forma a ficar o seu depósito de mercúrio a meia altura da coluna emergente.

Ponto de solidificação

68. Após fusão da substância considera-se como ponto de solidificação o valor máximo de uma ligeira subida de temperatura ou o da suspensão temporária do seu abaixamento devido à perda do calor de fusão latente.

Na análise das gorduras alimentares o ponto de solidificação pode determinar-se:

a) Na gordura;
b) Nos ácidos gordos totais insolúveis na água.

O ponto de solidificação dos ácidos gordos totais insolúveis na água, ou «título», deve preferir-se ao ponto de solidificação da gordura, que varia com a percentagem de ácidos gordos livres. Para determinar o «título» procede-se, prèviamente, à separação dos ácidos gordos totais insolúveis na água (veja-se 64), os quais se deixam cristalizar num exsicador durante vinte e quatro horas.

Determinação

69. *Método de Shukoff.* — Com a substância fundida a uma temperatura que não ultrapasse 5° a 10° o ponto de fusão, enche-se um balão de Shukoff, pequeno «termos» de 10 a 50 c. c. de capacidade (fig. 6). Tapa-se o balão, hermèticamente, com uma rôlha atravessada por um termómetro graduado em décimos ou quintos de grau, de maneira que o depósito de mercúrio fique, aproximadamente, no eixo e a meia altura do recipiente.

Deixa-se arrefecer e logo que se começa a notar uma ligeira turvação da substância imprime-se ao termómetro um movimento circular (três vezes para a esquerda e três vezes para a direita), tendo o cuidado de destruir as partículas sólidas formadas. Coloca-se o termómetro na posição primitiva e o balão em repouso, observando a temperatura de trinta em trinta segundos. O valor observado quando a temperatura se detém alguns minutos, ou atinge o máximo de uma ligeira subida, constitue o ponto de solidificação.

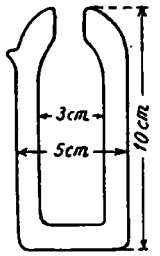

Fig. 6

70. *Método Dalican.* — Procede-se como no método de Shukoff, substituindo o balão por um tubo de ensaio mantido por uma rôlha adaptada a um frasco de bôca larga formando banho de ar (fig. 7). O tubo mede $2^{cm},75$ de diâmetro interno e 12 centímetros de comprimento, dos quais 3 centímetros ficam acima da rôlha do frasco, o qual deverá possuir 13 centímetros de altura e 10 centímetros de diâmetro interno.

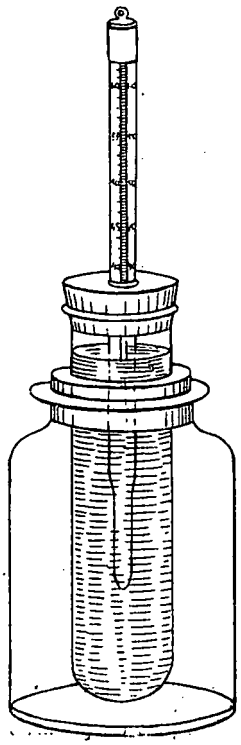
Fig. 7

(*a*) Pode utilizar-se o óleo de parafina.

Ponto de congelação

71. Nas gorduras alimentares líquidas à temperatura normal do ambiente pode determinar-se o ponto de congelação, convencionando-se designar como tal a temperatura a que tem início a congelação da substância.

Determinação

72. Mergulha-se um tubo de ensaio contendo a gordura líquida em análise num banho de água, que se arrefece pouco a pouco por adição de fragmentos de gêlo, e observa-se o momento em que começa a congelação da substância.

Aprecia-se então a temperatura por intermédio de um termómetro sensível dividido em décimos ou quintos de grau e mergulhado na substância. Esta temperatura constitue o ponto de congelação.

Índice de refracção

73. Entende-se por índice de refracção de uma substância a relação entre os senos dos ângulos de incidência e de refracção da luz, com um determinado comprimento de onda, passando do ar para a substância mantida a temperatura e pressão constante.

O índice de refracção determina-se, apenas, nas gorduras ou ácidos gordos constituindo substância homogénea, isotrópica e transparente, aplicando-se a radiação do sódio (*a*) correspondente à risca *D* do espectro de Frauenhofer e utilizando os refractómetros:

a) De Wollny (ou butiro-refractómetro de Wollny) para índices de refracção de 1,418 a 1,492;

b) De Abbe para índices de refracção de 1,3 a 1,7.

Tabela n.º 1

Leitura refractométrica	n	Leitura refractométrica	n	Leitura refractométrica	n
0	1,4220	35	1,4488	70	1,4723
1	1,4228	36	1,4495	71	1,4729
2	1,4236	37	1,4502	72	1,4736
3	1,4244	38	1,4510	73	1,4742
4	1,4252	39	1,4517	74	1,4748
5	1,4260	40	1,4525	75	1,4754
6	1,4268	41	1,4531	76	1,4760
7	1,4276	42	1,4538	77	1,4766
8	1,4284	43	1,4545	78	1,4772
9	1,4292	44	1,4552	79	1,4778
10	1,4300	45	1,4559	80	1,4783
11	1,4308	46	1,4566	81	1,4789
12	1.4316	47	1,4573	82	1,4795
13	1,4324	48	1,4580	83	1,4801
14	1,4331	49	1,4587	84	1,4807
15	1,4339	50	1,4593	85	1,4812
16	1,4347	51	1,4600	86	1,4818
17	1,4354	52	1,4607	87	1,4824
18	1,4362	53	1,4613	88	1,4829
19	1,4370	54	1,4620	89	1,4835
20	1,4377	55	1,4626	90	1,4840
21	1,4385	56	1,4633	91	1,4846
22	1,4392	57	1,4640	92	1,4851
23	1,4400	58	1,4646	93	1,4857
24	1,4408	59	1,4653	94	1,4862
25	1,4415	60	1,4659	95	1,4868
26	1,4423	61	1,4666	96	1,4873
27	1,4430	62	1,4672	97	1,4879
28	1,4438	63	1,4679	98	1,4884
29	1,4445	64	1,4685	99	1,4890
30	1,4452	65	1,4691	100	1,4895
31	1,4460	66	1,4698	101	1,4901
32	1,4467	67	1,4704	102	1,4906
33	1,4474	68	1,4710	103	1,4912
34	1,4481	69	1,4717	104	1,4917

(*a*) As observações executam-se por vezes à luz difusa, mas devem encontrar-se ajustadas à luz do sódio por dispositivo de acromatismo. As determinações de precisão realizam-se à luz do sódio.

Devem seguir-se as indicações fornecidas pelo fabricante do refractómetro utilizado, executando-se sempre as observações a uma temperatura superior ao ponto de fusão da substância em análise. Como temperaturas de referência admitem-se as seguintes:

a) 20° para gorduras líquidas à temperatura normal do ambiente;

b) 40°, 50°, 60° e 80° para gorduras sólidas, conforme os respectivos limites máximos do ponto de fusão.

As leituras efectuam-se após cinco minutos de a temperatura se encontrar estabilizada, não devendo ser executadas a temperaturas diferindo mais do que ± 5° da temperatura de referência.

Os valores refractométricos, lidos na escala do refractómetro de Wollny, convertem-se em índices de refracção utilizando a tabela n.º 1.

Os índices de refracção observados a temperaturas diferentes da temperatura de referência ajustam-se a esta pelas fórmulas:

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

no caso de a temperatura ser inferior à de referência;

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

no caso de a temperatura ser superior à de referência. Em ambos os casos:

n^t = índice de refracção à temperatura de referência;

n^{t_1} = índice de refracção determinado à temperatura t_1;

t_1 = temperatura a que se efectuou a determinação;

t = temperatura de referência;

F = 0,00035 no caso de gorduras líquidas à temperatura normal do ambiente, ou 0,00036 para gorduras sólidas e ácidos gordos.

Na interpretação dos resultados deve ter-se em consideração o facto de a presença de ácidos gordos livres tornar inferior o índice de refracção de uma gordura.

Fluorescência e espectrografia

74. O exame da fluorescência das gorduras à luz de Wood (radiações ultra-violetas filtradas pelo filtro de Wood) pode fornecer indicações muito úteis para a sua caracterização e análise fiscal (*a*). Utiliza-se qualquer aparelho emissor de luz de Wood (luz negra), seguindo-se as indicações fornecidas pelos respectivos fabricantes. As gorduras observam-se em tubos de ensaio, de quartzo, colocados em posição paralela ao plano do filtro de Wood.

O estudo do espectro de absorpção nas diferentes gorduras pode igualmente fornecer elementos peculiares, revelando faixas de absorpção características devido à presença dos vários lipocromas.

Em fotómetros como o de Pulfrich podem também determinar-se nas diversas gorduras os respectivos coeficientes de extinção, correspondentes à absorpção de radiações luminosas com determinados comprimentos de onda.

Viscosidade

75. Entende-se por viscosidade absoluta a fôrça capaz de deslocar à velocidade de 1 centímetro por segundo uma camada líquida de 1 centímetro quadrado de superfície, em relação a uma outra camada de igual superfície situada à distância de 1 centímetro.

(*a*) Veja-se, para os diferentes casos, os métodos especiais para análise das gorduras alimentares.

Esta viscosidade dinâmica determina-se nas gorduras líquidas e exprime-se em *poises* (unidades C. G. S.) ou na centésima parte do seu valor (*centipoises*):

$$1\ poise = 1\ cm.^{-1}\ seg.^{-1}$$

As determinações efectuam-se à temperatura de 20°, utilizando o viscosímetro de Höppler (modêlo de precisão). Seguem-se as indicações do fabricante e emprega-se a esfera III.

O valor da viscosidade em *centipoises* é:

$$\eta_{20^\circ} = F\,(Sk - Sf)\,K;$$

em que:

η_{20° = viscosidade absoluta em *centipoises* (*c. P*);
Sk = densidade da esfera utilizada (III), conforme o certificado de aferição do aparelho;
F = tempo de queda da esfera na gordura a 20°;
Sf = densidade da gordura a 20°;
K = constante da esfera, conforme o certificado de aferição do aparelho.

Características químicas

76. As características químicas determinam-se na substância filtrada e isenta de água, com única excepção do índice de acidez para os casos prescritos (veja-se 32).

Índices respeitantes aos ácidos gordos

Índice de acidez

77. Entende-se por índice de acidez a quantidade de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres contidos em 1 grama de gordura.

Determinação

78. Procede-se como se descreve para a acidez (veja-se 33), tendo em atenção as considerações anteriores.

Sendo:

p o pêso da quantidade de gordura empregada na determinação;
v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de solução alcalina $N/10$ gasto na titulação;

o índice de acidez é:

$$I.\ A. = \frac{v \times 5{,}611}{p}$$

Índice de neutralização dos ácidos gordos

79. Entende-se por índice de neutralização dos ácidos gordos a quantidade de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para neutralizar 1 grama de ácidos gordos.

O índice de neutralização pode determinar-se:

Nos ácidos gordos totais insolúveis na água obtidos pelo método da Wizöff (veja-se 125).

Nos ácidos gordos fluidos obtidos pelo método de Tortelli e Ruggeri (veja-se 131).

Nos ácidos gordos sólidos insolúveis na água obtidos pelo método de Twitchell (veja-se 127) ou pelo método de Baughman e Jamieson (veja-se 128).

Determinação

80. Dissolve-se cêrca de 1 grama de ácidos gordos em 50 c. c. de alcool etílico a 95°, neutralizado, e titula-se com solução alcalina $N/10$, utilizando a fenolftaleína como indicador.

Sendo:

p o pêso da quantidade de ácidos gordos empregados na determinação;
v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de solução alcalina $N/10$ gasto na titulação;

o índice de neutralização é:

$$I.\ N. = \frac{v \times 5{,}611}{p}$$

Nas gorduras contendo ácidos gordos oxidrilados deve efectuar-se o índice da saponificação (veja-se 81) a partir de 1 grama de ácidos gordos (*a*), em vez da determinação directa do índice de neutralização.

O índice de neutralização dos ácidos gordos totais insolúveis na água equivale ao índice de neutralização dos ácidos gordos totais nas gorduras alimentares em cuja composição não figurem ácidos gordos inferiores.

Nas gorduras alimentares contendo ácidos gordos inferiores, com excepção do butírico, o índice de neutralização dos ácidos gordos totais insolúveis na água considera-se como índice de neutralização dos ácidos gordos totais. Nas gorduras alimentares possuindo ácido butírico pode calcular-se o índice de neutralização dos ácidos gordos totais em função do índice de saponificação da gordura, admitindo-se a existência, apenas, de triglicéridos:

$$I.\ N. = \frac{100 \times \text{índice de saponificação}}{1 - (0{,}0002259 \times \text{índice de saponificação})} : (100 - \text{in-saponificável } \%).$$

Nas gorduras alimentares naturais o índice de neutralização dos ácidos gordos fluidos pode considerar-se como índice de neutralização dos ácidos gordos insaturados. O índice de neutralização dos ácidos gordos saturados, nas gorduras alimentares naturais, calcula-se em função do índice de neutralização e do índice de iodo dos ácidos gordos sólidos insolúveis na água (veja-se 127 e 128).

Índice de saponificação

81. Entende-se por índice de saponificação, ou de Köttstorfer, a quantidade de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para saponificar 1 grama de gordura.

Método

Reagentes

82. *Solução N/2 de ácido clorídrico.* — Prepara-se uma solução um pouco mais concentrada, titula-se por comparação com uma solução $N/2$ de carbonato de sódio (26g,5010 de carbonato de sódio anidro em 1:000 c. c.) e dilue-se até título exacto, empregando como indicador o alaranjado de metilo.

Solução alcoólica N/2 de hidróxido de potássio. — Prepara-se uma solução um pouco mais concentrada, utilizando para dissolver o hidróxido de potássio um volume de água destilada correspondente a cêrca de 2 por cento do volume total a preencher, agita-se e perfaz-se o volume com alcool (pelo menos a 90°).

(a) A fórmula a aplicar será então

$$I.\ N. = 28{,}05\ (v - v')$$

sendo:

v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de *HCl*, $N/2$, gasto no ensaio sem ácidos gordos;
v' o volume, expresso em centímetros cúbicos, de *HCl*, $N/2$, gasto no ensaio com ácidos gordos.

Titula-se com a solução $N/2$ de ácido clorídrico e dilue-se com alcool até título equivalente, empregando como indicador a fenolftaleína. Faça-se ùnicamente uso de soluções incolores.

Determinação

83. Pesam-se 2 gramas de gordura num balão de vidro neutro munido de refrigerante de refluxo. Adicionam-se 25 c. c. da solução alcoólica $N/2$ de hidróxido de potássio, alguns fragmentos de pedra-pomes, coloca-se o refrigerante e saponifica-se sôbre banho-maria mantido em franca ebulição.

Realizada a saponificação, que dura, o máximo, meia hora, retira-se o balão do banho-maria, desmonta-se o refrigerante e titula-se a quente com a solução $N/2$ de ácido clorídrico, empregando como indicador a fenolftaleína.

De igual modo executa-se um ensaio sem gordura.

Sendo:

v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de HCl, $N/2$, gasto no ensaio sem gordura;

v' o volume, expresso em centímetros cúbicos, de HCl, $N/2$, gasto no ensaio com gordura;

o índice de saponificação é:

$$I.\,S. = 14{,}025\ (v - v')$$

O valor de v deve estar incluído entre $25 \pm 0{,}3$ c. c. Caso contrário, deve acertar-se novamente a solução alcoólica $N/2$ de hidróxido de potássio.

Para converter o índice de saponificação em *equivalente de saponificação*, ou seja o número de gramas de um corpo gordo que é saponificado pelo equivalente-grama de hidróxido de potássio ($KOH = 56^{gr},104$), divide-se o número 56,104 pelo índice de saponificação.

Índice de éster

84. Entende-se por índice de éster a quantidade de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para saponificar os ésteres existentes em 1 grama de gordura.

O índice de éster calcula-se subtraindo ao valor do índice de saponificação o valor do índice de acidez:

$$I.\,E. = I.\,S. - I.\,A.$$

Índices respeitantes aos ácidos gordos inferiores

85. Como ácidos gordos inferiores, contidos nas gorduras naturais, consideram-se os ácidos (a) butírico, isó-valérico (b), capróico, caprílico e cáprico, que possuem, em relação aos outros ácidos gordos, a propriedade de serem muito mais fàcilmente arrastados pelo vapor de água (voláteis) e formarem sabões de magnésio solúveis. O ácido butírico distingue-se dos restantes pela sua superior solubilidade na água.

Índices de Reichert-Meissl e de Polenske

86. Entende-se por índice de Reichert-Meissl, ou índice de ácidos voláteis solúveis, o número de centímetros cúbicos de solução alcalina $N/10$ necessário para neutralizar os ácidos gordos solúveis na água, arrastados pelo vapor de água, segundo o processo estabelecido e correspondente a 5 gramas de gordura.

Entende-se por índice de Polenske, ou de ácidos voláteis insolúveis, o número de centímetros cúbicos de solução alcalina $N/10$ necessário para neutralizar os ácidos gordos insolúveis na água, arrastados pelo vapor de água, segundo o processo estabelecido e correspondentes a 5 gramas de gordura.

Estes dois índices designam-se por índice de Reichert-Meissl unificado e índice de Polenske unificado quando referidos a 1 grama de gordura e expressos em miligramas de hidróxido de potássio. Ambos se aplicam não só como índices analíticos comprovativos da pureza das gorduras contendo ácidos gordos inferiores solúveis, ou insolúveis, na água, como sejam a manteiga, a gordura do côco, a gordura de palmiste, etc., mas também para revelar a adição destas gorduras àquelas em cuja constituïção natural não existam ácidos gordos inferiores, como sejam a banha de porco, os sebos, etc., e *vice versa*.

Os métodos de determinação são convencionais.

Método de Leffmann e Beam

87. Num balão de vidro neutro com 300 c. c. de capacidade saponificam-se directamente sôbre a chama 5 gramas de gordura com 20 gramas de glicerina bidestilada e 2 c. c. de solução a 50 por cento de hidróxido de sódio isento de carbonatos.

O balão mantém-se em agitação constante até ao momento em que a mistura se torna límpida e homogénea, ou seja o final da saponificação. Deixa-se arrefecer até cêrca de 80° e adicionam-se com cuidado 90 c. c. de água destilada recentemente fervida e à mesma temperatura. Agita-se até solução completa, aquecendo um pouco se fôr necessário.

Introduzem-se, imediatamente, 50 c. c. de ácido sulfúrico diluído a 25 por mil em volume, $0^{g},6$ a $0^{g},7$ de pedra-pomes reduzida a pequenos fragmentos e liga-se o balão, sem demora, a um aparelho como o da fig. 8, respeitando-se as dimensões convencionadas.

Sob o balão fica uma rêde com círculo de amianto de $6^{cm},5$ de diâmetro. Estabelece-se a ligação da água para o refrigerante e aquece-se o balão com chama forte, regulada de forma a serem obtidos 110 c. c. de destilado em dezanove a vinte e um minutos, contados a partir do início da destilação. Quando tenham destilado exactamente os 110 c. c. retira-se a chama e substitue-se o balão aferido por uma proveta de 25 c. c.

Coloca-se o balão aferido num banho de água a cêrca de 15° durante dez minutos, agita-se quatro a cinco vezes, evitando-se uma agitação forte, e filtra-se por filtro de 8 centímetros de diâmetro.

Tomam-se 100 c. c. do filtrado para um balão de vidro neutro e titulam-se com solução $N/10$ de hidróxido de sódio, empregando como indicador a fenolftaleína a 1 por cento (3 a 4 gotas).

De igual modo executa-se um ensaio sem gordura.

Sendo:

v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de $NaOH$, $N/10$, gasto no ensaio sem gordura;

v' o volume, expresso em centímetros cúbicos, de $NaOH$, $N/10$, gasto no ensaio com gordura;

o índice de Reichert é:

$$I.\,R. = 1{,}1\ (v' - v)$$

A proveta de 25 c. c., o balão aferido, o refrigerante do aparelho, a respectiva cabeça de alambique e, por fim, o filtro lavam-se três vezes com água destilada, aplicando 15 c. c. de cada vez. Não se deve lançar no filtro qualquer destas águas de lavagem sem que a anterior tenha filtrado completamente.

Coloca-se o filtro sôbre um balão de vidro neutro com cêrca de 200 c. c. de capacidade e procede-se a três lavagens, idênticas às anteriores, utilizando alcool a 95°,

---

(*a*) Segundo estudos de Uchida, Komori e Ueno, a gordura de *Akelia quinata* possue glicerídos com ácido acético.

(*b*) Existe ùnicamente nas gorduras dos animais marinhos da família *Delphinidæ*.

neutralizado em presença da fenolftaleína, em vez de água.

O filtrado alcoólico titula-se com solução $N/10$ de hidróxido de sódio, utilizando como indicador a fenolftaleína a 1 por cento (3 a 4 gotas).

O índice de Polenske é expresso pelo número de centímetros cúbicos gasto na titulação:

$$I.\,P. = v''$$

Os índices de Reichert-Meissl unificado e o de Polenske unificado calculam-se, respectivamente, pelas seguintes fórmulas:

$$I.\,R._u = \frac{5{,}611 \times I.\,R.}{5\text{ g.}}$$

$$I.\,P._u = \frac{5{,}611 \times I.\,P.}{5\text{ g.}}$$

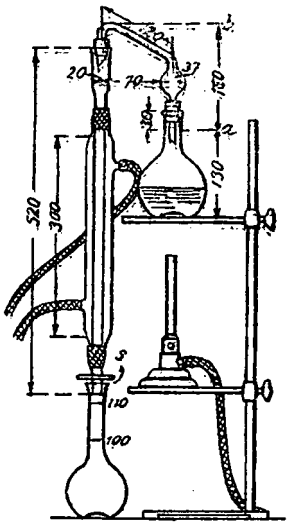

Fig. 8

Índice de ácido butírico

88. Entende-se por índice de ácido butírico o número de centímetros cúbicos de solução alcalina $N/10$ necessária para neutralizar os ácidos gordos solúveis na água e arrastados pelo vapor de água, segundo o processo estabelecido, partindo de 5 gramas de gordura e após tratamento com uma solução saturada de sulfato de potássio, acidificação pelo ácido sulfúrico e adição de ácidos gordos de gordura de côco.

Este índice constitue uma característica para a apreciação da gordura de côco e da manteiga, sendo o seu método de determinação convencional.

Método de Kulhmann e Grossfeld

Reagentes

89. *Solução aquosa saturada de sulfato de potássio (10 por cento).*

Solução aquosa de sabão. — Num balão de 1:000 c. c. de capacidade saponificam-se, com precaução, 50 gramas de gordura de côco com 20 c. c. de solução a 50 por cento de hidróxido de potássio e 50 gramas de glicerina até a mistura se tornar límpida e homogénea. Deixa-se arrefecer até cêrca de 80° e dilue-se cuidadosamente em 500 c. c. de água destilada.

Determinação

90. Num balão de vidro neutro com 300 c. c. de capacidade saponificam-se, directamente sôbre a chama, 5 gramas de gordura com 2 c. c. de solução de hidróxido de potássio a 75 por cento e 10 gramas de glicerina bidestilada.

O balão mantém-se em agitação constante até ao momento em que a mistura se torna límpida e homogénea, ou seja o final da saponificação. Deixa-se arrefecer até cêrca de 80°, adicionam-se 150 c. c. de solução de sulfato de potássio e, quando a temperatura atinge 20°, acidifica-se com 5 c. c. de ácido sulfúrico diluído (1+3). Adicionam-se 10 c. c. da solução de sabão de côco e cêrca de 0ᵍ,1 de terra de infusórios prèviamente calcinada. Agita-se enèrgicamente, durante cinco minutos, e filtra-se por filtro de pregas sêco. Tomam-se 125 c. c. do filtrado para um balão de 500 c. c., diluem-se com 50 c. c. de água, adicionam-se alguns fragmentos de pedra-pomes e destilam-se 110 c. c. num aparelho idêntico ao aplicado na determinação dos índices de Reichert-Meissl e de Polenske, aquecendo o balão sôbre chama forte, regulada de forma a serem obtidos 110 c. c. do destilado em dezanove a vinte e um minutos, contados a partir do início da destilação.

O destilado titula-se, num balão de vidro neutro, com solução $N/10$ de hidróxido de sódio, utilizando a fenolftaleína como indicador.

De igual modo executa-se um ensaio sem gordura.

Sendo:

v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de $NaOH$, $N/10$, gasto no ensaio sem gordura;

v' o volume, expresso em centímetros cúbicos, de $NaOH$, $N/10$, gasto no ensaio com gordura;

o índice do ácido butírico é:

$$I.\,B. = 1{,}4\,(v' - v)$$

Índice de A e de B

91. Entende-se por índice de A o número de centímetros cúbicos de solução ácida $N/10$ correspondente aos ácidos gordos de 6ᵍ,4 de gordura que formam sabões de magnésio solúveis na água e sabões de prata insolúveis.

Entende-se por índice de B o número de centímetros cúbicos de solução $N/10$ correspondente aos ácidos gordos de 6ᵍ,4 de gordura arrastados pelo vapor de água, nas condições do processo, e que formam sabões de magnésio e sabões de prata solúveis na água.

Pelo índice de A são abrangidos os ácidos capróico, caprílico e cáprico, emquanto que o índice de B abrange apenas o ácido butírico. Estes dois índices interessam, por conseguinte, não só como características do grupo das gorduras de côco e de palmiste, mas ainda da manteiga. Na ausência de gorduras do grupo das de côco e de palmiste basta, contudo, a determinação do índice de ácido butírico para caracterização da manteiga.

Os processos de determinação são convencionais.

Método de Bertram, Bos e Verhagen

Determinação

92. Num balão de 700 c. c. de capacidade saponificam-se, directamente sôbre a chama, 20 gramas de gordura com 8 c. c. de solução a 75 por cento de hidróxido de potássio e 30 gramas de glicerina bidestilada. O balão mantém-se em agitação constante até ao momento em que a mistura se torna líquida e homogénea, ou seja o final da saponificação. Deixa-se arrefecer durante alguns minutos e adiciona-se água quente até o conteúdo do balão atingir 409 gramas.

Aquece-se até 80° e, mantendo o balão em agitação constante, adicionam-se, à mesma temperatura, 103 c. c. de solução a 15 por cento de sulfato de magnésio

cristalizado. Tapa-se o balão com uma pêra de vidro, conserva-se em agitação contínua durante dez minutos, a 80°, e deixa-se, em seguida, arrefecer até 20° em água corrente, agitando com vigor. Após cinco minutos de repouso filtra-se por filtro de pregas, sêco.

De igual modo executa-se um ensaio sem gordura.

Índice de A. — Num balão aferido de 250 c. c. contendo 20 gramas de nitrato de sódio introduzem-se 200 c. c. do filtrado e neutraliza-se com ácido sulfúrico *N*, utilizando como indicador a fenolftaleína.

Após dissolução completa do nitrato de sódio adicionam-se, pouco a pouco, 25 c. c. de solução *N*/5 de nitrato de prata, agitando o balão continuamente. Completa-se o volume com água destilada, rolha-se o balão, agita-se enèrgicamente durante cinco minutos, deixa-se em repouso por igual período de tempo e filtra-se.

A 200 c. c. do filtrado, correspondentes a 20 c. c. de solução de nitrato de prata, adicionam-se 6 c. c. de solução, saturada a frio, de alúmen férrico amoniacal, 4 c. c. de ácido nítrico a 40 por cento e titula-se o excesso de prata com solução *N*/10 de sulfocianato de amónio.

Sendo:

v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de solução *N*/10 de sulfocianato de amónio gasto no ensaio com gordura;

v' o volume, expresso em centímetros cúbicos, de solução *N*/10 de sulfocianato de amónio gasto no ensaio sem gordura;

o índice de A é:

$$I.\ de\ A = (v - v')$$

Índice de B. — Para um balão, aferido, de 250 c. c. tomam-se 200 c. c. do filtrado obtido após formação de sabões de magnésio e neutralizam-se com ácido sulfúrico *N*, utilizando como indicador a fenolftaleína. Adiciona-se água destilada até perfazer o volume de 250 c. c. e adicionam-se, pouco a pouco, à temperatura de 20°, 2 gramas de sulfato de prata pulverizado, mantendo a solução à mesma temperatura. Rolha-se o balão, agita-se, durante cinco minutos, com vigor, deixa-se em repouso por igual período de tempo e filtra-se à temperatura de 20°.

Introduzem-se 200 c. c. do filtrado num balão, de fundo plano, de 500 c. c. de capacidade, adicionam-se alguns fragmentos de pedra-pomes, acidifica-se com 50 c. c. de ácido sulfúrico a 26 por mil e destilam-se 200 c. c. por intermédio de um aparelho idêntico ao utilizado para a determinação dos índices de Reichert-Meissl e de Polenske. Titulam-se, em seguida, os 200 c. c. com solução *N*/10 de hidróxido de sódio, até persistência da côr rosada, empregando como indicador a fenolftaleína.

Sendo:

v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de solução *N*/10 de hidróxido de sódio gasto no ensaio com gordura;

v' o volume, expresso em centímetros cúbicos, de solução *N*/10 de hidróxido de sódio gasto no ensaio sem gordura;

o índice de B é:

$$I.\ de\ B = (v - v')$$

Índices respeitantes às duplas ligações livres

Índice de iodo

93. Entende-se por índice de iodo a percentagem de halogéneos, expressa em gramas de iodo, que uma gordura, em solução num dissolvente indiferente, pode fixar por adição, em condições determinadas.

O índice de iodo, quando determinado na gordura, constitue uma indicação do total das duplas ligações livres existentes, tanto nos gliceridos, como no insaponificável. Como a percentagem dêste é, em geral, deminuta, o índice de iodo fornece, na maioria das gorduras naturais, uma medida da insaturação do conjunto dos ácidos gordos, livres e combinados, a qual melhor se avaliará em face do *índice de iodo dos ácidos gordos totais insolúveis* isentos de insaponificável. Sob êste ponto de vista é ainda mais elucidativo o *índice de iodo interno*, ou dos ácidos gordos fluidos (veja-se 133), o qual, em certos casos, pode até ser utilizado isoladamente para a estimativa dos *ácidos gordos insaturados*.

O índice de iodo dos ácidos gordos sólidos (veja-se 130) utiliza-se, em geral, na estimativa dos ácidos gordos saturados e constitue uma característica denunciativa da presença de gorduras hidrogenadas, que possuem percentagens relativamente elevadas de ácidos gordos sólidos insaturados (*a*) (isómeros de ácidos gordos fluidos insaturados existentes nas gorduras naturais antes do endurecimento).

O índice de iodo pode, por conseguinte, ser determinado:

Na gordura;

Nos ácidos gordos totais insolúveis na água obtidos pelo método da Wizöff (veja-se 125);

Nos ácidos gordos fluidos (índice de iodo interno) obtidos pelo método de Tortelli e Ruggeri para as gorduras alimentares naturais (veja-se 131), ou determinado por cálculo (veja-se 133);

Nos ácidos gordos sólidos insolúveis obtidos pelo método de Twitchell (veja-se 127), ou pelo método de Baughman e Jamieson (veja-se 128).

Método de Hanus (Internacional)

Reagentes

94. *Solução de Hanus.* — Prepara-se uma solução de 12g,3 de iodo bissublimado em 1:000 c. c. de ácido acético glacial (99–100 por cento) (*b*). Determina-se o teor em iodo, titulando até à descoloração 10 c. c. da solução iodada com solução aproximadamente *N*/10 de hipossulfito de sódio e adiciona-se bromo, até que o título da solução seja quási o duplo do determinado primeiramente. Para comodidade, use-se bromo a uma temperatura próxima de 0° (2,4 c. c. de bromo é o suficiente). A solução deve conter um excesso de iodo livre (cêrca de 2 por cento da quantidade combinada com o bromo) e ser conservada ao abrigo da luz.

95. *Solução titulada, aproximadamente* N/*10, de hipossulfito de sódio.* — Prepara-se uma solução de hipossulfito de sódio em água destilada, recentemente fervida (25 gramas de hipossulfito de sódio em 1:000 c. c. de água), e determina-se por titulação o pêso de iodo

---

(*a*) Ácidos gordos sólidos insaturados:

Elaídico — isómero do ácido oleico;
Vacénico — isómero do ácido oleico;
Erúcico — característico das gorduras naturais das crucíferas;
Brassídico — isómero do ácido erúcico;
Eleosteárico — característico das gorduras naturais de certas sementes da China (*Aleurites fordii* e *Aleurites montana*);
Chalmúgrico — característico das gorduras naturais de sementes de *Hydnocarpus*;
Hidnocárpico — característico das gorduras naturais de sementes de *Hydnocarpus*.

(*b*) A dissolução torna-se mais rápida colocando o iodo numa boneca de tela de sêda, que só mergulha no ácido o suficiente para que fique immersa.

que corresponde a 1 c. c. da solução (coeficiente de hipossulfito: q).

Esta titulação pode realizar-se pelo método de Volhard, que consiste em tratar uma solução ácida de iodeto de potássio a 10 por cento pelo dicromato de potássio pulverizado e sêco até pêso constante, de forma que a 100 c. c. corresponda 1 grama de iodo (3^g,8633 de dicromato em 1:000 c. c. de solução) (a). Num balão de Erlenmeyer de cêrca de 300 c. c. de capacidade e com rôlha esmerilada introduzem-se 20 c. c., rigorosamente medidos, da solução de dicromato de potássio. Adicionam-se 50 c. c. de água destilada, 15 c. c. de uma solução a 10 por cento de iodeto de potássio livre de iodato e, por fim, 5 c. c. de ácido clorídrico concentrado. Titula-se imediatamente com a solução de hipossulfito de sódio, adicionando cêrca de 2 c. c. de cozimento de amido, recentemente preparado (0^g,2 de amido solúvel em 100 c. c. de água), quando a côr fôr amarela-pálida. Continua-se titulando até à viragem da côr azul para verde crómio desvanecido, mantendo o balão em agitação constante.

Sendo v o volume de hipossulfito gasto, expresso em centímetros cúbicos:

$$q = \frac{0{,}20}{v}$$

O valor de q deve estar apoiado em duas a três determinações concordantes, isto é, em que os valores de v não difiram em mais de 0,05 c. c.

Os valores fornecidos por qualquer nova solução de dicromato de potássio devem ser contrastados com os de uma antiga e, de tempos a tempos, verificados pelo método directo, que consiste em titular a solução de hipossulfito de sódio por meio de uma quantidade rigorosamente pesada de iodo bissublimado (0^g,2 a 0^g,3 dissolvidos em solução a 10 por cento de iodeto de potássio).

O título da solução de hipossulfito de sódio mantém-se, em geral, bastante tempo inalterável após dez a quinze dias da sua preparação.

Determinação (b)

96. Num balão de Erlenmeyer com rôlha esmerilada e 300 c. c. de capacidade dissolve-se em 10 c. c. de tetracloreto de carbóneo um pêso de substância, cêrca de:

0^g,80 para índice de iodo entre 0 a 30;
0^g,50 para índice de iodo entre 30 a 50;
0^g,25 para índice de iodo entre 50 a 100;
0^g,17 para índice de iodo entre 100 a 150;
0^g,12 para índice de iodo entre 150 a 200.

Adicionam-se 25 c. c. de solução de Hanus, rolha-se e coloca-se o balão ao abrigo da luz, agitando de vez em quando.

Passadas duas horas adicionam-se 20 c. c. de uma solução a 10 por cento de iodeto de potássio, lava-se a rôlha e a parte interna do gargalo, juntando 100 c. c. de água destilada, e titula-se com a solução aproximadamente $N/10$ de hipossulfito de sódio, utilizando como indicador o cozimento de amido, que se adiciona (cêrca de 2 c. c.) quando a côr fôr amarela-pálida. Na proximidade da viragem deve agitar-se de vez em quando mais fortemente, colocando a rôlha.

De igual modo executa-se um ensaio sem gordura.

Sendo:

q o coeficiente de hipossulfito;
p o pêso da substância;
v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de hipossulfito gasto no ensaio sem gordura;
v' o volume, expresso em centímetros cúbicos, de hipossulfito gasto no ensaio com gordura;

o índice de iodo é:

$$I.\ I. = \frac{100 \times q\,(v - v')}{p}$$

Método de Wijs (internacional)

Reagentes

97. *Solução de Wijs.* — Prepara-se uma solução de 12 gramas de iodo bissublimado em 1:000 c. c. de ácido acético glacial (99–100 por cento). Determina-se o teor em iodo, titulando até à descoloração 10 c. c. da solução iodada com solução aproximadamente $N/10$ de hipossulfito de sódio e faz-se passar uma corrente moderada de cloro lavado e sêco, obtido pela maneira habitual, até que o título da solução seja duplo do determinado primeiramente (a). A solução deve conter um excesso de iodo livre (cêrca de 2 por cento da quantidade combinada com o cloro) e ser conservada ao abrigo da luz.

98. *Solução titulada aproximadamente N/10 de hipossulfito de sódio.* — Prepara-se e titula-se como se descreve no método de Hanus (veja-se 95).

Determinação

99. Determina-se como para o método de Hanus (veja-se 96), empregando como dissolvente 15 c. c. de tetracloreto de carbóneo e substituindo a solução de Hanus pela de Wijs.

Índice de sulfocianogénio, ou de iodo sulfocianogénico

100. Entende-se por índice de sulfocianogénio a percentagem de sulfocianogénio, expressa em gramas de iodo, que uma gordura, em solução num dissolvente indiferente, pode fixar por adição, em condições determinadas.

Emquanto os halogénios têm a propriedade de saturar todas as duplas ligações livres na molécula das gorduras naturais (afastadas do grupo carboxilo), o sulfocianogénio comporta-se diferentemente, saturando:

Nos ácidos oleico e erúcico a única dupla ligação livre;
No ácido linoleico uma das duas duplas ligações livres;
No ácido linolénico duas das três duplas ligações livres;
No ácido eleosteárico uma das três duplas ligações livres.

Devido à grande sensibilidade do sulfocianogénio para com a umidade e impurezas (perigo de hidrólise e polimerização) deve evitar-se a presença de água e o emprêgo de reagentes impuros.

O índice de sulfocianogénio pode ser determinado tal como o índice de iodo, não apenas nas gorduras, mas também nos ácidos gordos (veja-se 93).

Método da Wizöff ou de Kaufmann (modificado)

Reagentes

101. *Solução de sulfocianogénio.* — Destila-se ácido acético (99–100 por cento) sôbre pentaóxido de fósforo

(a) Devem utilizar-se balões rigorosamente aferidos e água destilada à temperatura de graduação do balão.
(b) A determinação deve executar-se por completo num só dia de trabalho.

(a) Reconhece-se aproximadamente o momento desejado quando se começa a distinguir a chama de um pavio através do líquido.

(100 gramas por cada litro) e aproveitam-se as fracções com ponto de ebulição entre 118° e 120°. Para melhor solubilidade das gorduras, adiciona-se ao ácido acético assim depurado 30 por cento em volume de tetracloreto de carbóneo, também recém-destilado sôbre pentaóxido de fósforo, e, para assegurar a isenção de água, ainda mais 10 por cento, em volume, de anidrido acético recém-destilado. A 500 c. c. desta mistura, contida num frasco castanho bem sêco, possuindo rôlha esmerilada, adicionam-se 30 gramas de sulfocianato de chumbo não básico (*a*) que tenha sido mantido pelo menos durante oito dias ao abrigo da luz num exsicador castanho com pentaóxido de fósforo. Noutro frasco castanho bem sêco, possuindo rôlha esmerilada, dissolvem-se 8 gramas de bromo (2,6 c. c.) em 500 c. c. da mistura contendo ácido acético. O sulfocianato de chumbo deixa-se em contacto durante oito dias, agitando o frasco algumas vezes. A solução de bromo pode preparar-se, pelo contrário, apenas próximo do momento do emprêgo.

Para preparar a solução de sulfocianogénio adicionam-se, pouco a pouco, num frasco castanho bem sêco, possuindo rôlha esmerilada, volumes equivalentes dos conteúdos dos dois frascos anteriormente referidos, depois de agitados enèrgicamente. Agita-se até à descoloração, deixa-se assentar e filtra-se por filtro de pregas sêco numa estufa a 105°.

102. *Solução titulada aproximadamente* N/*10 de hipossulfito de sódio.* — Obtém-se como se descreve para os reagentes necessários à determinação do índice de iodo (veja-se 95).

Determinação

103. Num balão de Erlenmeyer com rôlha esmerilada e 300 c. c. de capacidade adicionam-se 25 c. c. da solução de sulfocianogénio a um pêso de substância (cêrca de metade do indicado para a determinação do índice de iodo pelo método de Hanus) (veja-se 96). Rolha-se, agita-se para facilitar a dissolução da substância e coloca-se ao abrigo da luz durante vinte e quatro horas. As soluções precipitam, pouco a pouco, produtos amarelos de sulfocianogénio.

Adicionam-se 25 c. c. de uma solução a 10 por cento de iodeto de potássio, lava-se a rôlha e a parte interna do gargalo com 25 c. c. de água destilada e titula-se com a solução aproximadamente $N/10$ de hipossulfito de sódio, utilizando como indicador o cozimento de amido, que se adiciona (cêrca de 2 c. c.) quando a côr fôr amarela-pálida. Na proximidade da viragem deve colocar-se a rôlha de vez em quando e agitar então mais fortemente.

De igual modo executa-se um ensaio sem gordura.

Sendo:

q o coeficiente de hipossulfito;
p o pêso da substância;
v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de hipossulfito gasto no ensaio sem gordura;
v' o volume, expresso em centímetros cúbicos, de hipossulfito gasto no ensaio com gordura;

o índice de sulfocianogénio é:

$$I.\ Sulfoc. = \frac{100 \times q\,(v - v')}{p}$$

(*a*) O sulfocianato de chumbo deve ser obtido no laboratório, adicionando a frio soluções de acetato de chumbo e de sulfocianato de amónio nas quantidades necessárias

$$2(CNS)NH_4 + (C_2H_3O_2)_2\ Pb,\ 3\ aq = (CNS)_2\ Pb + 2C_2H_3O_2NH_4.$$

Sifona-se o líquido, lava-se o precipitado com água fracamente acidulada com ácido acético e, depois de fortemente comprimido, deshidrata-se com anidrido acético e filtra-se com auxílio de uma trompa. Conserva-se em exsicador castanho sôbre pentaóxido de fósforo.

Índice de polibrometos

104. Entende-se por índice de polibrometos o pêso dêstes bromoderivados, obtidos segundo o processo estabelecido, referido a 100 gramas de gordura. Para a sua determinação utilizam-se os ácidos gordos totais insolúveis na água, podendo igualmente efectuar-se nos ácidos gordos fluidos.

O índice de polibrometos constitue uma indicação da existência de ácidos gordos insaturados com mais de duas duplas ligações livres, cujos compostos bromados de adição (polibrometos) são dificilmente solúveis no éter etílico a baixa temperatura (*a*), contràriamente ao que acontece com os compostos bromados de adição (dibrometos e tetrabrometos) provenientes dos ácidos gordos insaturados com uma ou duas duplas ligações livres (*b*).

Método internacional

Reagentes

105. *Solução de bromo no éter etílico.* — A 100 c. c. de éter etílico sêco, arrefecido prèviamente a 0° e mantido a essa temperatura, adicionam-se 4 c. c. de bromo a igual temperatura. A adição efectua-se introduzindo o bromo, gota a gota, ao longo da parede interna do recipiente onde está contido o éter, agitando constantemente. A solução assim preparada deve ser arrefecida a 0° e mantida a esta temperatura sempre que seja necessário utilizá-la.

106. *Polibrometos.* — Dissolve-se em éter etílico uma quantidade elevada de ácidos gordos totais insolúveis obtidos de uma gordura altamente insaturada (veja-se 64), devendo utilizar-se, quando possível, uma gordura de natureza idêntica à que constitue objecto de análise. Arrefece-se à temperatura de 0° e adiciona-se, à mesma temperatura, solução de bromo no éter etílico. Conserva-se algumas horas em banho de gêlo fundente, filtra-se por cadinho de fundo filtrante, com auxílio de trompa, e lava-se com éter à temperatura de 0°.

Determinação

107. *Obtenção dos ácidos gordos.* — Pesam-se 5 gramas de gordura num balão de vidro neutro, munido de refrigerante de refluxo. Adicionam-se 25 c. c. de solução alcoólica N de hidróxido de potássio, coloca-se o refrigerante e saponifica-se sôbre banho-maria mantido em franca ebulição. O balão mantém-se em agitação constante até ao momento em que a mistura se torna límpida e homogénea, ou seja o final da saponificação, devendo evitar-se um aquecimento prolongado.

Adicionam-se 50 c. c. de água destilada e transfere-se o líquido obtido para um funil de separação, lavando várias vezes com água destilada, até que sejam utilizados 80 c. c. Após adição de 50 c. c. de éter etílico, decompõe-se o sabão com ácido clorídrico N, até ligeiro excesso, servindo de indicador o alaranjado de metilo.

Agita-se enèrgicamente para promover a dissolução total dos ácidos gordos e, após separação das duas camadas, esgota-se a camada aquosa-alcoólica para outro funil de separação, onde se agita com outros 50 c. c. de éter etílico. Reúnem-se as duas camadas etéreas no primeiro funil de separação utilizado e lavam-se três

(*a*) Exceptua-se o ácido γ-hexabromolinolénico, proveniente do ácido γ-linolénico (isómero do α-linolénico), que é solúvel.

(*b*) Os polibrometos derivados de ácidos gordos insaturados com mais de três duplas ligações livres (octa e decabrometos) são dificilmente solúveis não só no éter etílico, como também no benzol, mesmo a temperaturas elevadas, ao contrário do que sucede com os polibrometos provenientes de ácidos gordos insaturados com três duplas ligações livres (hexabrometos), que são apenas dificilmente solúveis no éter etílico.

vezes, por agitação, com água destilada contendo 10 por cento de cloreto de sódio, empregando 50 c. c. de cada vez.

Transfere-se esta solução etérea para um balão graduado com 100 c. c. de capacidade, completa-se o volume com éter etílico, adiciona-se uma pequena quantidade de sulfato de sódio anidro, rolha-se o balão e agita-se. Quando não se prossiga imediatamente na determinação, deve substituir-se o ar contido no gargalo do balão por anidrido carbónico e colocar-se a solução ao abrigo da luz.

Tratamento pelo bromo. — Tomam-se 20 c. c. de solução etérea dos ácidos gordos para um balão tarado, com 80 c. c. de capacidade, contendo cêrca de 0g,1 de polibrometos prèviamente introduzidos. Rolha-se o balão e coloca-se num banho de gêlo fundente, agitando de forma a facilitar a saturação do líquido pelos polibrometos. Passados quinze minutos adicionam-se, pouco a pouco, 20 c. c. de solução de bromo à temperatura de 0°, mantendo a agitação e tomando as precauções necessárias para que a temperatura dentro do balão não exceda 2°.

Rolha-se o balão e mantém-se no banho de gêlo fundente durante três horas.

De igual modo executa-se um ensaio sem ácidos gordos.

Filtração e lavagem. — O precipitado de polibrometos filtra-se, com auxílio de trompa, por cadinho de fundo filtrante, tarado e arrefecido seguidamente a 0°. Executam-se quatro lavagens com éter etílico, à mesma temperatura, saturado de polibrometos (*a*).

Na primeira lavagem e na segunda empregam-se 20 c. c. (em cada), utilizando-se na terceira e na quarta sòmente 10 c. c. Deve quebrar-se o vácuo no fim de cada lavagem, a fim de se evitar o fendimento do precipitado de polibrometos aglomerado. As lavagens não incidem apenas no cadinho, mas abrangem também o balão, que se agita enèrgicamente, de modo a arrastar as partículas de polibrometos aderentes às paredes, devendo os líquidos de lavagem encontrar-se à temperatura de 0° ao serem lançados no cadinho.

Quando o precipitado de polibrometos fôr deminuto executam-se só três lavagens, utilizando em cada, apenas, 10 c. c.

No ensaio sem ácidos gordos procede-se de igual modo à filtração e lavagem.

Secagem e pesagem. — Os balões e cadinhos utilizados nos ensaios com e sem ácidos gordos colocam-se numa estufa cuja temperatura se faz elevar, pouco a pouco, até 95–100° e mantém-se a esta temperatura durante trinta minutos. Colocam-se os balões e cadinhos num exsicador, deixam-se arrefecer e pesam-se.

Sendo:

p a soma dos dois aumentos de pêso correspondentes ao balão e cadinho utilizados no ensaio com ácidos gordos;

p' a soma dos dois aumentos de pêso correspondentes ao balão e ao cadinho utilizados no ensaio sem ácidos gordos;

o índice de polibrometos é:

$$I.\ Polib. = 20\ (p - p')$$

Índices respeitantes aos oxidrilos

Índice de oxidrilo

108. Entende-se por índice de oxidrilo o pêso de hidróxido de potássio, expresso em miligramas, necessário para saturar a quantidade de ácido acético, que se combina por acetilização, em 1 grama de gordura.

O índice de oxidrilo constitue uma indicação dos oxidrilos existentes tanto em monogliceridos e digliceridos, ou em alcoóis, como em oxiácidos gordos eventualmente presentes. Dada a possibilidade de formação de anidridos, ésteres e ainda outras causas de êrro, deve procurar-se sempre uma acetilização completa e uma eliminação total do anidrido acético na determinação do índice de oxidrilo, que se considera convencional.

Para a acetilização utilizam-se reagentes puros e secos preparados ao abrigo da umidade, do anidrido carbónico e dos vapores ácidos.

Método internacional

Reagentes

109. *Mistura de acetilização.* — Num balão aferido com 100 c. c. de capacidade misturam-se, por agitação cuidadosa, 25 gramas de anidrido acético com a quantidade de piridina suficiente para perfazer o volume. Uma coloração ligeira, devida à acção da luz, não altera o reagente, sendo, contudo, preferível conservá-lo ao abrigo da luz em frasco de vidro amarelo-acastanhado.

Determinação

110. Num balão com capacidade de 150 c. c. possuindo gargalo com 55 milímetros de altura e 20 milímetros de diâmetro interno, sôbre o qual se coloca um pequeno funil servindo de refrigerante de refluxo, ou num balão de acetilização munido de refrigerante de refluxo adaptado por união esmerilada (fig. 9), pesa-se uma quantidade de gordura e adiciona-se-lhe mistura de acetilização, conforme os seguintes valores:

Para um índice de oxidrilo de:	O volume a empregar de mistura de acetilização é:	E o pêso de gordura:
10 a 100	5 c. c.	2g,00
100 a 150	5 c. c.	1g,50
150 a 200	5 c. c.	1g,00
200 a 250	5 c. c.	0g,75
250 a 300	5 c. c.	0g,60
	ou 10 c. c.	1g,20
300 a 350	10 c. c.	1g,00
350 a 700	15 c. c.	0g,75
700 a 950	15 c. c.	0g,50
950 a 1:500	15 c. c.	0g,30
1:500 a 2:000	15 c. c.	0g,20

No caso de se utilizar o primeiro tipo de balão citado, coloca-se êste mergulhado 1 centímetro num banho a 95–100°, protegendo-se-lhe o gargalo contra o aquecimento por intermédio de uma placa de amianto perfurada no centro. No caso de se utilizar o segundo tipo de balão citado, coloca-se êste sôbre banho-maria em ebulição. Em qualquer dos casos, decorrida uma hora de aquecimento deixa-se arrefecer, adiciona-se 1 c. c. de água destilada, quer pelo funil, quer pelo refrigerante, destrói-se qualquer turvação acidental com algumas gotas de piridina e, finalmente, agita-se.

A temperatura da mistura eleva-se em conseqüência da transformação do anidrido acético e, para que esta seja completa e se decomponham os anidridos possìvelmente formados, aquece-se o balão, como anteriormente, mas apenas durante dez minutos, deixando-se depois arrefecer. Adicionam-se então 5 c. c. de alcool a 95° neutralizado, tendo-se o cuidado de lavar por seu intermédio, consoante o tipo de balão utilizado, quer o funil e as paredes internas do gargalo, quer o refrigerante.

Titula-se com solução alcoólica $N/2$ de hidróxido de potássio, empregando como indicador a fenolftaleína,

(*a*) 0g,06 de polibrometos para 100 c. c. de éter.

ou o azul alcalino 6–B quando a mistura fôr fortemente corada.

De igual modo executa-se um ensaio sem gordura. Sendo:

v o volume, expresso em centímetros cúbicos, de $(K\ O\ H)\ N/2$ gasto no ensaio sem gordura;
v' o volume, expresso em centímetros cúbicos, de $(K\ O\ H)\ N/2$ gasto no ensaio com gordura;
p o pêso de gordura empregada, expresso em gramas;

o índice de oxidrilo é:

$$I.\ OH = \frac{28{,}055 \times (v - v')}{p} + \text{índice de acidez.}$$

Deve observar-se que a primeira parcela da soma pode apresentar um valor negativo.

Fig. 9

Características químicas qualitativas

111. Das numerosas reacções químicas características indicam-se apenas as consideradas como suficientemente seguras e de aplicação geral. As reacções que digam respeito a uma só gordura são descritas nos Métodos especiais para análise das gorduras alimentares.

Investigação qualitativa dos esteróis

112. Para a pesquisa de gorduras vegetais em gorduras animais procede-se à prova do acetato de fitoesterol (veja-se 26).

Investigação qualitativa dos polibrometos

113. Para a pesquisa de gorduras possuindo ácidos gordos insaturados com mais de duas duplas ligações livres (ácidos da série linolénica e superiores) procede-se à determinação qualitativa dos polibrometos.

Pesquisa dos polibrometos

114. *Método da Wizöff.* — Num recipiente com rôlha esmerilada tratam-se 10 c. c., ou mais, de ácidos gordos totais insolúveis na água (separados como se indica em 64) com 200 c. c. de reagente de Halphen (170 c. c. de ácido acético glacial, 24 c. c. de nitrobenzol e 6 c. c. de bromo). Agita-se bem e deixa-se em repouso durante doze horas. Se não se forma qualquer precipitado, a gordura não contém ácidos gordos com mais de duas duplas ligações livres.

Caso se forme precipitado, filtra-se e lava-se com éter (*a*) e remove-se para um tubo de ensaio munido de refrigerante de refluxo.

Adiciona-se benzol e leva-se à ebulição durante meia hora. Se o precipitado se dissolve completamente (hexabrometos), fica provada, apenas, a existência de ácidos da série linolénica, mas caso não se dissolva todo (octabrometos e decabrometos) fica provada a existência de ácidos gordos mais insaturados que os da série linolénica, contidos ùnicamente, em quantidades apreciáveis, nos óleos de animais marinhos. Êste resíduo de octabrometos e decabrometos pode ser comprovado, após decantação e lavagem com benzol quente, determinando-se o seu ponto de fusão, o qual não deve ser inferior a 190°.

Esta pesquisa dos octabrometos e decabrometos pode falhar nas gorduras que sofreram aquecimento elevado.

Investigação qualitativa do ácido erúcico (prova das gorduras de cruciferas)

115. Esta determinação fundamenta-se na separação do ácido erúcico.

Método da Wizöff (*b*)

116. Num tubo de ensaio, amplo, dissolvem-se, num volume duplo de alcool a 96°, 20 a 25 gramas de ácidos gordos totais insolúveis na água (separados como se indica em 64), isentos de insaponificável por agitação prévia dos sabões com éter do petróleo.

Mergulha-se o tubo numa mistura frigorífica de gêlo e sal das cozinhas à temperatura de 20° abaixo de zero e à mesma temperatura filtra-se o seu conteúdo com auxílio de trompa, lavando o precipitado dos ácidos gordos saturados com alcool nas mesmas condições.

O resíduo de evaporação do filtrado trata-se com um volume quádruplo de alcool a 75 por cento, e mergulha-se novamente na mistura frigorífica à temperatura de —20°, onde se mantém durante uma hora. Caso tenha lugar um precipitado cristalino, filtra-se à mesma temperatura com auxílio de trompa, lava-se com alcool a 75 por cento, mantido igualmente a 20° abaixo de zero, e dissolve-se em benzol quente ou éter etílico. Evapora-se o dissolvente e determina-se o pêso molecular do resíduo (veja-se 126), que será superior a 300 no caso da existência de ácido erúcico.

Em gorduras ricas em ácidos gordos saturados (gorduras sólidas) deve eliminar-se a maior parte dêstes ácidos gordos por arrefecimento e filtração à temperatura de 0°, antes do primeiro tratamento a 20° abaixo de zero.

Investigação da gordura de gergelim (óleo de gergelim)

117. A gordura de gergelim investiga-se pela reacção de Baudouin, segundo a modificação de Villavecchia e Fabris, ou pela reacção de Bellier (modificada).

Reacção de Baudouin, modificada por Villavecchia e Fabris

118. Num tubo de ensaio agitam-se, durante meio minuto, 0,1 c. c. de solução a 2 por cento de furfurol em alcool, 10 c. c. de gordura e 10 c. c. de ácido clorídrico (D = 1,19). Havendo gordura de gergelim, a camada ácida adquire côr vermelha intensa.

Nos casos em que surjam dúvidas, como em determinados azeites, a reacção só se deve considerar demons-

(*a*) Pode igualmente decantar-se, centrifugar-se e lavar em seguida com éter.

(*b*) Esta determinação falha muitas vezes para percentagens de óleos de crucíferas inferiores a 20.

trativa quando realizada, segundo Milliau, sôbre os ácidos gordos fluidos separados como se descreve em 131 e secos a 105° (vejam-se também Métodos especiais para análise do azeite, 9).

Reacção de Bellier (modificada)

119. Num tubo de ensaio agitam-se com vigor 5 c. c. de gordura líquida, durante cinco segundos, com 5 c. c. de uma solução saturada de resorcina em benzol e 5 c. c. de ácido nítrico ($D=1,4$) *isento de vapores nitrosos*.

Na presença de gordura de gergelim a camada ácida toma uma coloração verde característica.

Investigação da gordura de algodão (óleo de algodão)

120. A presença de gordura de algodão noutras gorduras vegetais investiga-se pela reacção de Halphen, segundo a modificação da Wizöff.

Reacção de Halphen, modificada pela Wizöff

121. Num tubo de ensaio munido de refrigerante de refluxo aquecem-se sôbre banho-maria saturado de cloreto de sódio (115°) 2 c. c. de gordura e 2 c. c. de uma solução a 1 por cento de enxôfre numa mistura, em partes iguais, de sulfureto de carbóneo redestilado e piridina. Se após cinco minutos de aquecimento a mistura não se cora de vermelho, adicionam-se mais 2 c. c. de solução de enxôfre e prolonga-se o aquecimento durante mais cinco minutos. Uma coloração vermelha indica a presença de gordura de algodão, gordura de kapok ou gordura de baobab.

Nas gorduras animais, caso a côr vermelha não se manifeste, está verificada a ausência de gordura de algodão, mas o aparecimento da côr vermelha não deve ser tomado como prova da sua presença, a qual só poderá ser confirmada pela prova do acetato de fitoesterol (veja-se 26).

Investigação de gordura de animais marinhos

122. A presença de gordura de animais marinhos pode ser investigada pela reacção de Tortelli–Jaffé.

Reacção de Tortelli-Jaffé

123. Numa proveta com a capacidade de 15 c. c., provida de rôlha esmerilada, dissolve-se 1 c. c. de gordura, perfeitamente isenta de água, em 6 c. c. de clorofórmio e 1 c. c. de ácido acético glacial.

Adicionam-se 40 gotas de uma solução a 10 por cento de bromo em clorofórmio (*a*), misturam-se ràpidamente e coloca-se a proveta sôbre um fundo branco. Havendo gordura de animais marinhos, observa-se, quando muito passado um minuto, uma coloração verde, que se desvanece pouco a pouco.

Para a investigação de gorduras de animais marinhos desodorizadas ou endurecidas empregam-se 5 c. c. de gordura, 10 c. c. de clorofórmio, 2 c. c. de ácido acético e 2,5 c. c. de solução de bromo.

As gorduras de côr escura devem ser prèviamente descoradas, aquecendo-as, durante uma hora, a 100°–120° com carvão animal.

Nas gorduras de animais que possam ter sido nutridos com alimentos provenientes de animais marinhos (como no sebo de vaca ou na banha de porco) os resultados positivos devem ser confirmados, quer pelo índice de iodo interno, quer pelo índice de iodo dos ácidos sólidos insolúveis ou pela cifra diferencial de Bömer (gorduras endurecidas).

(*a*) A solução de bromo deve preparar-se na ocasião.

Separação e doseamento de ácidos gordos

124. Os métodos de separação e doseamento, quer dos ácidos gordos individualmente, quer dos seus agrupamentos característicos, incluindo mesmo os processos mais recentes aplicados pelo Prof. T. P. Hilditch e seus discípulos, são do domínio da análise científica das gorduras, em virtude da sua técnica demorada e especial. Contudo, prescrevem-se seguidamente alguns processos de aplicação fácil, referentes a certos grupos característicos de ácidos gordos, cuja separação e doseamento interessam, por vezes, na análise corrente das gorduras alimentares.

Método de separação dos ácidos gordos totais insolúveis na água

Método da Wizöff

125. As soluções alcoólicas de sabão e as águas de lavagem obtidas na determinação do insaponificável pelo éter do petróleo (método de Hönig e Spitz modificado — veja-se 24) ou pelo éter etílico (método internacional — veja-se 23) reúnem-se num copo sôbre banho-maria em ebulição até completa eliminação do alcool. Transfere-se para um funil de decantação e adiciona-se ácido clorídrico diluído e quente. Os ácidos gordos libertados dissolvem-se, após arrefecimento, em 50 c. c. de éter etílico.

Esgota-se a camada aquosa e lava-se a camada etérea tantas vezes com água destilada quantas as necessárias para que as águas de lavagem não acusem a reacção ácida. A solução etérea agita-se com sulfato de sódio anidro e filtra-se lavando com éter etílico. Destila-se a maior parte do éter e expulsa-se a restante sôbre banho-maria.

Doseamento dos ácidos gordos totais e cálculo do pêso molecular médio

126. Em relação à gordura pode calcular-se, aproximadamente, a percentagem de ácidos gordos totais pela fórmula:

$$\text{Ácidos gordos totais } \% = \frac{100 \times I.\,S.}{I.\,N.}$$

Sendo:

I. S. o índice de saponificação da gordura;
I. N. o índice de neutralização dos ácidos gordos totais (veja-se 80);

o pêso molecular médio de ácidos gordos é:

$$\text{Pêso molecular médio} = \frac{56{:}110}{I.\,N.}$$

Nas gorduras alimentares não contendo ácidos gordos inferiores utiliza-se o valor do índice de neutralização dos ácidos gordos totais insolúveis na água, determinado directamente.

Método de separação dos ácidos gordos sólidos insolúveis na água

a) Separação a partir dos ácidos gordos totais insolúveis na água

Método de Twitchell

127. Dissolvem-se 2 a 3 gramas de ácidos gordos totais insolúveis na água em 50 c. c. de alcool quente, adicionam-se outros 50 c. c. de uma solução de acetato de chumbo em alcool igualmente quente (1g,5 de acetato de chumbo em 50 c. c. de alcool) e levam-se à ebulição.

Deixa-se de um dia para o outro (*a*) e verifica-se se o líquido que sobrenada contém ainda chumbo, isto é, se algumas gotas introduzidas num tubo de ensaio dão uma precipitação distinta em presença do ácido sulfúrico. Caso contrário deve adicionar-se mais solução de acetato de chumbo.

Filtra-se e lavam-se os sabões de chumbo com alcool, até que algumas gotas do filtrado não turvem pela adição da água.

Removem-se os sabões de chumbo para um copo, empregando 100 c. c. de alcool. Juntam-se algumas gotas de ácido acético glacial e ferve-se até dissolução completa. Deixa-se arrefecer lentamente até cêrca de 15° (*a*) (convém ficar de um dia para o outro), filtra-se, lavam-se os sabões de chumbo novamente com alcool, como anteriormente, e removem-se para um funil de decantação, empregando 50 a 60 c. c. de éter etílico.

Decompõem-se os sabões com ácido nítrico diluído, agita-se e junta-se água destilada até as duas camadas, etérea e aquosa, ficarem completamente límpidas. Os ácidos gordos ficam dissolvidas no éter.

Esgota-se a camada aquosa e lava-se a camada etérea tantas vezes quantas as necessárias para que as águas de lavagem não acusem reacção ácida. A solução etérea agita-se com sulfato de sódio anidro e filtra-se, lavando muito bem com pequenas quantidades de éter etílico. Destila-se a maior parte do éter e expulsa-se a restante sôbre banho-maria.

b) Separação a partir da gordura

Método de Baughman e Jamieson

128. Num balão munido de refrigerante de refluxo saponificam-se 6 gramas de gordura com 20 c. c. de solução alcoólica 2 *N* de hidróxido de potássio.

Desmonta-se o refrigerante, juntam-se algumas gotas de fenolftaleína e neutraliza-se o excesso de alcali com ácido acético glacial, adicionado, gota a gota, de uma galheta. Acrescenta-se mais uma gota de ácido acético glacial e 150 c. c. de alcool.

Aquece-se até à ebulição, adicionando 5 gramas de acetato de chumbo dissolvido em 50 c. c. de alcool, igualmente quente, e prossegue-se como para o método de Twitchell.

c) Doseamento

129. Estes dois métodos de separação dos ácidos gordos sólidos insolúveis na água podem utilizar-se para o seu doseamento.

Sendo:

- p o pêso de ácidos gordos totais insolúveis, no caso de se empregar o método de Twitchell, ou o pêso de gordura, se fôr utilizado o de Baughman e Jamieson;
- p' o pêso de ácidos gordos sólidos insolúveis obtidos por qualquer dos métodos, após expulsão do éter etílico e secagem a 110°, até pêso constante;

a percentagem de ácidos gordos sólidos insolúveis na água, em relação aos ácidos gordos totais insolúveis na água ou em relação à gordura, conforme o método seguido, é:

$$\text{Ácidos gordos } \% = \frac{100 \times p'}{p}$$

É mais correcto referir a percentagem aos ácidos gordos totais insolúveis do que à gordura.

(*a*) A temperatura não deve atingir valores inferiores a 15°.

Cálculo dos ácidos gordos saturados

130. Nas gorduras alimentares naturais que não contenham quaisquer ácidos gordos inferiores, incluindo o ácido láurico, nem percentagens de ácido mirístico superiores a 5 por cento, pode calcular-se, aproximadamente, a percentagem de ácidos gordos saturados em função do teor em ácidos gordos sólidos e do seu índice de iodo.

Sendo:

- P a percentagem de ácidos gordos sólidos insolúveis na água, em relação aos ácidos gordos totais insolúveis na água;
- $I.I.$ o índice de iodo dêsses ácidos gordos sólidos;

a percentagem de ácidos gordos saturados, em relação aos ácidos gordos totais insolúveis na água, calcula-se pela fórmula:

$$\text{Ácidos gordos saturados } \% = P - \frac{P \times I.I.}{89{,}90}$$

Separação dos ácidos gordos fluidos

Método de Tortelli e Ruggeri

131. Num balão de Erlenmeyer munido de refrigerante de refluxo saponificam-se 20 gramas de gordura com 15 c. c. de uma solução aquosa a 50 por cento de hidróxido de sódio e 45 c. c. de alcool a 95°. Neutraliza-se o excesso de alcali com ácido acético, utilizando a fenolftaleína como indicador, e adicionam-se, pouco a pouco, à temperatura da ebulição, 300 c. c. de uma solução aquosa a 7 por cento de acetato de chumbo, mantendo a solução de sabão à mesma temperatura e sob agitação constante. Mergulha-se o balão em água fria, continua-se a agitar durante dez minutos, decanta-se o líquido límpido e lavam-se três vezes os sabões de chumbo com água destilada quente. Após cada lavagem, deixa-se arrefecer e decanta-se o líquido límpido.

Retiram-se as gotas de água aderentes, por intermédio de tiras de papel de filtro, e agitam-se os sabões com 200 c. c. de éter etílico, aquecendo até à temperatura da ebulição. Os sabões aderentes às paredes devem ser completamente removidos.

Mergulha-se o balão, imediatamente, em água a uma temperatura entre 8° e 10°, que se mantém durante duas horas, filtra-se o líquido para um balão de gargalo estreito com a capacidade de 200 c. c. e adiciona-se éter etílico até perfazer, aproximadamente, o volume do recipiente. Rolha-se hermèticamente e mergulha-se em água fria durante doze horas.

Filtra-se a solução etérea para um funil de separação e decompõem-se os sabões com 150 c. c. de ácido clorídrico a 20 por cento. Esgotam-se o precipitado de cloreto de chumbo e a camada aquosa, agita-se a camada etérea com 100 c. c. de ácido clorídrico a 20 por cento, lava-se depois com 150 c. c. de água destilada e filtra-se finalmente para um balão de 300 c. c. de capacidade.

Destila-se o éter até restarem 40 a 50 c. c. de líquido e transfere-se êste para um balão com 100 c. c. de capacidade, o qual se mergulha em água fria. Faz-se passar uma corrente de anidrido carbónico, lavado e sêco, através do líquido etéreo, aquecendo em banho-maria até expulsão total do éter.

Cálculo dos ácidos gordos fluidos

132. O teor em ácidos gordos fluidos calcula-se por diferença.

Sendo:

- p a percentagem de ácidos gordos sólidos insolúveis na água, em relação aos ácidos gordos totais insolúveis na água;

a percentagem de ácidos gordos fluidos, em relação aos mesmos ácidos gordos totais, é:

$$\text{Ácidos gordos fluidos } {}^0/_0 = 100 - p$$

Índice de iodo interno

133. Nas gorduras alimentares naturais que não possuam quaisquer ácidos gordos inferiores, incluindo o ácido láurico, nem contenham ácido erúcico pode determinar-se o índice de iodo interno utilizando os ácidos gordos fluidos obtidos pelo método de Tortelli e Ruggeri. Nos mesmos casos pode, também, determinar-se o índice de iodo interno por cálculo.

Sendo:

I. I. o índice de iodo dos ácidos gordos totais insolúveis na água;
p a percentagem de ácidos gordos saturados, em relação aos ácidos gordos totais insolúveis na água;

o índice de iodo interno é:

$$I.\,Ii. = \frac{100\ I.\,I.}{100 - p}$$

Os valores determinados por cálculo devem preferir-se aos obtidos directamente.

Cálculo dos ácidos gordos insaturados

134. Nas gorduras alimentares naturais em que se efectue a estimativa da percentagem dos ácidos gordos saturados, em relação aos ácidos gordos totais insolúveis na água, pode calcular-se, por diferença, a percentagem aproximada de ácidos gordos insaturados, em relação aos mesmos ácidos gordos totais:

$$\text{Ácidos gordos insaturados } {}^0/_0 = 100 - \text{ácidos gordos saturados } {}^0/_0$$

Nas gorduras em que apenas sejam para considerar entre os ácidos gordos insaturados o ácido oleico (*O*) e o ácido linoleico (*L*) podem calcular-se ambos aproximadamente.

Sendo:

p a percentagem de ácidos gordos insaturados, em relação aos ácidos gordos totais insolúveis na água;
I. Ii. o índice de iodo interno;

a percentagem de ácido oleico, em relação aos ácidos gordos totais insolúveis na água, é:

$$O = p\ (1{,}986 - 0{,}01096\ I.\,Ii.)$$

e a percentagem de ácido linoleico, em relação aos mesmos ácidos gordos totais, é:

$$L = p - O$$

Cálculo dos ácidos gordos saturados e insaturados, segundo Kaufmann

135. Em função dos valores do índice de iodo (*I. I.*) e do índice de sulfocianogénio (*I. Sulfoc.*) podem calcular-se aproximadamente, nas gorduras em que apenas sejam para considerar, entre os ácidos gordos insaturados, o ácido oleico (*O*) e o ácido linoleico (*L*), não só as percentagens dêstes dois últimos ácidos, mas também a dos ácidos gordos saturados (*S*), em relação aos ácidos gordos totais.

Para gorduras contendo menos de 1 por cento de insaponificável pode efectuar-se o cálculo em face dos índices de iodo e de sulfocianogénio determinados na gordura (*a*):

$$S = 100 - 1{,}158\ I.\ Sulfoc.;$$
$$O = 1{,}162\ (2\ I.\ Sulfoc. - I.\,I.);$$
$$L = 1{,}154\ (I.\,I. - I.\ Sulfoc.).$$

Para gorduras contendo mais de 1 por cento de insaponificável efectua-se o cálculo em face dos índices de iodo e de sulfocianogénio determinados nos ácidos gordos totais insolúveis na água, sendo, portanto, as percentagens referidas a estes ácidos gordos totais:

$$S = 100 - 1{,}108\ I.\ Sulfoc.;$$
$$O = 1{,}112\ (2\ I.\ Sulfoc. - I.\,I.);$$
$$L = 1{,}104\ (I.\,I. - I.\ Sulfoc.).$$

Caso a gordura contenha, também, entre os ácidos gordos insaturados o ácido linolénico (*Le*) e seja possível calcular-se a percentagem de ácidos gordos saturados (*S*) (veja-se 130), aplicam-se as seguintes equações para índices de iodo e sulfocianogénio determinados na gordura (insaponificável inferior a 1 por cento):

$$O = (100 - S) - 1{,}154\ (I.\,I. - I.\ Sulfoc.);$$
$$L = (100 - S) - 1{,}154\ (2\ I.\ Sulfoc. - I.\,I.);$$
$$Le = -(100 - S) + 1{,}154\ I.\ Sulfoc.;$$

ou, para índices de iodo e sulfocianogénio determinados nos ácidos gordos totais insolúveis na água (insaponificável superior a 1 por cento):

$$O = (100 - S) - 1{,}104\ (I.\,I. - I.\ Sulfoc.);$$
$$L = (100 - S) - 1{,}104\ (2\ I.\ Sulfoc. - I.\,I.);$$
$$Le = -(100 - S) + 1{,}104\ I.\ Sulfoc.$$

Método de separação e doseamento dos oxiácidos gordos (índice de oxiácidos)

136. O seguinte método convencional fornece uma estimativa dos oxiácidos gordos, doseando as substâncias insolúveis no éter do petróleo nas condições estabelecidas.

Método internacional

137. Procede-se como para a determinação do insaponificável pelo método do éter etílico (veja-se 23) e reúnem-se numa cápsula com a capacidade de 500 c. c. a camada hidroalcoólica e as águas das duas primeiras lavagens. Expulsam-se por ebulição os vestígios de éter etílico e a totalidade do alcool e transfere-se o conteúdo da cápsula para um funil de separação com 500 c. c. de capacidade, lavando com água. O volume de líquido contido no funil deve ser de cêrca de 150 c. c.

Adicionam-se 51 c. c. de ácido clorídrico *N* e agita-se durante dois minutos. Após a agitação não deve haver espuma no líquido; caso contrário, adiciona-se mais ácido clorídrico *N*.

Juntam-se 100 c. c. de éter do petróleo com ponto de ebulição de 35°–50°, agita-se durante um minuto, deixa-se uma noite em repouso, esgota-se a camada ácida e filtra-se a camada etérea por filtro de pregas com 90 milímetros de diâmetro. Os oxiácidos gordos aderem, em geral, às paredes do funil de separação sob a forma de uma massa vermelha acastanhada. Lava-se duas vezes o funil de separação com éter do petróleo (25 c. c. de

(*a*) Calculam-se teòricamente os glicerídos simples que em 100 de gordura se apresentariam em quantidades pràticamente equivalentes às dos ácidos gordos respectivos em 100 de ácidos gordos totais.

cada vez), depois o tubo de esgotamento e o filtro, e finalmente o gargalo, por uma só vez, empregando-se para os dois primeiros 10 c. c. e para o último 5 c. c.

Dissolvem-se os oxiácidos gordos contidos no funil de separação e no filtro lavando três vezes com alcool quente. Empregam-se 50 c. c. da primeira vez, depois 25 c. c. e finalmente 5 c. c.

Recolhem-se os líquidos alcoólicos num copo de precipitação com a capacidade de 350 c. c., evapora-se o alcool até restar um volume deminuto de líquido e transfere-se êste para uma cápsula tarada, lavando com éter etílico. Evaporam-se o alcool e o éter até ser notado um cheiro acre característico e seca-se a cápsula a 100°, por períodos de meia hora, até pêso constante. Finalmente incinera-se o resíduo e pesa-se.

Sendo:

p o pêso do resíduo sêco a 100°;
p' o pêso da cinza;

a percentagem aproximada de oxiácidos, em relação à gordura, é:

$$\text{Índice de oxiácidos} = 20\ (p - p')$$

Normas para apresentar os resultados analíticos

Abreviaturas

138. Algumas das determinações a que se referem os presentes métodos podem representar-se abreviadamente por:

Insaponificável %	*Insp.* %
Densidade a 20° referida à água a 4°	$D_{20°}$
Ponto de fusão	*P. F.*
Ponto de fusão dos ácidos gordos totais insolúveis na água	*P. F. ag.*
Ponto de solidificação	*P. S.*
Ponto de solidificação dos ácidos gordos totais insolúveis na água	Título
Ponto de congelação	*P. C.*
Índice de refracção a 20° referido à risca *D* do espectro de Fraunhofer	*N.*
Viscosidade absoluta	$[\eta]_{20°}$
Índice de acidez	*I. A.*
Índice de neutralização de ácidos gordos	*I. N.*
Índice de saponificação	*I. S.*
Índice de éster	*I. E.*
Índice de Reichert	*I. R.*
Índice de Polenske	*I. P.*
Índice de ácido butírico	*I. Bu.*
Índice de iodo	*I. I.*
Índice de sulfocianogénio	*I. Sulfoc.*
Índice de polibrometos	*I. Polib.*
Índice de oxidrilo	*I. OH.*

Apresentação

139. Os valores dos resultados analíticos correspondentes às diferentes determinações quantitativas e características apresentam-se:

Em números inteiros	——
Em números com um algarismo decimal	——, —
Em números com dois algarismos decimais	——, — —
Em números com três algarismos decimais	——, — — —
Em números com quatro algarismos decimais	——, — — — —

Substâncias estranhas

Água	——, — —
Impurezas insolúveis no éter do petróleo	——, — —
Resíduo de incineração, ou cinza	——, — — —
Ácidos inorgânicos livres	——, — —

Insaponificável

Insaponificável	——, —

Alteração das gorduras

Acidez	——, —

Substâncias conservantes

Sal das cozinhas (*Cl Na*)	——, — —

Características físicas

Densidade a 20°/4°	——, — — —
Ponto de fusão	——
Ponto de solidificação	——, —
Ponto de congelação	——
Índice de refracção	——, — — — —
Viscosidade expressa em *centipoises*	——

Características químicas

Índices respeitantes aos ácidos gordos:

Índice de acidez	——, —
Índice de neutralização dos ácidos gordos	——, —
Índice de saponificação	——
Índice de éster	——

Índices respeitantes aos ácidos gordos inferiores:

Índice de Reichert-Meissl	——
Índice de Polenske	——
Índice de ácido butírico	——
Índice de A	——
Índice de B	——

Índices respeitantes às duplas ligações livres:

Índice de iodo	——
Índice de sulfocianogénio	——
Índice de polibrometos	——, —

Índices respeitantes aos oxidrilos:

Índice de oxidrilo	——

Métodos para a separação e doseamento de ácidos gordos:

Ácidos gordos totais	——
Pêso molecular médio	——
Ácidos gordos sólidos insolúveis na água	——
Ácidos gordos saturados	——
Ácidos gordos fluidos	——
Índice de iodo interno	——
Ácidos gordos insaturados	——
Ácido oleico	——
Ácido linoleico	——
Oxiácidos gordos (índice de oxiácidos)	——

Aproximação

140. Em qualquer valor determinado a aproximação no último algarismo com que êle será apresentado efectua-se sempre pelas seguintes normas:

1.° Quando à direita do último algarismo com que o valor será apresentado se segue outro superior a 5, substitue-se aquele pelo algarismo que lhe é imediatamente superior;

2.° Quando à direita do último algarismo com que o valor será apresentado se segue outro inferior a 5, não se substitue aquele algarismo;

3.° Quando à direita do último algarismo com que o valor será apresentado se segue um 5, substitue-se aquele pelo algarismo que lhe seja imediatamente superior se o algarismo que estiver à sua esquerda fôr ímpar e não se substitue se êsse algarismo fôr par.

II

Métodos especiais para análise do azeite e bases de apreciação fiscal

Métodos especiais para análise do azeite

Os presentes Métodos especiais incluem, apenas, as determinações de valores peculiares das propriedades físicas e químicas (características e variáveis) e as reacções qualitativas, que, dado o seu emprêgo restrito ao azeite, não foram descritas entre os Métodos gerais.

Indice

	Parágrafos
Azeite	1
Colheita e conservação das amostras	2
Exame organoléptico:	
Aspecto	3
Côr	4
Intensidade da côr	5
Aroma	6
Sabor	7
Alcalinidade da cinza	8
Investigação da gordura de gergelim (óleo de gergelim):	
Reacção de Baudouin modificada	9
Investigação da gordura de amendoim (óleo de mendobi):	
Indice de Bellier	10
Separação dos ácidos araquídico e lignocérico (método de Renard)	11
Investigação dos óleos de resina	12
Investigação de gordura (óleo) de bagaço extraída pelo sulfureto de carbóneo (reacção de Lauro)	13
Investigação das gorduras semi-sicativas (óleo de soja)	14

Azeite

1. Dá-se o nome de *azeite* à gordura extraída do fruto de *Olea Europeae*, L., por processos mecânicos, sem ser submetida a quaisquer outros tratamentos além da decantação, lavagem, centrifugação e filtração ao produto da sua refinação ou à mistura de ambos.

Considera-se *azeite refinado* todo aquele que sofreu qualquer tratamento destinado a modificar a acidez, a côr, o aroma e o sabor, ou apenas algumas destas propriedades.

Colheita e conservação das amostras

2. Seguem-se as regras indicadas nos Métodos gerais (1, 1 a 3). Cada amostra definitiva deve ser constituída, pelo menos, por 500 c. c.

Exame organoléptico

Aspecto

3. O aspecto pode ser *límpido*, *opalescente* e *turvo*, devendo ser consideradas as diferentes modalidades que podem surgir, como, por exemplo:

Límpido espelhado;
Límpido;
Levemente opalescente;
Opalescente;
Fortemente opalescente;
Levemente turvo;
Turvo;
Fortemente turvo;
Etc.

Côr

4. A côr pode ser: *amarelo claro*, *amarelo palha*, *amarelo ouro*, *amarelo acastanhado* e *verde*, devendo ser consideradas as diferentes modalidades que podem surgir, como, por exemplo:

Amarelo dourado;
Amarelo palha;
Amarelo claro;
Amarelo ligeiramente esverdeado;
Amarelo levemente escuro;
Amarelo esverdeado;
Amarelo escuro;
Amarelo bastante esverdeado;
Verde amarelado;
Amarelo bastante escuro;
Amarelo levemente acastanhado;
Amarelo bastante acastanhado;
Verde;
Verde escuro;
Etc.

Intensidade da côr

5. *A intensidade da côr* mede-se num colorímetro de Lovibond com vidros normalizados vermelhos, amarelos e azues. No colorímetro (tintómetro) de Lovibond utilizam-se, como fonte luminosa, lâmpadas de 100 watts e tinas com 5 milímetros de espessura. A luz atravessa vidros azues normalizados e reflecte-se sôbre blocos de magnésia, de maneira a incidir perpendicularmente à tina e vidros comparadores. Devem seguir-se as instruções que acompanham o aparelho.

Os resultados exprimem-se nas respectivas unidades Lovibond de vermelho, amarelo e azul.

Aroma

6. O aroma pode ser *sui generis* (mais ou menos intenso), *extinto* e *anormal*, devendo neste último caso procurar distinguir-se a sua proveniência.

Sabor

7. O sabor pode ser *extinto*, *a fruto*, *amargo*, *doce*, *ácido*, *pungente* e *desagradável*, devendo neste último caso procurar distinguir-se a sua proveniência; o sabor diz-se então: a ranço, a bôrra, a môfo, a água-ruça, a terra, a madeira, a tulha, a sêco, a vermes, etc.

Alcalinidade da cinza

8. Determina-se a cinza segundo os Métodos gerais, 16, a partir de 50 gramas de azeite filtrado, colocando a cápsula de platina sôbre uma chapa de amianto perfurada.

Dissolve-se a cinza em 10 c. c. de água destilada, neutra, e titula-se com ácido sulfúrico $N/100$, empregando 2 gotas de solução alcoólica de ácido rosálico como indicador.

A alcalinidade exprime-se em centímetros cúbicos de solução $N/10$ por 100 gramas de azeite.

Investigação da gordura de gergelim (óleo de gergelim)

Reacção de Baudouin, modificada

9. Num tubo de ensaio adicionam-se a 5 c. c. de azeite 0,1 c. c. de uma solução alcoólica a 2 por cento de furfurol e 5 c. c. de ácido clorídrico concentrado. Agita-se e deixa-se em repouso durante dez minutos. Adicionam-se então 5 c. c. de água, agita-se durante uns segundos e, após a separação da camada ácida, observa-se a sua côr.

Na presença de gordura de gergelim (óleo de gergelim) a camada ácida adquire a côr vermelha. A reacção é sensível para percentagens mesmo inferiores a 1.

Investigação da gordura de amendoim (óleo de mendobi)

Índice de Bellier

Método de Bellier, modificado

10. Num balão de Erlenmeyer com cêrca de 100 c. c. de capacidade introduz-se 1 c. c. da gordura e, em seguida, 5 c. c. de solução alcoólica a 8 por cento de hidróxido de potássio, preparada por dissolução de 80 gramas de hidróxido de potássio em 80 c. c. de água e

completando o volume de 1:000 c. c. com alcool a 90° (*a*). Adapta-se ao balão uma rôlha atravessada por um tubo de refluxo com 80 centímetros de comprimento e aquece-se, agitando constantemente, sôbre banho-maria fervente até a gordura se encontrar completamente saponificada (quatro a cinco minutos).

Deixa-se arrefecer até cêrca de 25°, adicionam-se 1,5 c. c., rigorosamente medidos, de ácido acético diluído (1 volume de ácido acético glacial para 4 volumes de água), mais 3 gotas (não mais) de ácido acético glacial, 50 c. c. de alcool a 70° e agita-se. Se o líquido turva, o que acontece quando existem quantidades notáveis de ácidos araquídico e lignocérico, aquece-se brandamente até desaparecer a turvação.

Substitue-se o tubo de refluxo por um termómetro colocado de maneira que o reservatório de mercúrio mergulhe no líquido, arrefece-se o balão, agitando-o constantemente em banho de água, até a temperatura do conteúdo atingir 16° e procede-se de forma a que esta temperatura se mantenha durante cinco minutos.

Se o líquido não turva, arrefece-se até 15°,5 e aguardam-se novamente cinco minutos.

Se o líquido turva, nestas condições, o azeite não contém gordura de amendoim, ou contém apenas uma quantidade inferior a 5 por cento. Para valores mais elevados de gordura de amendoim a turvação manifesta-se a uma temperatura superior a 16°.

A temperatura superior ou inferior a 16° a que se manifesta a turvação constitue o *índice de Bellier*.

Separação dos ácidos araquídico e lignocérico

Método de Renard (*b*)

11. Num balão de Erlenmeyer com cêrca de 200 c. c. de capacidade pesam-se 20 gramas de azeite e adicionam-se 10 c. c. de solução contendo pesos iguais de hidróxido de potássio e água. Agita-se, adicionam-se 20 c. c. de alcool, mistura-se cuidadosamente durante um minuto, adapta-se um tubo de refluxo e saponifica-se sôbre banho-maria em ebulição durante trinta minutos.

Neutraliza-se com ácido acético a 30 por cento, utilizando como indicador a fenolftaleína, adicionam-se algumas gotas de solução a 20 por cento de hidróxido de potássio até coloração rosada, agitando constantemente o recipiente, e transfere-se cuidadosamente o seu conteúdo para um balão de 500 c. c. de capacidade contendo 240 c. c. de uma solução aquosa a 10 por cento de acetato de chumbo, mantida em ebulição. Lava-se duas vezes o balão de Erlenmeyer com 10 c. c. de água quente de cada vez, adicionando-se os líquidos da lavagem à solução de sabões de chumbo; prolonga-se a ebulição durante dois minutos, aguardam-se vinte minutos e arrefece-se o balão numa corrente de água fria, imprimindo-lhe um movimento constante de rotação. Os sabões de chumbo precipitados aderem à superfície interna do balão. Decanta-se a solução e lavam-se várias vezes os sabões de chumbo precipitados com água a 5°–10° de temperatura. Inverte-se o balão durante cinco minutos para permitir o escoamento das águas de lavagem, retirando-se as últimas gotas, que ficam aderentes, com auxílio de papel de filtro e lava-se por último, ràpidamente, com 20 c. c. de alcool a uma temperatura compreendida entre 5° a 10°.

Adicionam-se 200 c. c. de éter etílico, agita-se até desprender completamente os sabões de chumbo e leva-se à ebulição a banho-maria, durante dez minutos, sob refrigerante de refluxo. Retira-se o balão do banho-maria e imprime-se-lhe um movimento de rotação lento a princípio e depois mais rápido. Se o precipitado não se encontra completamente dissolvido, aquece-se de novo. Adiciona-se o éter suficiente para reconstituir o volume inicial, coloca-se um copo em posição invertida sôbre o gargalo do balão e mantém-se êste, pelo menos seis horas, num frigorífico.

Filtram-se, com auxílio de trompa, os sabões de chumbo cristalizados, através de um papel de filtro espêsso adaptado a um funil de Buchner, lavando cuidadosamente o precipitado e o balão com pequenos volumes de éter a uma temperatura compreendida entre 5° e 10°, utilizando apenas a sucção necessária para a filtração do éter. Se durante a filtração e lavagem a massa do precipitado ficar fendida, eliminam-se as fendas com auxílio de uma vareta.

Remove-se o precipitado com 75 c. c. de éter etílico para um funil de separação, rolha-se êste, agita-se pelo menos durante um minuto e, após vinte minutos de repouso, adiciona-se uma mistura de 30 c. c. de ácido clorídrico e 15 c. c. de água. Agita-se enèrgicamente, deixa-se em repouso durante dez minutos e lavam-se as paredes internas do gargalo com um pequeno volume de éter etílico e 20 c. c. de água. Imprime-se ao funil um ligeiro movimento de rotação, deixa-se em repouso alguns minutos e deixa-se escoar a camada aquosa e o precipitado de cloreto de chumbo. Lava-se a camada etérea com 50 c. c. de água, tantas vezes quantas as necessárias para que as águas de lavagem não apresentem reacção ácida, e adiciona-se éter etílico até a camada etérea atingir um volume de cêrca de 70 c. c. Se a solução etérea apresenta ainda algum precipitado, repetem-se as operações anteriores.

Transfere-se a solução etérea para um balão de Erlenmeyer com 200 a 300 c. c. de capacidade, destila-se o éter e seca-se o resíduo a 110° durante uma a duas horas. Dissolvem-se os ácidos gordos em 100 c. c. de alcool a 90°, em ebulição, e arrefece-se o balão, por intermédio de uma corrente de água, imprimindo-lhe um movimento constante de rotação. Coloca-se o balão, pelo menos durante seis horas, no frigorífico, filtra-se (por filtro liso), lavando duas vezes com 10 c. c. de alcool a 90°, à temperatura de 20°, e, em seguida, três vezes com 10 c. c. de alcool a 70°. A orla do filtro deve ser também cuidadosamente lavada.

Dissolvem-se os ácidos gordos e lava-se o filtro cuidadosamente com éter, recolhendo todo o líquido num balão tarado de Erlenmeyer. Destila-se o éter e seca-se o resíduo a 110° até pêso constante p.

A percentagem P de ácidos araquídico e lignocérico obtém-se pela fórmula:

$$P = 5\ (p - 0{,}009)$$

Adicionam-se ao pêso do resíduo 0^g,009, como correcção da solubilidade dos ácidos araquídico e lignocérico nos 20 c. c. de alcool a 90° utilizados na lavagem.

O ponto de fusão do resíduo deve ser igual ou superior a 71°.

As prescrições anteriores devem ser rigorosamente seguidas, tanto na preparação dos reagentes como na seqüência das operações.

Investigação dos óleos de resina

12. Agitam-se 20 c. c. de azeite com 200 c. c. de alcool a 90°, decanta-se o alcool e evapora-se em cápsula de porcelana de fundo plano. Sôbre o resíduo fazem-se cair 4 a 5 gotas de ácido sulfúrico de densidade 1,63, deixando-se as gotas de ácido chegar ao contacto do óleo, sem agitar ou emulsionar.

(*a*) 5 c. c. desta solução devem ser neutralizados por 1,5 c. c. de ácido acético diluído (1+4).

(*b*) Este método aplica-se, em caso de pleito, para investigação da gordura de amendoim, quando o índice de Bellier fôr inferior a 17° e haja divergência entre os peritos.

Havendo óleos de resina, o ácido fica corado francamente de rosa; com gorduras vegetais escurece um pouco; com óleos minerais fica incolor.

Investigação de gordura (óleo) de bagaço extraída pelo sulfureto de carbóneo

Reacção de Lauro

13. Aquecem-se 5 gramas de azeite, isento de água, com 20 miligramas de benzoato de prata (*a*) (recentemente preparado e sêco), durante dez minutos, num tubo de ensaio mergulhado em banho de óleo mantido à temperatura de 150°. Uma coloração castanha indica a presença de gordura (óleo) de bagaço extraída pelo sulfureto de carbóneo.

Deve evitar-se qualquer agitação e a presença de água. As conclusões devem basear-se pelo menos em três ensaios.

Investigação das gorduras semi-sicativas (gordura de soja, etc.)

Método de Vizern e Guyot

Reagentes

14. *Éter do petróleo.* — Agita-se *éter do petróleo* (ponto de ebulição $< 70°$), perfeitamente sêco, com ácido sulfúrico ($D = 1{,}84$), a fim de o isentar de carbonetos insaturados, e destila-se.

Solução de bromo. — A 100 c. c. de éter do petróleo, preparado como se indicou e colocado em banho de gêlo fundente (0°), adicionam-se, gota a gota, 4 c. c. de bromo, agitando constantemente.

Processo

Num tubo de ensaio, bem sêco, com 2 a 5 centímetros de diâmetro dissolve-se 1 c. c. de azeite filtrado e límpido em 10 c. c. de éter do petróleo.

Mergulha-se o tubo de ensaio num banho de gêlo fundente (0°) e passados quinze minutos adicionam-se pouco a pouco, à mesma temperatura e agitando constantemente, 10 c. c. da solução de bromo preparada na ocasião. A côr deve indicar um excesso de bromo.

Mantém-se o tubo no gêlo fundente durante doze horas; observando-se a existência de um precipitado, devido aos polibrometos, estão presentes gorduras possuindo ácido linolénico, ou outro de insaturação igual ou superior.

Em casos de dúvidas, ou desejando-se maior sensibilidade, utiliza-se uma proveta de 200 c. c. com rôlha de vidro esmerilado, dissolvendo-se 10 c. c. de azeite em 100 c. c. de éter do petróleo, adicionando-se 100 c. c. da solução de bromo e mantendo-se a proveta mergulhada no banho de gêlo fundente durante doze horas.

Bases para a apreciação do azeite

Os limites e as bases para apreciação do azeite são:

I. Exame organoléptico

(Vejam-se Métodos especiais para análise, 3 a 7)

É apenas considerado aceitável para consumo o azeite límpido não possuindo aroma anormal ou sabor desagradável.

(*a*) O benzoato de prata obtém-se precipitando pelo nitrato de prata uma solução recentemente preparada de benzoato de sódio. Filtra-se o precipitado, com auxílio de trompa, num funil de Buchner, lava-se muito bem com água fria e em seguida com alcool e éter.

II. Substâncias estranhas

Água (vejam-se Métodos gerais, 9 a 12), e *impurezas insolúveis no éter do petróleo* (vejam-se Métodos gerais, 14). — É considerado azeite lagareiro, necessitando beneficiação, o azeite contendo água ou impurezas insolúveis no éter do petróleo (*a*).

Resíduo de incineração ou *cinza* (vejam-se Métodos gerais, 15 e 16). — É considerado impróprio para consumo o azeite revelando percentagem de cinza superior a 0g,003, determinada no azeite filtrado e límpido.

Alcalinidade da cinza (vejam-se Métodos especiais para análise, 8). — É considerado impróprio para consumo e contendo substâncias estranhas (*b*) o azeite revelando alcalinidade da cinza superior a 0,1 c. c. de solução $N/10$ por 100 c. c. de gordura filtrada e límpida.

Ácidos inorgânicos (vejam-se Métodos gerais, 18 a 20). — É considerado impróprio para consumo e falsificado o azeite contendo ácidos inorgânicos.

Óleos minerais (vejam-se Métodos gerais, 21). — É considerado impróprio para consumo e falsificado o azeite contendo óleos minerais.

III. Insaponificável

(Vejam-se Métodos gerais, 24)

No azeite não falsificado com óleos minerais ou gorduras de certos animais marinhos o insaponificável determinado pelo método de Hönig e Spitz modificado não excede 1,5 por cento.

IV. Alterações da gordura

Hidrólise dos gliceridos (acidez) (vejam-se Métodos gerais, 32 e 33). — É considerado avariado, inaceitável para consumo e necessitando beneficiação o azeite com acidez superior a 4 por cento, expressa em ácido oleico (*c*).

Ranço cetónico (vejam-se Métodos gerais, 34 e 35) e *ranço por auto-oxidação* (vejam-se Métodos gerais, 36 e 37). — É considerado avariado e inaceitável para consumo o azeite em que se identifique organoléptica e quìmicamente ranço cetónico, ou ranço por auto-oxidação.

V. Características físicas

Densidade (vejam-se Métodos gerais, 58 a 61). — Varia, a 20° C, entre 0,910 e 0,913.

Ponto de solidificação dos ácidos gordos (título) (vejam-se Métodos gerais, 68 e 69). — Varia entre 18° e 29° C. Uma elevação dêste ponto pode levar à suspeita de falsificação (óleo de algodão).

Índice de refracção (vejam-se Métodos gerais, 73). — É variável, a 20° C, entre 1,4699 e 1,4677 (desvio no butiro-refractómetro Wollny, 66,1 e 62,7). Um índice de refracção elevado deve levar a supor uma falsificação, porque geralmente todas as gorduras usadas para êste efeito têm índice de refracção superior ao do azeite. Os ácidos gordos livres fazem baixar o índice de refracção mesmo aquém do limite mínimo.

(*a*) No período normal do seu fabrico é permitida a venda de azeite lagareiro sem brilho e limpidez, com impurezas inferiores a 2 por cento (veja-se o § 1.° do artigo 2.° do decreto n.° 17:774, de 18 de Dezembro de 1929).

(*b*) Veja-se decreto n.° 17:203, de 8 de Agosto de 1929.

(*c*) É considerado fino o azeite até 1 grau de acidez e de consumo o de graduação superior até 4 graus (veja-se § único do artigo 1.° do decreto n.° 19:432, de 28 de Fevereiro de 1931).

VI. Características químicas

Índice de saponificação (vejam-se Métodos gerais, 81 a 83). — Varia entre 186 e 196. Um índice inferior prova a falsificação com gorduras de índice de saponificação baixo (gorduras de certos animais marinhos, de colza, etc.) e óleos minerais.

Índice de Reichert-Meissl e de Polenske (vejam-se Métodos gerais, 86 e 87). — Variam, respectivamente, entre 0,2 e 0,5 e 0,9 e 2,1, dando uma estimativa da parcela de ácidos gordos arrastada pelo vapor de água, nas condições do método prescrito.

Índice de iodo (vejam-se Métodos gerais, 93 a 96). — Varia entre 75 e 88, determinado pelo método de Hanus. A elevação do índice de iodo faz presumir uma adulteração do azeite, pois as gorduras vulgarmente utilizadas para a sua falsificação possuem índices de iodo superiores. O *índice de iodo dos ácidos gordos totais insolúveis* (vejam-se Métodos gerais, 93) não excede 92 e o *índice de iodo interno* (vejam-se Métodos gerais, 133) 112.

Índice de Bellier (vejam-se Métodos especiais para análise, 10). — No azeite o índice de Bellier não é superior a 16° C. A sua elevação indica a presença de gordura estranha contendo ácidos araquídico, behénico e lignocérico (gordura de amendoim). Em caso de pleito, quando o índice de Bellier fôr inferior a 17° e haja divergência entre os peritos, é decisiva a separação dos ácidos araquídico e lignocérico pelo método de Renard.

Índice de polibrometos (vejam-se Métodos gerais, 104 a 107). — O azeite não possue ácidos gordos insaturados com mais de duas duplas ligações livres. A formação de polibrometos indica a presença de gordura estranha semi-sicativa ou sicativa (gordura de soja, milho, linho, de animais marinhos, etc.).

VII. Características químicas qualitativas

Investigação qualitativa dos polibrometos (vejam-se Métodos gerais, 113 e 114). — O azeite não dá polibrometos. Resultados positivos provam a existência de gorduras estranhas contendo ácido linolénico (hexabrometos) ou outros de insaturação igual ou superior (octa e decabrometos).

Investigação das gorduras semi-sicativas (vejam-se Métodos especiais para análise, 14). — Na investigação das gorduras semi-sicativas pelo método de Vizern e Guyot o azeite não deve provocar precipitado. A existência de um precipitado devido aos polibrometos indica a presença de gorduras estranhas possuindo ácido linolénico (óleo de soja) ou outros de insaturação igual ou superior.

Investigação qualitativa do ácido erúcico (vejam-se Métodos gerais, 115 e 116). — No azeite o pêso molecular do resíduo separado pelo método da Wizöff (vejam-se Métodos gerais, 116) é inferior a 300. Valores superiores provam a presença de gorduras contendo ácido erúcico (gorduras de crucíferas, como a de colza, etc.).

Investigação da gordura de gergelim. — O azeite não deve dar a reacção cromática de Baudouin modificada (vejam-se Métodos especiais para análise, 9). Resultados positivos indicam a presença de gordura de gergelim ou outras que a contenham como revelador (gordura de amendoim).

Investigação da gordura de algodão (vejam-se Métodos gerais, 120 e 121). — O azeite não deve dar a reacção cromática de Halphen modificada pela Wizöff (vejam-se Métodos gerais, 121). Resultados positivos indicam a presença de gorduras de algodão, kapok, ou baobab.

Investigação dos óleos de resina (vejam-se Métodos especiais para análise, 12). — O azeite não deve dar a reacção cromática comprovativa do óleo de resina.

Investigação da gordura de bagaço extraída pelo sulfureto de carbono (vejam-se Métodos especiais para análise, 13). — No azeite resultados positivos da reacção de Lauro indicam a presença de gordura de bagaço extraída pelo sulfureto de carbóneo.

III

Métodos especiais para análise da banha de porco e bases de apreciação fiscal

Os presentes Métodos especiais incluem, apenas, as determinações de valores peculiares das propriedades físicas e químicas (características e variáveis) e as reacções qualitativas, que, dado o seu emprêgo restrito à banha de porco, não foram descritas entre os Métodos gerais.

Índice

	Parágrafos
Banha de porco	1
Colheita e conservação das amostras	2
Exame organoléptico:	
Aspecto	3
Côr	4
Intensidade da côr	5 e 6
Aroma	7
Sabor	8
Água:	
Determinação preliminar segundo Polenske	9
Determinação por perda de pêso a 105°	10
Impurezas insolúveis no clorofórmio	11
Ponto de desprendimento	12
Investigação dos óleos hidrogenados e sebos:	
Investigação do ácido iso-oleico	13
Cifra diferencial de Bömer	14
Índice de Kling	15

Banha de porco

1. Dá-se o nome de banha de porco à gordura obtida do tecido adiposo do *Sus domesticus* mediante fusão.

No tecido adiposo podemos distinguir, quanto à localização, o tecido adiposo subcutâneo e o que se constitue nas serosas.

A fusão do tecido realiza-se com ou sem adição de água, na maioria dos casos em caldeiras aquecidas a fogo directo ou pelo vapor de água.

Além da água, adicionam-se por vezes, durante o fabrico das banhas, vários condimentos ou substâncias que actuam como tal. Em seguida à fusão, a banha de porco pode ser filtrada mais ou menos eficientemente.

O tratamento pelos alcalis não deve ser aplicado na banha.

Colheita e conservação das amostras

2. Seguem-se as regras indicadas nos Métodos gerais. Quanto às indicações dadas em 3, 2), alínea *c*), tenha-se em consideração que a liquefacção da gordura deve apenas ser efectuada quando os recipientes que a contenham possuam dispositivos especiais de aquecimento. A temperatura da banha submetida a aquecimento não deve exceder 60° C., efectuando-se, nestes casos, a colheita da amostra imediatamente após ter-se dado a fusão total da gordura.

A amostra definitiva deve ser constituída pelo menos por 250 gramas do produto.

Exame organoléptico

Aspecto

3. Antes da homogeneização (vejam-se Métodos gerais, 5) observa-se se a amostra apresenta aspecto homogéneo em toda a sua massa. A presença de manchas escuras pode ser proveniente de micro-organismos, que se devem identificar pelo exame microscópico.

Côr

4. Após a homogeneização (vejam-se Métodos gerais, 5) observa-se a côr. Esta pode ser *branca, branca pérola* e *anormal.*

5. A *intensidade da côr* designa-se pelo número de miligramas de iodo livre que, dissolvido em 100 c. c. de uma solução a 10 por cento de iodeto de potássio, iguala a intensidade da côr da gordura fundida à temperatura de 50°.

Para esta determinação recomenda-se um colorímetro, segundo o modêlo adoptado pela Wizöff por proposta de G. Greitemann (fig. 1). A gordura fundida introduz-se numa tina de 25 milímetros de altura interna, ao lado da qual se move, por meio de cremalheira, uma cunha com a solução de iodo. Observada a equivalência de intensidade da côr entre os dois campos de comparação — tina e cunha — lê-se na escala do aparelho o valor correspondente.

A solução de iodo contida na cunha possue uma concentração em iodo de 0g,01 por 100 c. c., verificada por titulação. A escala possue âmbito de 1 a 10 (valores correspondentes, respectivamente, às posições inferior e superior da cunha), devendo a observação efectuar-se à luz difusa do sol ou de uma lâmpada «luz-sol».

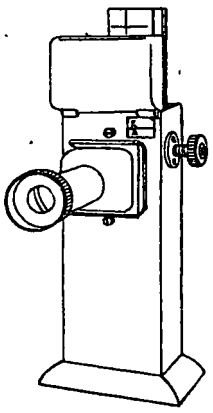

Fig. 1

6. Na falta de colorímetros pode comparar-se, em tubos de ensaio de igual calibre e vidro completamente incolor, a intensidade da côr da banha de porco, fundida a 50°, com diluïções da solução padrão de iodo (0g,01 de iodo por 100 c. c.).

10 por cento	0g,001	1
20 por cento	0g,002	2
30 por cento	0g,003	3
40 por cento	0g,004	4
50 por cento	0g,005	5
60 por cento	0g,006	6
70 por cento	0g,007	7
80 por cento	0g,008	8
90 por cento	0g,009	9
100 por cento	0g,010	10

Aroma

7. O aroma da banha de porco pode ser: *sui generis* (mais ou menos intenso), *extinto, a condimento* e *anormal,* devendo nestes dois últimos casos procurar distinguir-se a sua origem.

Sabor

8. O sabor da banha de porco pode ser: *sui generis* (mais ou menos intenso), *extinto, a condimento* e *anormal,* devendo nestes dois últimos casos procurar distinguir-se a sua origem, como o sal, as várias espécies de ranço, etc.

Esta prova deve ser realizada em objecto que não forneça ao paladar qualquer sabor acessório. Recomendam-se colheres de vidro, porcelana, ôsso, e nunca de metal ou madeira.

Nota. — O aroma e o sabor da banha de porco devem ser observados numa prova efectuada sôbre a gordura à temperatura do ambiente e noutra efectuada a quente.

Água

Determinação preliminar segundo Polenske

9. Num tubo de ensaio com 9 centímetros de comprimento e 18 c. c. de capacidade introduzem-se cêrca de 10 gramas de banha, apenas homogeneizada (vejam-se Métodos gerais, 5). Adapta-se ao tubo uma rôlha com dois orifícios, um dos quais atravessado por um termómetro graduado em quintos de grau. O depósito de mercúrio deve ficar a meia altura da coluna de banha.

Aquece-se o tubo moderadamente até 95°, e agita-se durante dois minutos. Se a banha apresenta a 95° uma turvação evidente, contém mais de 0,45 por cento de água ou então outras matérias insolúveis na gordura, tais como resíduos dos tecidos não adiposos ou matérias estranhas (*a*).

Se a banha não turvar a 95°, deixa-se arrefecer e observa-se a temperatura de turvação.

Em função da temperatura observada a percentagem de água contida na banha é:

Temperatura de turvação:	40°,5	53°,0	64°,5	72°,5	85°,0	90°,8	95°,5
Água %:	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45

Pelo aquecimento até 95° e subseqüente arrefecimento deve confirmar-se duas a três vezes a temperatura de turvação.

Determinação por perda de pêso a 105°

10. Em cápsulas de níquel com cêrca de 20 gramas de pedra-pomes finamente fragmentada, calcinada e sêca pesam-se cêrca de 12 gramas de gordura. Coloca-se numa estufa de Soxhlet mantida a 105°, retira-se passados dez minutos, deixa-se arrefecer num exsicador e pesa-se.

Procede-se sucessivamente de igual modo até obtenção de um pêso igual ou maior que o imediatamente anterior.

Sendo:

p = pêso da cápsula mais pedra-pomes;
P = pêso da cápsula mais pedra-pomes, mais gordura;
P' = o menor pêso da cápsula mais pedra-pomes, mais gordura após as sucessivas secagens;

a perda de pêso em 100 gramas de banha é:

$$\text{Perda de pêso, por cento} = \frac{100\,(P - P')}{P - p}$$

(*a*) A gordura deve neste caso ser considerada imprópria para consumo.

Impurezas insolúveis no clorofórmio

11. Na determinação das impurezas (vejam-se Métodos gerais, 13) pode, para comodidade do ensaio, substituir-se o éter etílico pelo clorofórmio.

Ponto de desprendimento

12. Entende-se por ponto de desprendimento a temperatura a que a banha, immersa sob determinadas condições numa solução saturada de cloreto de sódio, se desprende do recipiente especial em que se encontra.

Método de Bailey Whitner modificado. — A banha solidificada introduz-se num pequeno copo cilíndrico, de latão, com 10 milímetros de diâmetro e 10 milímetros de altura. A gordura deve ficar bem calcada e não exceder os bordos do recipiente.

Num copo de 600 c. c. de capacidade, munido de agitador, de argola e cheio de uma solução saturada de cloreto de sódio, introduz-se o pequeno cilindro de maneira que a sua base fique 9 centímetros abaixo da superfície do líquido. Ao mesmo nivel deve ficar o depósito de mercúrio de um termómetro graduado em décimos ou quintos de grau.

Aquece-se brandamente de maneira que a temperatura não suba mais de 1° por minuto. A temperatura a que a banha, no todo ou em parte, abandona o recipiente é o ponto de desprendimento.

Os resultados exprimem-se em números inteiros.

Investigação de óleos hidrogenados e sebos

Investigação do ácido iso-oleico

13. Obtêm-se os ácidos gordos sólidos insolúveis na água por intermédio do método de Twitchell (vejam-se Métodos gerais, 127) ou pelo método de Baughman e Jamieson (vejam-se Métodos gerais, 128) e determina-se o seu índice de iodo (vejam-se Métodos gerais, 93 a 96). Quando êste índice de iodo fôr superior a 3, a banha contém óleos hidrogenados.

Cifra diferencial de Bömer

14. Este método baseia-se na diferença dos pontos de fusão dos glicéridos sólidos e dos respectivos ácidos gordos, que nas banhas de porco é alterável pela adição de sebos de vaca, carneiro, gordura de cavalo e gorduras hidrogenadas.

Método

Num copo dissolvem-se 50 gramas de banha, fundida, em 50 c. c. de éter etílico. Cobre-se com um vidro de relógio e, agitando freqüentemente com uma vareta, deixam-se cristalizar os glicéridos sólidos a uma temperatura entre 5° e 10° durante uma hora.

Filtra-se, removem-se os cristais para outro copo, usando 50 c. c. de éter, e agita-se freqüentemente durante dez minutos.

Recristalizam-se os glicéridos sólidos novamente em éter etílico umas cinco vezes. Reúnem-se os cristais num copo, expulsam-se os vestígios de éter, sôbre banho-maria, e, numa parte dos glicéridos assim obtidos e homogeneizados, determina-se o seu ponto de fusão (vejam-se Métodos gerais, 65) empregando tubos capilares com $^3/_4$ de milímetro de diâmetro interno ou pelo método de Knapp modificado (vejam-se Métodos gerais, 66), observando a temperatura de transparência.

Se o ponto de fusão determinado fôr inferior a 61°, recristalizam-se novamente os glicéridos no éter etílico e verifica-se o valor anteriormente obtido.

Os glicéridos restantes saponificam-se com 20 c. c. de potassa alcoólica $N/2$, adicionam-se 20 c. c. de água, elimina-se o alcool sôbre banho-maria e extraem-se os ácidos gordos com éter (vejam-se Métodos gerais, 125), empregando ácido clorídrico. Nos ácidos gordos secos a 100° durante meia hora determina-se o ponto de fusão pelo método seguido para os glicéridos. Logo após a obtenção dos ácidos gordos preenchem-se os tubos capilares. Caso contrário, conservam-se os ácidos numa atmosfera de anidrido carbónico.

Sendo:

Fg = ponto de fusão dos glicéridos sólidos;
Fa = ponto de fusão dos ácidos gordos respectivos;
$d = Fg - Fa$;

calcula-se $Fg + 2d$.

Se $Fg + 2d$ fôr inferior a 71°, a banha sofreu seguramente uma adição de sebos (vaca, carneiro ou cavalo) ou de gorduras hidrogenadas. Se o valor calculado fôr muito próximo de 71° (acima ou abaixo), deve repetir-se a operação para maior garantia do valor determinado.

Índice de Kling

Método

15. Num balão adaptável a um refrigerante ascendente pesam-se 2 gramas a 2g,05 de banha, juntam-se 50 c. c. de ácido acético glacial (isento de ácido fórmico) e 4 gramas a 4g,3 de óxido amarelo de mercúrio.

Coloca-se o refrigerante e aquece-se brandamente à ebulição sôbre placa de amianto, mantendo aquela durante cinco minutos exactos. Retira-se a chama, desmonta-se o refrigerante e cobre-se o balão.

Decorridas três a quatro horas introduz-se um termómetro, aquece-se brandamente até 60° sôbre placa de amianto, adicionam-se 60 c. c. de alcool absoluto, agita-se por três vezes nos dois sentidos e deixa-se em repouso durante uma noite. Filtra-se; lavam-se o balão e o precipitado com 100 c. c. de alcool absoluto, a uma temperatura entre 15° a 20°.

No dia seguinte coloca-se um copo sob o funil e lava-se o filtro, pouco a pouco, com 20 c. c. de benzol cristalizável em ebulição. Coloca-se o copo sôbre um banho-maria até completa eliminação do benzol e deixa-se vinte e quatro horas a uma temperatura inferior a 10°. Fragmenta-se o resíduo e determina-se o seu ponto de fusão pelo método de Knapp modificado (vejam-se Métodos gerais, 66).

Bases para a apreciação da banha de porco

Os limites e as bases para a apreciação da banha de porco são:

I. Exame organoléptico

(Vejam-se Métodos especiais para análise, 3 a 8)

É apenas considerada aceitável para consumo a banha de porco de côr branca ou branca pérola cuja intensidade (vejam-se Métodos especiais para análise, 5 ou 6) não exceda o valor 4, possuindo aroma e sabor *sui generis*, *extintos*, ou *a condimento*.

II. Substâncias estranhas

Água (vejam-se Métodos especiais para análise, 10, ou Métodos gerais, 10 e 11) (*a*). — É considerada imprópria para consumo e falsificada a banha de porco contendo mais de 2 por cento de água e avariada a que possua mais de 0,5 por cento até 2 por cento.

(*a*) Só se determina a água pelos processos vulgares quando a turvação na determinação da água, segundo Polenske (vejam-se Métodos especiais para análise, 9), tenha lugar a temperatura superior a 95° C.

Impurezas insolúveis no clorofórmio (vejam-se Métodos especiais para análise, 11). — É considerada imprópria para consumo a banha de porco possuindo mais de 2 por cento de impurezas insolúveis no clorofórmio e falsificada a que revele mais de 5 por cento.

Ácidos inorgânicos (vejam-se Métodos gerais, 18 a 20). — É considerada imprópria para consumo e falsificada a banha de porco contendo ácidos inorgânicos.

Óleos minerais (vejam-se Métodos gerais, 21). — É considerada imprópria para consumo e falsificada a banha de porco contendo óleos minerais.

III. Insaponificável

Na banha de porco não falsificada com óleos minerais ou gorduras de certos animais marinhos o insaponificável determinado pelo método de Hönig e Spitz modificado (vejam-se Métodos gerais, 24) não excede 0,6 por cento.

IV. Alterações

Hidrólise dos glicéridos (acidez) (vejam-se Métodos gerais, 32 e 33). — É considerada avariada e inaceitável para consumo a banha de porco com acidez superior a 2, expressa em centímetros cúbicos de solução normal por 100 gramas de gordura.

Ranço cetónico (vejam-se Métodos gerais, 34 e 35) e *ranço por auto-oxidação* (vejam-se Métodos gerais, 36 e 37). — É considerada avariada e inaceitável para consumo a banha de porco em que se identifique organoléptica e quìmicamente ranço cetónico ou ranço por auto-oxidação.

V. Substâncias conservantes

(Vejam-se Métodos gerais, 38 a 56)

A banha de porco poderá conter como substância conservante apenas o sal das cozinhas até à percentagem de 1, expressa em *Cl Na* (vejam-se Métodos gerais, 40). Percentagens superiores de sal das cozinhas ou a presença de qualquer outra substância conservante implicam falsificação.

VI. Características físicas

Densidade (vejam-se Métodos gerais, 62). — Varia, a 20° C., entre 0,920 e 0,936.

Ponto de fusão (vejam-se Métodos gerais, 63 a 65). — O ponto de fusão determinado pelo método da Wizöff (vejam-se Métodos gerais, 65) varia entre 30° e 50° C. Pontos de fusão fora dêstes limites fazem presumir uma adulteração com gorduras estranhas.

Ponto de desprendimento (vejam-se Métodos especiais para análise, 12). — Varia entre 21° e 36° C. Na banha de porco com ponto de desprendimento fora dêstes limites só poderá ser confirmada uma adulteração por intermédio de outras determinações.

Ponto de solidificação dos ácidos gordos (título) (vejam-se Métodos gerais, 68 e 69). — Varia entre 32° e 42° C. Títulos fora dêstes limites fazem presumir uma adulteração com gorduras estranhas.

Índice de refracção (vejam-se Métodos gerais, 73). — É variável, a 50° C., entre 1,4538 e 1,4577 (desvios no butiro-refractómetro Wollny, 42 e 47,6).

VII. Características químicas

Índice de saponificação (vejam-se Métodos gerais, 81 a 83). — Varia entre 192 e 200. Valores mais elevados fazem presumir uma adulteração com gordura de côco ou outra de índice de saponificação elevado.

Índice de Reichert–Meissl e de Polenske (vejam-se Métodos gerais, 86 e 87). — Na banha de porco o índice de Reichert–Meissl não excede 1 e o de Polenske 2. Valores superiores indicam uma adulteração com gordura de côco ou outra de índices de Reichert–Meissl e de Polenske elevados.

Índice de iodo (vejam-se Métodos gerais, 93 a 99). — O índice de iodo determinado pelo método de Hanus ou pelo de Wijs varia entre 53 e 72. O *índice de iodo dos ácidos gordos totais insolúveis* (vejam-se Métodos gerais, 93) não excede 75.

VIII. Características químicas qualitativas

Investigação qualitativa dos esteróis (vejam-se Métodos gerais, 25 e 26). — Na prova do acetato de fitoesterol o ponto de fusão dos acetatos de esteróis, após a terceira cristalização, não deve exceder 117° C. corrigidos (vejam-se Métodos gerais, 67). Valores superiores provam a falsificação por adição de gorduras de origem vegetal.

Investigação qualitativa dos polibrometos (vejam-se Métodos gerais, 113 e 114). — Na pesquisa dos polibrometos a presença de octa e decabrometos prova a falsificação por adição de gorduras de animais marinhos quando a banha de porco não satisfaça, simultâneamente, a qualquer das seguintes características: insaponificável, ponto de fusão, título, índice de refracção, índice de saponificação ou índice de iodo.

Investigação da gordura de gergelim (vejam-se Métodos gerais, 117 e 118). — A banha de porco não deve dar a reacção cromática de Baudouin modificada por Villavecchia e Fabris (vejam-se Métodos gerais, 118).

Investigação de óleos hidrogenados e sebos (vejam-se Métodos especiais para análise, 13 e 14). — O índice de iodo dos ácidos gordos sólidos separados pelo método de Twitchell (vejam-se Métodos gerais, 127) ou pelo método de Baughman e Jamieson (vejam-se Métodos gerais, 128) indica, quando exceder o valor 3, uma adição de gorduras hidrogenadas (presença de ácido iso-oleico).

Um valor de $Fg+2d$ da *cifra diferencial de Bömer* inferior a 71 indica uma adição de gorduras de vaca, carneiro, cavalo ou de gorduras hidrogenadas.

IV

Métodos especiais para análise da gordura de amendoim (óleo de mendobi) e bases de apreciação fiscal

Os presentes Métodos especiais incluem, apenas, as determinações de valores peculiares das propriedades físicas e químicas (características e variáveis) e as reacções qualitativas, que, dado o seu emprêgo restrito à gordura de amendoim (óleo de mendobi), não foram descritas entre os Métodos gerais.

Índice

	Parágrafos
Gordura de amendoim (óleo de mendobi)	1
Colheita e conservação das amostras	2
Exame organoléptico:	
Aspecto	3
Côr	4
Intensidade da côr	5
Aroma	6
Sabor	7
Investigação dos ácidos araquídico e lignocérico:	
Índice de Bellier	8
Separação dos ácidos araquídico e lignocérico (método de Renard)	9

Gordura de amendoim (óleo de mendobi)

1. Dá-se o nome de gordura de amendoim (óleo de mendobi) à gordura extraída e refinada da semente de *Arachis hipogaea*.

Colheita e conservação das amostras

2. Seguem-se as regras indicadas nos Métodos gerais, 1 a 3). Cada amostra definitiva deve ser constituída pelo menos por 500 c. c.

Exame organoléptico

Aspecto

3. O aspecto pode ser *límpido*, *opalescente* e *turvo*.

Côr

4. A gordura de amendoim pode ser *incolor* ou apresentar a côr *amarela mais ou menos intensa*.

5. A *intensidade da côr* designa-se pelo número de miligramas de iodo livre que, dissolvido em 100 c. c. de uma solução a 10 por cento de iodeto de potássio, iguala a intensidade da côr da gordura à temperatura de 20°. Para esta determinação recomenda-se um colorímetro, segundo o modêlo adoptado pela Wizöff por proposta de G. Greitemann, procedendo-se como para a banha de porco (vejam-se Métodos especiais para análise da banha de porco, 5). Na falta de colorímetros procede-se como se indica em Métodos especiais para análise da banha de porco, 6.

Aroma

6. O aroma pode ser *extinto*, *sui generis* e *anormal*, devendo neste último caso procurar distinguir-se a sua proveniência.

Sabor

7. Ao paladar a gordura pode apresentar-se *insípida* ou revelar sabores *sui generis* e *anormal*, devendo neste último caso procurar distinguir-se a sua proveniência; o sabor diz-se então: a ranço, a môfo, a madeira, etc.

Investigação dos ácidos araquídico e lignocérico

Índice de Bellier, modificado

8. Vejam-se Métodos especiais para análise do azeite, 10.

Separação dos ácidos araquídico e lignocérico

Método de Renard

9. Vejam-se Métodos especiais para análise do azeite, 11.

Bases para a apreciação da gordura de amendoim (óleo de mendobi)

Os limites e as bases para a apreciação da gordura de amendoim são:

I. Exame organoléptico

(Vejam-se Métodos especiais para análise, 2 a 7)

É apenas considerada aceitável para consumo a gordura de amendoim incolor ou de côr amarela cuja intensidade (vejam-se Métodos especiais para análise, 5) não exceda o valor 2, possuindo aroma e sabor *sui generis* ou extintos.

II. Substâncias estranhas

Água (vejam-se Métodos gerais, 9 a 12) e *impurezas insolúveis no éter do petróleo* (vejam-se Métodos gerais, 14). — É considerada avariada e inaceitável para consumo, necessitando beneficiação, a gordura de amendoim contendo água ou impurezas insolúveis no éter do petróleo.

Ácidos inorgânicos (vejam-se Métodos gerais, 18 a 20). — É considerada imprópria para consumo e falsificada a gordura de amendoim contendo ácidos inorgânicos.

Óleos minerais (vejam-se Métodos gerais, 21). — É considerada imprópria para consumo e falsificada a gordura de amendoim contendo óleos minerais.

III. Insaponificável

Na gordura de amendoim não falsificada com óleos minerais ou gorduras de certos animais marinhos o insaponificável determinado pelo método de Hönig e Spitz modificado (vejam-se Métodos gerais, 24) não excede 1,5 por cento.

IV. Alterações da gordura

Hidrólise dos glicéridos (acidez) (vejam-se Métodos gerais, 32 e 33). — É considerada avariada, inaceitável para consumo e necessitando beneficiação a gordura de amendoim com acidez superior a 0,3 por cento, expressa em ácido oleico.

Ranço cetónico (vejam-se Métodos gerais, 34 e 35) e *ranço por auto-oxidação* (vejam-se Métodos gerais, 36 e 37). — É considerada avariada e imprópria para consumo a gordura de amendoim em que se identifique, organoléptica e quìmicamente, ranço cetónico ou ranço por auto-oxidação.

V. Características físicas

Densidade (vejam-se Métodos gerais, 58 a 61). — Varia, a 20° C., entre 0,912 e 0,918.

Ponto de solidificação dos ácidos gordos (título) (vejam-se Métodos gerais, 68 e 69). — Varia entre 22° e 32°,5 C.

Índice de refracção (vejam-se Métodos gerais, 73). — É variável, a 20° C., entre 1,4680 e 1,4727 (desvios no butiro-refractómetro Wollny, 63,1 e 70,6).

Fluorescência (vejam-se Métodos gerais, 74). — A gordura refinada de amendoim revela, à luz de Wood, uma fluorescência azulada. Colorações diferentes devem levar a supor falsificação.

VI. Características químicas

Índice de saponificação (vejam-se Métodos gerais, 81 a 83). — Varia entre 185 e 202. Um índice inferior prova a falsificação com gorduras de índice de saponificação baixo (gorduras de certos animais marinhos, de colza, etc.) e óleos minerais.

Índice de iodo (vejam-se Métodos gerais, 93 a 96). — Varia entre 82 e 105, determinado pelo método de Hanus. A elevação do índice de iodo faz presumir uma adulteração da gordura de amendoim.

Índice de Bellier (vejam-se Métodos especiais para análise, 8). — Na gordura de amendoim o índice de Bellier não é inferior a 32° C. Valores inferiores provam a falsificação com gorduras estranhas.

VII. Características químicas qualitativas

Investigação da gordura de gergelim (óleo de gergelim). — A gordura de amendoim deve dar a reacção cromática de Baudouin, modificada (vejam-se Métodos especiais para análise do azeite, 9) devido à presença de gordura de gergelim (*a*), adicionada, como revelador, na percentagem mínima de 5.

(*a*) Vejam-se artigo 4.° do decreto n.° 18:650, de 21 de Julho de 1930, e § 2.° do artigo 4.° do decreto-lei n.° 28:152, de 12 de Novembro de 1937.

IMPRENSA NACIONAL DE LISBOA