

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

ESTÁGIO LABORAL



**CONTROLO DE QUALIDADE DE MANTEIGA (TULIP) E
MARGARINAS (RAMA E FLORA) COMERCIALIZADAS E
CONSUMIDAS EM MAPUTO**

AUTOR: Mário Azarias Ouana

Maputo, Dezembro de 2016

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE



FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

ESTÁGIO LABORAL



**CONTROLO DE QUALIDADE DE MANTEIGA (TULIP) E
MARGARINAS (RAMA E FLORA) COMERCIALIZADAS E
CONSUMIDAS EM MAPUTO**

AUTOR: Mário Azarias Ouana

SUPERVISORA: dra. Eulália Domingos Uaila

CO-SUPERVISOR: dr. Silvestre Benjamim Nhachengo

Maputo, Dezembro de 2016

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a DEUS pela força concedida, aos meus pais, pessoas que não mediram esforços em ajudar-me nesta e em todas as batalhas da minha vida.

Em especial dedico este trabalho ao dr. Nhacutone, dr. Manave e Basílio pois muito do tempo destinado a este trabalho é vosso por direito.

À minha namorada Gina pelo amor, compreensão, carinho, cumplicidade, apoio e confiança.

A todos os parentes e amigos que directa ou indirectamente, apoiaram e fizeram com que este sonho se tornasse uma realidade!



AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a DEUS, todo-poderoso por me ter concedido o dom da vida, da sabedoria, perseverança, pela sua protecção e pelo seu amor.

O meu reconhecimento vai aos meus supervisores: dra. Eulália Domingos Uaila e dr. Silvestre Benjamin Nhachengo pelo incansável apoio e paciência demonstrados na transmissão dos seus conhecimentos tornando possível a conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Doutor Paulino Muteto pela revisão do manuscrito e sugestões para melhorar o trabalho.

À Prof^a. Doutora Fung Dai Kin pela revisão e correcção do trabalho.

Agradeço imenso a todo o corpo docente da Faculdade de Ciências, e especialmente os docentes do Departamento de Química, pelo esforço dado para a minha formação.

Ao dr. Maleiane vai o meu muito obrigado por todo o apoio, motivação, confiança, simpatia e disponibilidade.

À Direcção do Laboratório Nacional de Higiene de Águas e Alimentos (LNHAA) por ter aceite a realização do estágio, em particular a Sra. Marta e Anabela pelos esclarecimentos, disponibilidade, simpatia, preocupação e aos amigos e colegas do estágio: Angélica, Basílio, Gil, Guele, Jude, Mércia, Nelma, Nhassengo, Sambo e Samboco, muito obrigado pelo apoio, sugestões e pelo convívio diário.

Aos meus pais pela educação, carinho, orientação, paciência, sacrifício, dedicação, incentivo, apoio e amor incondicional ao longo da minha vida e formação.

Um agradecimento especial vai para a irmã amada Rosa pelo apoio, preocupação, simpatia. Enfim, por tudo que fez para e por mim.

Aos meus colegas do curso e amigos Eng. Tembe, dr. Nhacutone, dr. Ussivane, dr. Abel, dr. Manave, dr. Dava, Jossias, Guele e a todos aqueles que aqui não foram mencionados mas que sempre desejaram o meu sucesso agradeço bastante pela companhia que me fizeram durante o curso.

A todos o meu muito obrigado!



DECLARAÇÃO DE HONRA

Declaro por minha honra que este trabalho foi feito por mim com base no material referenciado
ao longo do texto

O Autor

(Mário Azarias Ouana)



**“O que fazemos pode parecer uma gota no
oceano, mas o oceano sem esta gota
seria menor”**

(Madre Tereza de Calcutá)

“Há duas formas para viver a vida:

Uma é acreditar que no mundo não existe o milagre;

A outra é acreditar que todas as coisas no mundo são um milagre”

(Albert Einstein)



RESUMO

O presente estudo tem em vista o controlo de qualidade de manteiga (Tulip) e margarinas (Rama e Flora) comercializadas e consumidas em Maputo, através da análise dos parâmetros que definem a qualidade de manteiga e margarinas para o consumo humano: humidade, acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação, substâncias voláteis, impurezas insolúveis em éter, gordura, cinzas, cloretos e reacção de Kreiss.

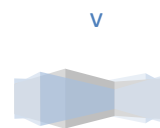
As amostras analisadas foram adquiridas aleatoriamente no mercado Central (Rama e Tulip) e no supermercado Extra (Flora) e foram submetidas a diferentes métodos de análise química, dentre eles gravimétrico, na determinação de humidade, substâncias voláteis, impurezas insolúveis em éter, gordura e cinzas; volumétrico, na determinação de acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação e de cloretos.

Os teores variaram de $14,87 \pm 0,36$ a $48,42 \pm 5,06$ % para humidade; de $0,78 \pm 0,00$ a $0,92 \pm 0,09$ % para acidez; de $1,99 \pm 0,00$ a $12,25 \pm 0,74$ % para índice de peróxido; de $121,00 \pm 4,30$ a $231,00 \pm 0,00$ % para índice de saponificação; de $36,91 \pm 14,02$ a $79,07 \pm 3,55$ % para índice de iodo; de $0,58 \pm 0,24$ a $0,89 \pm 0,72$ % para substâncias voláteis; de $1,23 \pm 1,02$ a $2,29 \pm 0,32$ % para impurezas insolúveis em éter; de $48,39 \pm 4,79$ a $82,71 \pm 2,14$ % para gordura; e de $0,02 \pm 0,00$ a $0,16 \pm 0,08$ % para cloretos.

Os resultados obtidos foram comparados com os valores mínimos e máximos estabelecidos pela “*Food and Agriculture Organization of the United Nations*” (FAO), usando teste t de comparação de um valor experimental e um valor conhecido, o qual revelou que não existe diferença significativa nos teores de acidez, índice de iodo, gordura, substâncias voláteis e impurezas insolúveis em éter.

A comparação das variâncias de duas marcas feita através do teste F mostrou de um modo geral que $F_{cal} < F_{crit}$ ou seja ao nível de confiança de 95 % não existe diferença significativa entre as variâncias de duas marcas.

Por aplicação do teste t de comparação de duas médias experimentais notou-se que as duas marcas de margarina diferem significativamente nos teores de humidade, acidez, índice de iodo, índice de peróxido, índice de saponificação, impurezas insolúveis em éter, gordura e cloretos e não diferem significativamente no teor de substâncias voláteis.



GLOSSÁRIO DE SIGLAS, ACRÓNIMOS E SÍMBOLOS

AGL – Ácidos gordos livres

FAO -“*Food and Agriculture Organization of the United Nations*”

G- Gordura

IP- Índice de peróxido

IS- Índice de saponificação

IAL- Instituto Adolfo Lutz

LNHAA- Laboratório Nacional de Higiene de Águas e Alimentos

MISAU- Ministério da Saúde



ÍNDICE GERAL

DEDICATÓRIA	i
AGRADECIMENTOS	ii
DECLARAÇÃO DE HONRA.....	iii
RESUMO.....	v
GLOSSÁRIO DE SIGLAS, ACRÓNIMOS E SÍMBOLOS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
ÍNDICE DE ANEXOS	xi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJECTIVOS	2
1.1.1. Objectivo geral.....	2
1.1.2. Objectivos específicos	2
1.2. METODOLOGIA DO TRABALHO	2
1.2.1. Revisão bibliográfica	2
1.2.2. Amostragem.....	3
1.2.3. Parte experimental	3
1.2.4. Tratamento dos resultados.....	3
1.2.5. Análise e discussão dos resultados	4
1.2.6. Elaboração do relatório final.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Manteiga/margarina.....	5
2.2. Qualidade e Segurança Alimentar	6
2.3. Parâmetros em análise	7
2.4. Ácidos gordos livres (AGL)	13

3.	PARTE EXPERIMENTAL	14
3.1.	Lavagem do Material.....	14
3.2.	Procedimentos	14
3.2.1.	Determinação de acidez (rancidez hidrolítica)	14
3.2.2.	Determinação de humidade.....	15
3.2.3.	Reacção de Kreiss	16
3.2.4.	Determinação de peróxido (rancidez oxidativa).....	16
3.2.5.	Determinação de impurezas insolúveis em éter.....	17
3.2.6.	Determinação do índice de iodo	17
3.2.7.	Determinação do índice de saponificação.....	18
3.2.8.	Determinação de substâncias voláteis.....	19
3.2.9.	Determinação da gordura.....	20
3.2.10.	Determinação de cinzas	20
3.2.11.	Determinação de cloretos.....	21
4.	APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS.....	22
4.1.	Rama.....	23
4.2.	Flora.....	24
4.3.	Tulip.....	25
4.4.	Resultados da reacção de Kreiss das marcas Rama, Flora e Tulip.....	26
4.5.	Teste F para comparação das variâncias de duas marcas	26
4.6.	Teste t de comparação de duas médias experimentais	28
4.7.	Comparação dos resultados com as normas da FAO	29
5.	INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	30
5.1.	Avaliação da conformidade dos parâmetros químicos de acordo com as normas da FAO.....	33
6.	CONCLUSÕES	34
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35
	ANEXOS	xii



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração das amostras estudadas.	5
Figura 2. Esquema geral do mecanismo de oxidação lipídica (Ramalho <i>et al.</i> , 2006).....	11
Figura 3. Posições na estrutura dos ácidos gordos mais propensos a oxidação (Dantas, 2010 citado por Nhatave, 2015).....	13
Figura 4. Cápsulas contendo areia retiradas da estufa para exsiccador.	15
Figura 5. Resultados do teste qualitativo de Kreiss.	16
Figura 6. Reacção de determinação do índice de saponificação.....	19
Figura 7. Cadinhos com um resíduo preto.	20



ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores dos limites mínimo e máximo de qualidade de manteiga e margarinas ...	7
Tabela 2. Quadro dos teores dos parâmetros de qualidade correspondentes à amostra Rama.....	23
Tabela 3. Quadro dos teores dos parâmetros de qualidade correspondentes à amostra Flora.....	24
Tabela 4. Quadro dos teores dos parâmetros de qualidade correspondentes à amostra Tulip.....	25
Tabela 5. Resultados do teste qualitativo de Kreiss.....	26
Tabela 6. Valores de s_A , s_B , F_{cal} e F_{crit} das amostras de duas marcas	27
Tabela 7. Valores de t_{cal} e t_{crit} das amostras de duas marcas	28
Tabela 8. Comparação dos resultados obtidos com as normas da FAO	29
Tabela 9. Quadro resumo de controlo de qualidade	33



ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXO 1: Ilustração de cálculo do teste F e t.....	xiii
ANEXO 2: Ilustração de cálculo do teste- Q de Dixon.....	xiv
ANEXO 3: Peso das amostras tomadas em gramas.....	xv
Tabela A3-1: Massa das amostras tomadas em gramas na determinação de humidade	xv
Tabela A3-2: Massa das amostras tomadas em gramas na determinação de impurezas...	xvi
Tabela A3-3: Massa das amostras tomadas em gramas na determinação de substâncias voláteis	xvii
ANEXO 4: Quadros do resumo dos resultados dos parâmetros analisados	xviii
Tabela A4-1: Quadro 1- Resultados para humidade	xviii
Tabela A4-2: Quadro 2- Teores médios da gordura das três amostras	xix
Tabela A4-3: Quadro 3- Resultados para gordura.....	xx
Tabela A4-4: Quadro 4- Resultados para substâncias voláteis	xx
Tabela A4-5: Quadro 5- Resultados para impurezas insolúveis em éter	xxi
Tabela A4-6: Quadro 6- Resultados para cinzas	xxi
4.1 Aplicação do teste t de comparação de um valor experimental com um valor conhecido	xxi
ANEXO 5: Equações envolvidas na determinação do índice peróxido, índice de iodo e cloretos.....	xxiii
ANEXO 6: Volumes gastos durante a titulação	xxiv
Tabela A6-1: Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N gasto na titulação das três amostras	xxiv
Tabela A6-2: Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N gasto na titulação das três amostras	xxiv
Tabela A6-3: Volume de NaOH 0,1 N gasto na titulação das três amostras	xxv
Tabela A6-4: Resultados de conversão da acidez em mg de KOH/g de gordura	xxv
Tabela A6-5: Volume de HCl 0,5 N gasto na titulação das três amostras	xxvi
Tabela A6-6: Volume de AgNO_3 0,1 N gasto na titulação das três amostras.....	xxvi
ANEXO 7: Preparação das soluções de análises dos parâmetros estudados	xxvii

1. INTRODUÇÃO

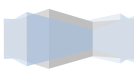
A manteiga é um produto gorduroso derivado do leite, obtido por meio do batimento do creme do leite (nata), rica em gorduras saturadas e colesterol, que são altamente prejudiciais à saúde. Quando consumida em excesso, aumenta os níveis de colesterol, risco de obesidade, câncer e doenças cardiovasculares. E a margarina é um produto gorduroso obtido exclusivamente do leite ou dos produtos derivados do leite, principalmente em forma de uma emulsão de água e óleo.

A deterioração da manteiga e margarina pode ser de origem microbiana ou não, sendo que as alterações microbianas ocorrem pelo facto da manteiga/margarina conter água emulsionada no seu interior, propiciando assim condições para o desenvolvimento de microrganismos e as alterações não microbianas referem-se basicamente à degradação química da gordura, compreendendo a rancidez hidrolítica ou rancidez oxidativa (Araújo, 2004).

Esta deterioração da qualidade caracteriza-se pela inaptidão dos produtos para consumo humano, como resultado da contaminação microbiana ou por outro lado quando as duplas ligações dos ácidos gordos insaturados da molécula de gordura reagem com o oxigénio atmosférico. A perda da qualidade leva a um limite de aceitabilidade do produto, que está associado à sua vida-de-prateleira (Ramalho *et al.*, 2006).

As alterações podem ser influenciadas por factores externos, como luz, temperatura de armazenamento e tipo de embalagem utilizada afectando a sua vida-de-prateleira. Durante o armazenamento, uma série de mudanças podem ocorrer nos alimentos, como modificações na textura, alteração na cor, na actividade da água, na acidez e na segurança microbiológica, afectando a qualidade do produto e a sua estabilidade (Ramalho *et al.*, 2006).

A maior parte da população que consome manteiga/margarinas tem difícil acesso ao supermercado para aquisição do produto, recorrendo, ao mercado e/ou outros estabelecimentos comerciais, onde as condições de armazenamento durante o transporte bem como no próprio local de comercialização não são levadas em conta, colocando em risco a saúde destes consumidores. Daí que surge a necessidade de fazer o presente estudo com objectivo de controlar a qualidade de manteiga e margarinas mais consumidas em Maputo, como forma de contribuir para minimizar a exposição da população ao consumo de produtos de qualidade alterada.



1.1. OBJECTIVOS

O presente trabalho teve como objectivos:

1.1.1. Objectivo geral

- Controlar a qualidade de Manteiga e Margarinas comercializadas e consumidas em Maputo;

1.1.2. Objectivos específicos

- Determinar os parâmetros de controlo de qualidade (humidade, acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação, impurezas insolúveis em éter, substâncias voláteis, gordura, cinzas, cloretos e reacção de Kreiss) nas diferentes marcas das amostras analisadas;
- Comparar os resultados obtidos com os valores estabelecidos pela legislação vigente;
- Comparar os resultados obtidos nas duas marcas de margarina usando o teste t de comparação de duas médias experimentais;

1.2. METODOLOGIA DO TRABALHO

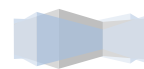
Este trabalho teve como principais fases metodológicas:

- i. Revisão bibliográfica.
- ii. Amostragem.
- iii. Parte experimental.
- iv. Tratamento dos resultados.
- v. Análise e discussão dos resultados
- vi. Elaboração do relatório final.

1.2.1. Revisão bibliográfica

A parte teórica do presente trabalho foi feita com base em:

Pesquisas bibliográficas que abordam informações publicadas em manuais, consulta do *Codex Alimentarius Commission*, revistas electrónicas, dissertações e teses em formato electrónico, sobre parâmetros de qualidade e sua determinação.



1.2.2. Amostragem

Passado o processo teórico inicial do trabalho, seguiu-se a fase prática que teve como incidência a aquisição das amostras para análise. As amostras de Rama, Flora, Tulip (todas importadas da África do Sul) foram adquiridas em Agosto de 2015, no mercado Central na baixa da cidade de Maputo (Rama e Tulip) e no supermercado Extra localizado na Av. de Angola (Flora). Em cada caso, foram adquiridos 500 g e codificadas para sua identificação através do número de registo (924, 923 e 920) segundo o sistema de codificação usada no Laboratório Nacional de Higiene de Águas e Alimentos (LNHAA). As amostras foram conservadas na geleira à temperatura de 6 °C até à data das análises. As análises foram realizadas de acordo com as normas do Instituto Adolfo Lutz (IAL) e as do LNHAA.

1.2.3. Parte experimental

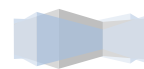
A parte experimental consistiu na lavagem do material, homogeneização das amostras, preparação das soluções e pesagem das amostras, seguidas de análise.

Foram usadas três amostras, Rama, Flora e Tulip para a determinação de humidade, acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação, impurezas insolúveis em éter, substâncias voláteis, gordura, cinzas, cloretos e reacção de Kreiss. As análises foram feitas no LNHAA.

1.2.4. Tratamento dos resultados

O tratamento dos resultados teve a seguinte sequência:

- Tratamento estatístico dos resultados;
- Discussão e interpretação dos resultados;
- Conclusões;



1.2.5. Análise e discussão dos resultados

A análise e discussão dos resultados experimentais obedeceram a seguinte ordem:

- Após a obtenção dos resultados experimentais das determinações de humidade, acidez, índice de peróxido, índice de saponificação, índice de iodo, substâncias voláteis, impurezas insolúveis em éter, gordura, cinzas, cloretos e reacção de Kreiss, fez-se análise de acordo com o grau de variação dos resultados e fundamentos teóricos com base no material teórico descritos na revisão bibliográfica.

1.2.6. Elaboração do relatório final

A elaboração do relatório final fez-se com base nas fases anteriormente referidas, obedecendo às regras de elaboração do relatório definidas na Faculdade de Ciências da UEM.



2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Manteiga/margarina

Segundo Ordóñez (2005), manteiga é um produto gorduroso obtido exclusivamente da nata ou do leite de vaca e tem como ingrediente obrigatório o creme pasteurizado obtido a partir do leite de vaca e os opcionais são o cloreto de sódio e fermentos lácticos seleccionados (manteiga maturada).

Segundo a *Codex Alimentarius Commission*, margarina é um produto gorduroso obtido exclusivamente do leite ou dos produtos derivados do leite, principalmente em forma de uma emulsão de água e óleo e a portaria nº110/88 segundo a legislação Portuguesa, define manteiga como o produto butiroso obtido exclusivamente do leite de vaca ou da sua nata, apresentando sob forma de uma emulsão sólida e maleável.

A composição química da manteiga consiste em uma percentagem de aproximadamente 80-82 % de gordura; 16-18 % de água e 1,2 % de sal, sendo esta última a mesma percentagem para proteínas, cálcio e fósforo. Na manteiga, são encontradas vitaminas lipossolúveis fundamentais para o consumo humano tais como: vitaminas A, D e E (portaria nº146/96).

Segundo o fabricante, na margarina são encontradas vitaminas A, D, E, B6, B12, Niacina, ácido fólico, proteínas, carboidratos, sódio, açúcares, ácidos gordos, ácidos gordos trans, ácidos gordos monoinsaturados, ácidos gordos polinsaturados, colesterol, gorduras saturadas e fibra dietária.

Na figura 1 estão apresentadas as amostras estudadas.



Figura 1. Ilustração das amostras estudadas.

2.2. Qualidade e Segurança Alimentar

A qualidade da manteiga/margarina depende da qualidade da matéria-prima, tratamento térmico, presença e actividade de microrganismos indesejáveis e procedimentos higiénico-sanitários de processamento e armazenamento (Behmer, 1968). Pode ser afectada por transformações químicas, principalmente pela rancidez hidrolítica, produzindo ácidos gordos livres de baixo peso molecular, os quais têm volatilidade suficiente para serem perceptíveis pelo seu odor mesmo em pequenas quantidades. Por apresentarem odor de ranço, prejudicam a qualidade da manteiga/margarina, diminuindo a sua aceitação (Araújo, 2004).

Um alimento seguro é aquele que não oferece risco à saúde do consumidor, pela presença de perigo que é definido pela Portaria nº146/96 segundo a legislação Brasileira, como “causas potenciais de danos inaceitáveis que possam tornar o alimento impróprio ao consumo e afectar a saúde do consumidor, ocasionar a perda da qualidade e da integridade económica dos produtos”.

A qualidade e a segurança dos alimentos devem ser referência na indústria de lacticínios, pois são factores essenciais para a saúde pública. Sendo que Moçambique não dispõe de normas de qualidade de manteiga/margarina destinada para o consumo, para qualificação das amostras analisadas neste trabalho seguiram-se as normas da “FAO”, ilustradas na tabela 1.

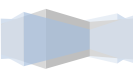


Tabela 1. Valores dos limites mínimo e máximo de qualidade de manteiga e margarinas

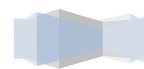
Parâmetro	FAO					
	VMR			VMA		
Humidade (% m/m)	---			16		
Acidez (mg.KOH /g)	---			0,80		
ÍP (meq. O ₂ /Kg)	---			10		
Índice de iodo (Hanus)	25			40		
IS (mg.KOH /g)	210			233		
S.voláteis (%m/m)	---			0,30		
Imp.insolúveis em éter (%m/m)	---			0,05		
Gordura (%m/m)	39 ^a	59 ^b	80 ^c	41 ^d	61 ^e	95 ^f
Cinzas (% m/m)	---			1		
Cloretos (% m/m)	---			2		

(a,b,c,d,e,f) - Indicam a classificação da gordura em diferentes categorias;

Fonte: Codex Alimentarius Commission FAO. (1995); --- não disponível; VMR-valor mínimo recomendável; VMA-valor máximo admissível;

2.3. Parâmetros em análise

No presente trabalho foram analisados os seguintes parâmetros: humidade, acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação, impurezas insolúveis em éter, substâncias voláteis, gordura, cinzas, cloretos e reacção de Kreiss. Estes parâmetros são muito importantes pois definem a qualidade de manteiga e margarinas e com bases nos resultados obtidos é possível identificar se o produto está deteriorado ou inadequado para o consumo. A seguir estão descritos os parâmetros analisados:



a) Humidade

A determinação de humidade é uma das medidas mais importantes e utilizadas na análise de alimentos e está relacionada com estabilidade, qualidade e composição, podendo afectar a sua qualidade no processamento, embalagem e armazenamento, pois a água em excesso pode desencadear reacções de decomposição, principalmente hidrolíticas e propiciar o desenvolvimento de microrganismos deterioradores que podem promover alterações ao produto (Cecchi, 2003 e Coelho *et al.*, 2009).

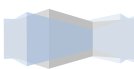
b) Acidez

O índice de acidez é definido como número de mg de KOH necessário para neutralizar 1 g da amostra.

Um elevado índice de acidez indica que o óleo ou gordura está sofrendo quebras na sua cadeia lipídica libertando os seus constituintes principais (ácidos gordos), por isso a determinação do índice de acidez é de extrema importância na avaliação do estado de deterioração de alimentos que contêm lípidos na sua composição, avaliando o estado de rancidez hidrolítica no qual o óleo ou gordura se encontra (Guthierie, 1923 e IAL, 2008).

c) Índice de peróxido

O Índice de peróxido (IP) é a maneira comum de detectar a rancidez da gordura e deve-se à formação de peróxidos, a qual ocorre devido à oxidação das ligações duplas dos ácidos gordos presentes na gordura. A oxidação (rancidez oxidativa) ocorre pela acção de factores como luz, humidade, temperatura elevada, presença de oxigénio, metais (Fe, Cu, Zn). Valores do índice de peróxido acima do limite comprometem a vida útil da manteiga/margarina porque pode causar ranço, um defeito de flavour e odor devido à decomposição da gordura da manteiga/margarina (MISAU, 2006 e Figueredo, 2009).



d) Índice de iodo

O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do seu grau de insaturação expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). Quanto maior a insaturação, mais iodo é absorvido, ou seja quanto maior o índice de iodo, maior o grau de insaturação (MISAU, 2006 e Figueredo, 2009).

O índice de iodo é importante na determinação dos teores dos ácidos gordos insaturados, na medida de susceptibilidade à rancidez oxidativa, controlo do processo de hidrogenação, e verificação de adulteração da gordura (MISAU, 2006 e Figueredo, 2009).

e) Índice de saponificação

O índice de saponificação é uma medida do peso molecular médio dos triacilgliceróis presentes na amostra e é expresso como a quantidade de KOH necessária para saponificar 1 g de amostra. É importante para demonstrar a presença de óleos ou gorduras de alta proporção de ácidos gordos de baixo peso molecular e quanto menor o índice de saponificação, maior a cadeia dos ácidos gordos (MISAU, 2006 e Figueredo, 2009).

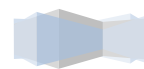
f) Impurezas insolúveis em éter

Por impurezas de uma substância gorda designa-se o conjunto de componentes insolúveis em éter etílico, éter de petróleo entre 40-60 °C ou acetona e a sua determinação permite saber se a gordura encontra-se contaminada por substâncias estranhas (MISAU, 2006).

g) Gordura

Segundo Ramalho *et al.* (2006) as gorduras podem sofrer processos de degradação, originando a produção de sabores e aromas indesejados, globalmente designados por ranço. A rancidez das gorduras pode provir da lipólise (rancidez hidrolítica) ou da oxidação lipídica (rancidez oxidativa).

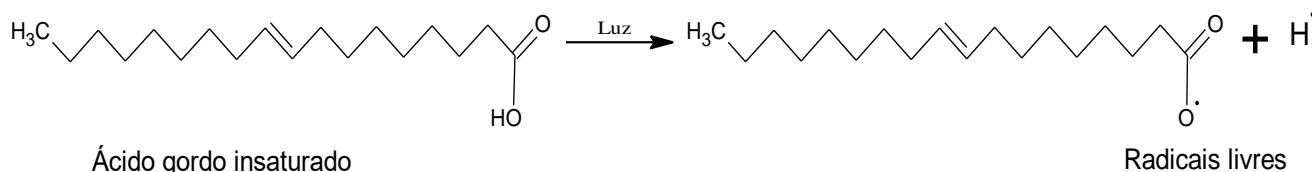
Segundo Ramalho *et al.* (2006) a oxidação de óleos e gorduras (oxidação lipídica) pode ocorrer através de três tipos de mecanismos: autooxidação, fotooxidação e oxidação enzimática, sendo a autooxidação o principal mecanismo.



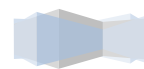
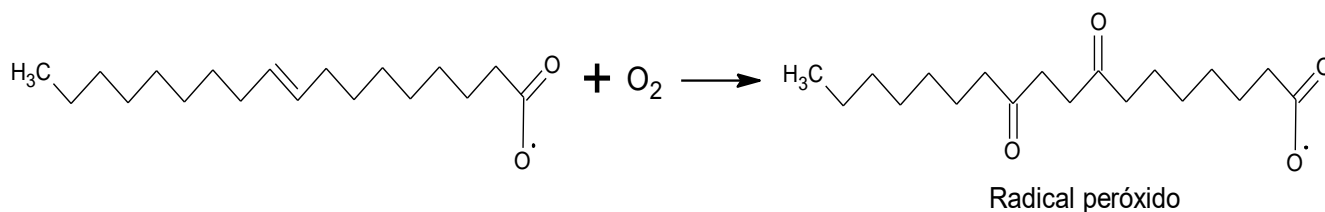
✓ Autoxidação

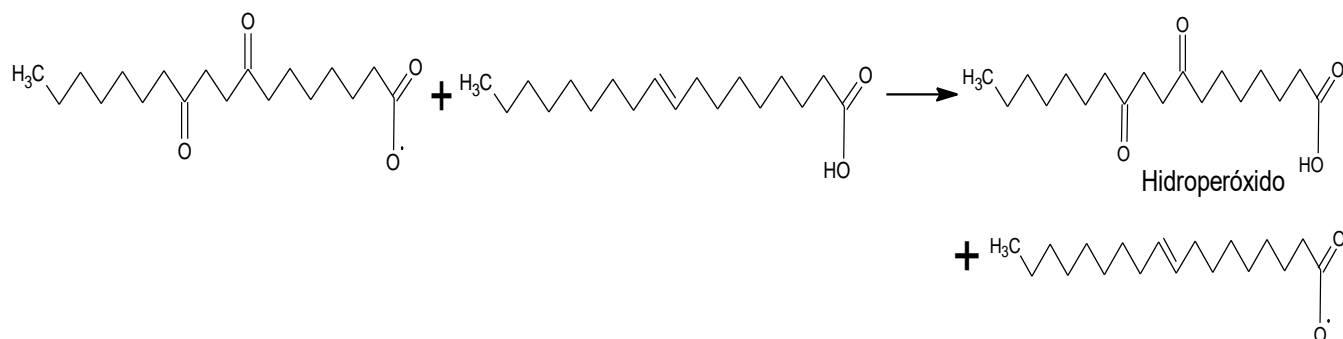
A autoxidação é o principal mecanismo de oxidação de óleos e gorduras (Ramalho *et al.*, 2006). A autoxidação é muito importante na avaliação do estado da deterioração da gordura, através do contacto que ocorre basicamente quando as duplas ligações dos ácidos gordos insaturados da molécula de gordura reagem com o oxigénio atmosférico (como é ilustrado na Figura 2), obedecendo às etapas de iniciação, propagação e terminação. É uma reacção quase espontânea favorecida por altas temperaturas, incidência de luz, presença de metais pró-oxidantes e grande concentração de duplas ligações (Ramalho *et al.*, 2006).

- **Iniciação:** ocorre a formação dos radicais livres do ácido gordo devido à retirada de um hidrogénio do carbono alílico na molécula do ácido gordo, em condições favorecidas por luz e calor.



- **Propagação:** os radicais livres que são prontamente susceptíveis ao ataque do oxigénio atmosférico, são convertidos em outros radicais, aparecendo os produtos primários de oxidação (peróxidos e hidroperóxidos) cuja estrutura depende da natureza dos ácidos gordos presentes. Os radicais livres formados actuam como propagadores da reacção, resultando em um processo auto catalítico (Ramalho *et al.*, 2006).





- **Terminação:** dois radicais combinam-se, com a formação de produtos estáveis (produtos secundários de oxidação) obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos (epóxidos, compostos voláteis e não voláteis Ramalho *et al.*, 2006).

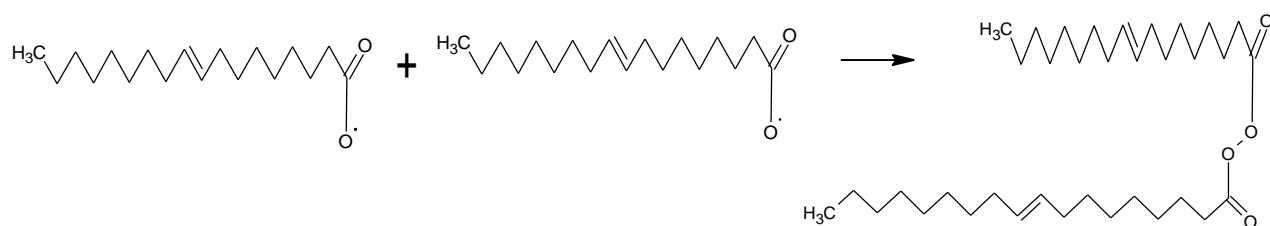
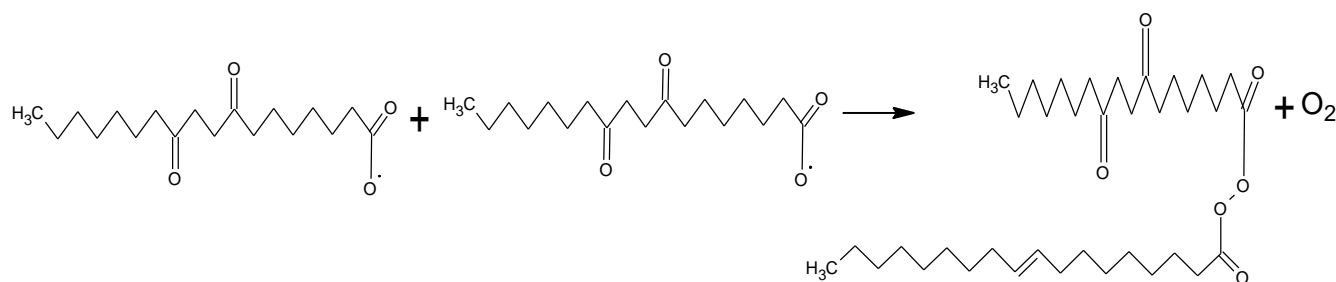
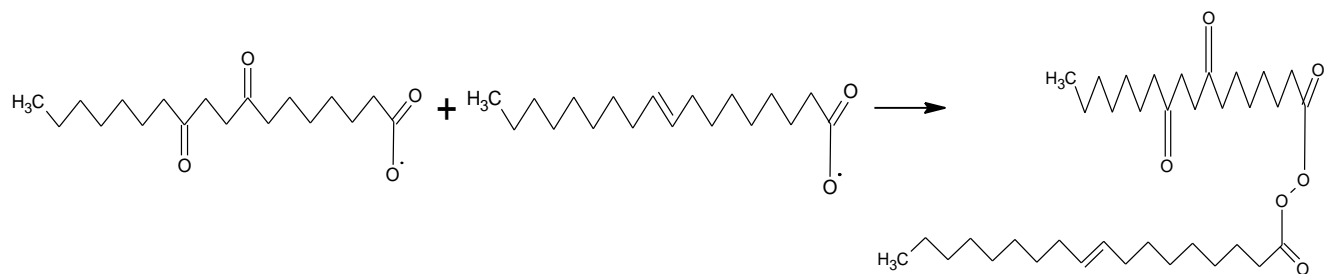
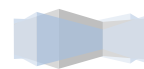


Figura 2. Esquema geral do mecanismo de oxidação lipídica (Ramalho *et al.*, 2006).



✓ **Fotoxidação**

A fotoxidação é muito importante na avaliação do estado da deterioração da gordura, através da degradação da gordura que ocorre pela radiação ultravioleta na presença de fotossensibilizadores (como a clorofila, mioglobina, riboflavina, dentre outros), que promovem a transformação do oxigénio triplete ($3O_2$) em oxigénio singlete (O_2), sua forma mais reactiva, cujas degradações posteriores originam aldeídos, álcoois e hidrocarbonetos (Ramalho *et al.*, 2006).

✓ **Oxidação enzimática**

A oxidação enzimática desempenha um papel importante na avaliação do estado da deterioração da gordura, através da degradação da gordura que ocorre pela acção das lipogenases (linoleato:oxigénio óxido-redutase) que são dioxigenases que catalisam a adição do oxigénio molecular ao sistemacis, 1,4- pentadieno dos ácidos gordos polinsaturados, formando hidroperóxidos (Ramalho *et al.*, 2006). A lipogenase gera aromas voláteis similares ao produzido durante a autoxidação, embora as proporções relativas dos produtos possam variar muito, dependendo da especificidade da enzima e das condições da reacção (Ramalho *et al.*, 2006).

h) Cinzas

As cinzas de uma amostra de alimento correspondem ao resíduo inorgânico remanescente depois da incineração da amostra em mufla à temperatura de 500 a 600 °C. O teor de cinzas totais de um alimento é a estimativa do teor em minerais desse alimento. A determinação de cinza total é utilizada como indicativo de propriedades tais como: indicativo das propriedades funcionais de alguns produtos alimentícios e a verificação do valor nutricional de alguns alimentos (Figueiredo, 2009).

i) Cloretos

O teor de NaCl é um parâmetro significativo para todas as características microbiológicas e físico-químicas devido à sua capacidade de reduzir a actividade da água, a qual afecta o desenvolvimento microbiano. O sal actua como conservante e contribui, directamente, para o sabor e qualidade. A Organização Mundial de Saúde recomenda 2 g de cloreto de sódio por dia, pois em excesso no organismo, o cloreto de sódio pode ser prejudicial à saúde (Molina *et al.*, 2003; Roman, 2011).

j) Reacção de Kreiss

É um teste qualitativo que causa alteração no odor e sabor dos óleos e gorduras, provocada pela acção do ar (rancidez oxidativa) ou de microrganismos (rancidez cetónica). A rancidez da gordura é detectada quando a floroglucina reage em meio ácido com os triglicéridos oxidados, dando uma coloração rósea ou vermelha, cuja intensidade aumenta com a deterioração devido, provavelmente, à presença de aldeído malónico ou de aldeído epidrínico (IAL, 1985).

2.4. Ácidos gordos livres (AGL)

As gorduras em geral são compostas de três ácidos gordos (AG) ligados a uma molécula de glicerol por pontes de ésteres (triglicéridos). Os AGL são produzidos quando esses triglicéridos são hidrolisados. Portanto, a presença de AGL indica que a gordura foi exposta a água, ácidos e/ou enzimas.

Segundo Dantas (2010) citado por Nhatave (2015), as posições mais propensas a oxidação nos ácidos gordos insaturados, estão ilustradas na figura 3.

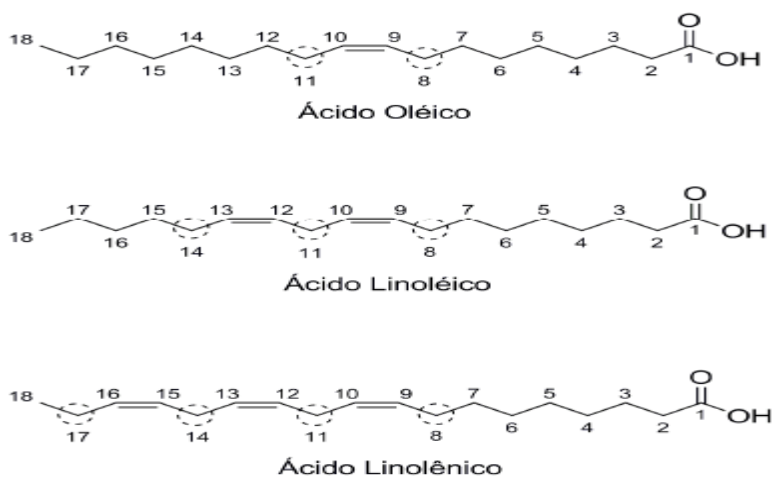
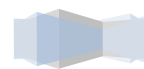


Figura 3. Posições na estrutura dos ácidos gordos mais propensos a oxidação (Dantas, 2010 citado por Nhatave, 2015).



3. PARTE EXPERIMENTAL

Na parte experimental são apresentados os procedimentos usados desde a amostragem até aos ensaios laboratoriais, obedecendo aos objectivos traçados e tendo em conta as condições analíticas disponíveis no LNHAA, que é o local onde foram feitas todas as análises referentes ao presente trabalho durante o estágio que teve a duração de três meses.

Para cada parâmetro de qualidade foram feitas três (3) réplicas. Na determinação da humidade, índice de saponificação, cinzas e substâncias voláteis, usou-se amostra sólida, enquanto para a determinação de acidez, índice de peróxidos, reacção de Kreiss, impurezas insolúveis em éter e índice de iodo foram submetidas ao aquecimento em banho-Maria, mantidas a 40 °C, para fusão das amostras.

3.1. Lavagem do Material

A lavagem do material seguiu o seguinte critério:

- Lavou-se o material em água da torneira;
- Imergiu-se no detergente diluído em água e lavou-se com escova de limpeza;
- Retirou-se do detergente, lavou-se com água destilada para eliminar o detergente;
- Passou-se com água destilada e deixou-se a secar na estufa a 105 °C;

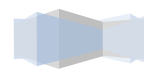
3.2. Procedimentos

3.2.1. Determinação de acidez (rancidez hidrolítica)

Num erlenmeyer de 250 mL pesou-se cerca de 10 g de amostra, juntou-se 100 mL de mistura álcool-éter e agitou-se até à dissolução completa.

De seguida juntou-se 5 gotas de solução de fenolftaleína e titulou-se com NaOH 0,1 N até ao ponto de viragem (coloração rósea). Para apresentação dos resultados usou-se a expressão 1 (MISAU, 2006):

$$\% \text{ Acidez} = \frac{V_* N_* PM}{m.10} \quad (1)$$



onde:

- ✓ V – volume de titulante gasto em mL.
- ✓ N – normalidade da solução titulante [NaOH] = 0,1 N.
- ✓ m – peso da amostra em gramas.
- ✓ PM – peso molecular do ácido oleico.

3.2.2. Determinação de humidade

Pesou-se na cápsula previamente tarada contendo areia em quantidade suficiente, cerca de 10 g da amostra. Colocou-se na estufa a 105 °C, por 2 horas, arrefeceu-se no exsiccador e pesou-se.

Repetiu-se as operações de aquecimento e pesagem até que a diferença entre as duas pesagens sucessivas não excedesse 0,001 g. Calculou-se a % de humidade presente na amostra utilizando a expressão 2 (MISAU, 2006):

$$\text{Humidade (\% m/m)} = \frac{m - m_1}{m} \times 100 \quad (2)$$

onde:

- ✓ m – massa da amostra em gramas.
- ✓ m₁ – massa da amostra seca, em gramas.

A figura 4 ilustra as cápsulas retiradas da estufa para arrefecimento no exsiccador.



Figura 4. Cápsulas contendo areia retiradas da estufa para exsiccador.

3.2.3. Reacção de Kreiss

Num tubo de ensaio dissolveu-se em éter etílico cerca de 2 g de amostra homogeneizada, agitou-se energicamente durante 1 minuto com 2 mL HCl concentrado.

Adicionou-se imediatamente 2 mL de solução de floroglucina em éter etílico e procedeu-se a nova agitação durante 1 minuto e deixou-se separar as duas fases (Figura 5).

A figura 5 indica que a reacção de Kreiss resultou negativa (Esquerda) e a direita positiva (cor rosa).



Figura 5. Resultados do teste qualitativo de Kreiss.

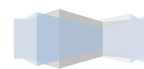
3.2.4. Determinação de peróxido (rancidez oxidativa)

Num erlenmeyer de 250 mL, pesou-se cerca de 5 g de amostra, juntou-se 25 mL da mistura ácido acético-clorofórmio e agitou-se até à dissolução da amostra.

Após a dissolução adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio, fechou-se imediatamente o frasco com papel de alumínio, agitando em movimento rotatório durante 1 minuto e deixou-se ao abrigo da luz por 5 minutos.

Depois deste tempo juntou-se 75 mL de água destilada e 5 mL da solução de amido e titulou-se até desaparecimento da cor azul. O índice de peróxido foi calculado a partir da expressão 3 (MISAU, 2006):

$$IP (meq.O_2 / Kg) = \frac{V * N * 1000}{m} \quad (3)$$



onde:

- ✓ V – volume da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto na titulação.
- ✓ N – normalidade da solução titulante $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 0,01 \text{ N}$.
- ✓ m – peso da amostra em gramas.
- ✓ 1000 – factor de conversão de g para Kg.

3.2.5. Determinação de impurezas insolúveis em éter

Pesou-se num erlenmeyer de 250 mL, cerca de 10 g de amostra, adicionou-se 200 mL de éter etílico e agitou-se até dissolução completa da amostra e deposição das partículas sólidas presentes.

Deixou-se repousar a mistura tapada com vidro de relógio por 1 hora.

Filtrou-se com filtro previamente tarado, lavou-se o filtro com éter etílico até filtração completa da substância gorda solúvel.

Secou-se o filtro na estufa a 105°C por 2 horas, deixou-se arrefecer no exsiccador até à temperatura ambiente e pesou-se. Repetiu-se as operações de aquecimento até peso constante e calculou-se o valor usando a expressão 4 (MISAU, 2006):

$$\% \text{impurezas (X)} = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (4)$$

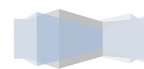
- ✓ X – solvente usado.
- ✓ m_1 – peso do resíduo em gramas.
- ✓ m – peso da amostra em gramas.

3.2.6. Determinação do índice de iodo

Num erlenmeyer de 250 mL pesou-se cerca de 0,2 g de amostra e dissolveu-se em clorofórmio 99 %.

Juntou-se imediatamente 25 mL de reagente de Hanus, misturou-se e fechou-se imediatamente com papel de alumínio e deixou-se repousar durante 1 hora no escuro.

Depois juntou-se 20 mL da solução de KI a 10 %, 100 mL de água destilada e 5 mL da solução de amido e titulou-se com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N até desaparecimento da cor.



Efectuou-se o ensaio em branco em simultâneo. Depois fez-se o cálculo usando a expressão 5 (MISAU, 2006):

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) * N * 126,9}{W} \quad (5)$$

onde:

- ✓ V_{branco} – volume de titulante para o branco em mL.
- ✓ V_{amostra} – volume de titulante para amostra em mL.
- ✓ N – normalidade da solução titulante [$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$] = 0,1 N.
- ✓ W – peso da amostra em gramas.
- ✓ 126,9 – peso molecular de iodo (g/mol).

3.2.7. Determinação do índice de saponificação

Num erlenmeyer de 250 mL, pesou-se cerca de 2 g de amostra e juntou-se com pipeta volumétrica 25 mL da solução alcoólica de KOH.

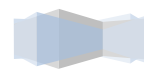
Conectou-se o refrigerante, aqueceu-se ligeiramente até à ebulição que se manteve durante 60 minutos, agitando de vez em quando.

Decorridos os 60 minutos adicionou-se 3 gotas de indicador e titulou-se a quente com HCl 0,5 N. De igual modo fez-se o ensaio em branco e calculou-se o valor usando a expressão 6 (MISAU, 2006):

$$I.S = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{amostra}}) * N * 56,1}{W} * 100 \quad (6)$$

onde:

- ✓ V_{branco} – volume de titulante para o branco em mL.
- ✓ V_{amostra} – volume de titulante para amostra em mL.
- ✓ N – normalidade da solução titulante [HCl] = 0,5 N.
- ✓ W – peso da amostra em gramas.
- ✓ 56,1 – peso molecular de KOH (mg/mmol).



A figura 6 apresenta a reacção de determinação do índice de saponificação, a qual ocorre com formação de sabão.

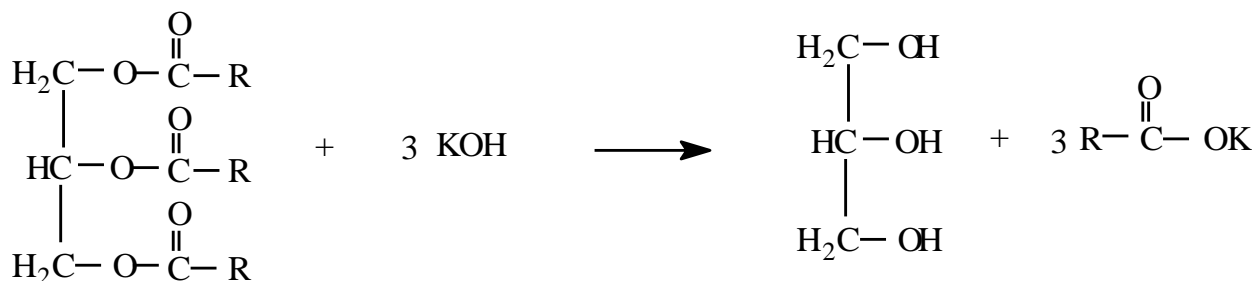


Figura 6. Reacção de determinação do índice de saponificação.

3.2.8. Determinação de substâncias voláteis

Num copo de precipitação de 250 mL, previamente tarado, pesou-se cerca de 10 g de amostra. Aqueceu-se na placa eléctrica e agitou-se lentamente, em sentido circular, retirando ocasionalmente do aquecimento para se evitar a queima ou crepitação violenta da amostra.

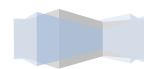
Para se observar eliminação dos voláteis, utilizou-se um vidro de relógio sobre o copo de precipitação. O não aparecimento de vapores no vidro de relógio indica o término do procedimento.

Um leve odor de queimado e um resíduo de cor castanha são também indicações do término do procedimento. Limpou-se o copo de precipitação com papel absorvente e colocou-se na estufa a 105 °C por 1 hora. Arrefeceu-se no exsiccador e pesou-se. Retornou-se por mais 30 minutos, arrefeceu-se e pesou-se até peso constante e calculou-se a % de substâncias voláteis presente na amostra usando a expressão 7 (Silva *et al.*, 1997):

$$\frac{N \times 100}{P} = g \text{ Substâncias voláteis por cento } m / m. \quad (7)$$

onde:

- ✓ N – n^o de g das substâncias voláteis.
- ✓ P – n^o de g de amostra.



3.2.9. Determinação da gordura

Determinou-se a gordura através da expressão 8 (Ministério da Agricultura, 1981) e 15 do anexo 4 da página xix:

$$100 - (P + N) = \text{gordura por cento m/m.} \quad (8)$$

- ✓ P – substâncias voláteis por cento m/m.
- ✓ N – impurezas insolúveis em éter por cento m/m.

3.2.10. Determinação de cinzas

Pesou-se cerca de 5 g de amostra húmida numa cápsula de porcelana. Incinerou-se na placa eléctrica até não se observar a libertação de fumos.

A amostra seca na placa eléctrica foi submetida ao processo de incineração na mufla a uma temperatura de 550 °C durante 4 horas até obtenção de cinzas brancas. Por fim arrefeceu-se em exsiccador até à temperatura ambiente e pesou-se. O resultado foi expresso em (% m/m) sobre a matéria seca tendo sido utilizado para o cálculo a expressão 9 (IAL, 1985 e MISAU, 2006):

$$\% \text{ cinzas} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} * 100 \quad (9)$$

onde:

- ✓ m – peso da cápsula ou cadinho vazio.
- ✓ m₁ – peso da cápsula ou cadinho com amostra.
- ✓ m₂ – peso da cápsula ou cadinho com cinzas.

A figura 7 apresenta a cor das amostras durante a incineração na placa eléctrica.



Figura 7. Cadinhos com um resíduo preto.

3.2.11. Determinação de cloretos

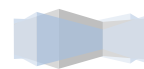
Adicionou-se 30 mL de água quente nas cinzas. Agitou-se com vareta de vidro, em seguida filtrou-se a solução para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada.

Com auxílio de uma pipeta, transferiu-se 10 mL para um erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 2 gotas da solução de K_2CrO_4 a 10 % como indicador e titulou-se com solução padrão de $AgNO_3$ 0,1 N, até aparecimento do precipitado da cor de vermelho-tijolo. A titulação foi acompanhada com um ensaio em branco feito com água destilada. Para apresentação dos resultados usou-se a expressão 10 (Alexév, 1983 e Baccan *et al.*, 2001):

$$\% Cl^- = \frac{(A - B) \cdot N \cdot 0,0585 \cdot 100}{P} \quad (10)$$

onde:

- ✓ A- volume gasto na titulação da amostra.
- ✓ B- volume gasto no ensaio em branco.
- ✓ N- concentração de $AgNO_3$.
- ✓ P- peso da amostra.
- ✓ 0,0585- miliequivalente-grama de cloreto de sódio.



4. APRESENTAÇÃO E TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS RESULTADOS

Para o tratamento estatístico dos resultados obtidos neste trabalho foram usados os parâmetros que se seguem:

Para o cálculo do desvio padrão e desvio padrão relativo usou-se as expressões (11) e (12), respectivamente:

$$s = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})}{n-1}} \quad (11)$$

$$\%RSD = \frac{s}{x} * 100\% \quad (12)$$

onde:

\bar{x} = média experimental.

n = número de determinações.

x_i = resultado individual da análise.

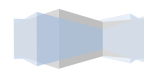
s = desvio padrão.

RSD = desvio padrão relativo.

Foram calculados os intervalos de confiança para as amostras usando a seguinte expressão:

$$\bar{x} \pm \frac{s * t}{\sqrt{n}} \quad (13)$$

Em todo o tratamento estatístico, considerou-se um nível de confiança de 95 % e, em função do número de graus de liberdade ($n - 1$), acharam-se os t_{crit} a partir da tabela de distribuição “t de student”.



4.1. Rama

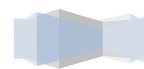
A tabela 2 mostra os resultados dos teores de acidez, humidade, índice de peróxido, impurezas insolúveis em éter, índice de iodo, índice de saponificação, substâncias voláteis, gordura e cloretos, o desvio padrão, o desvio padrão relativo e intervalos de confiança da margarina Rama.

Tabela 2. Quadro dos teores dos parâmetros de qualidade correspondentes à amostra Rama

Marca: Rama				Amostra: 924		
Parâmetro	Teores			Desvio Padrão (s)	%RSD	$\bar{x} \pm \frac{s_* t}{\sqrt{n}}$
	Réplica I	Réplica II	Réplica III			
Humidade (% m/m)	50,08	46,15	49,03	2,0347	4,20	48,42 ± 5,06
Acidez (mg.KOH /g)	0,78	0,78	0,78	0,0000	0,00	0,78 ± 0,00
Índice de Peróxido (meq. O ₂ /Kg)	11,99	12,19	12,58	0,3000	2,45	12,25 ± 0,74
Índice de iodo (Hanus)	43,15	39,97	39,81	1,8839	4,60	40,98 ± 4,68
Índice de sap. (mg.KOH/g)	123,00	120,00	120,00	1,7321	1,43	121,00 ± 4,30
Imp. insolúveis em éter (% m/m)	2,26	2,44	2,19	0,1289	5,63	2,29 ± 0,32
Substâncias voláteis (% m/m)	1,10	1,01	0,56*	0,2893	32,51	0,89 ± 0,72
Gordura (% m/m)	46,56	50,40	48,22	1,9260	3,98	48,39 ± 4,79
Cloreto de sódio (% m/m)	0,07	0,08	0,08	0,0058	7,25	0,08 ± 0,01

*- Incluído no cálculo da média.

A elevada % RSD na determinação de substâncias voláteis deve-se à maior dispersão do valor da réplica III, o que pode ter sido causado, provavelmente, por uma volatilização não quantitativa.



4.2. Flora

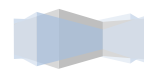
A tabela 3 mostra os resultados dos teores de acidez, humidade, índice de peróxido, impurezas insolúveis em éter, índice de iodo, índice de saponificação, substâncias voláteis, gordura e cloretos, o desvio padrão, o desvio padrão relativo e intervalos de confiança da margarina Flora.

Tabela 3. Quadro dos teores dos parâmetros de qualidade correspondentes à amostra Flora

Marca: Flora				Amostra: 923		
Parâmetro	Teores			Desvio Padrão (s)	%RSD	$\bar{x} \pm \frac{s \cdot t}{\sqrt{n}}$
	Réplica I	Réplica II	Réplica III			
Humidade (% m/m)	34,69	29,70	33,73	2,6477	8,09	32,71 ± 6,58
Acidez (mg.KOH /g)	0,96	0,90	0,90	0,0346	3,76	0,92 ± 0,09
Índice de Peróxido (meq. O ₂ /Kg)	1,99	1,39*	1,99	0,0000	0,00	1,99 ± 0,00
Índice de iodo (Hanus)	77,02	79,95	80,25	1,4283	1,81	79,07 ± 3,55
Índice de sap. (mg.KOH/g)	167,00	167,00	167,00	0,0000	0,00	167,00 ± 0,00
Imp. insolúveis em éter (% m/m)	1,12	1,69	0,89*	0,4119	33,49	1,23 ± 1,02
Substâncias voláteis (% m/m)	0,52	0,52	0,69*	0,0982	0,00	0,58 ± 0,24
Gordura (% m/m)	63,67	68,09	64,94	2,2757	3,47	65,57 ± 5,66
Cloreto de sódio (% m/m)	0,01*	0,02	0,02	0,0000	0,00	0,02 ± 0,00

*- Não incluído/ incluído no cálculo da média.

A elevada % RSD na determinação de impurezas insolúveis em éter deve-se à maior dispersão do valor da réplica III, o que pode ter sido causado, provavelmente, pela água não removida.



4.3. Tulip

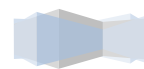
A tabela 4 mostra os resultados dos teores de acidez, humidade, índice de peróxido, impurezas insolúveis em éter, índice de iodo, índice de saponificação, substâncias voláteis, gordura e cloretos, o desvio padrão, o desvio padrão relativo e intervalos de confiança da manteiga Tulip.

Tabela 4. Quadro dos teores dos parâmetros de qualidade correspondentes à amostra Tulip

Marca:Tulip				Amostra: 920		
Parâmetro	Teores			Desvio Padrão (s)	%RSD	$\bar{x} \pm \frac{s_* t}{\sqrt{n}}$
	Réplica I	Réplica II	Réplica III			
Humidade (% m/m)	15,01	14,72	14,87	0,1450	0,98	14,87 ± 0,36
Acidez (mg.KOH /g)	0,90	0,78	0,90	0,0693	8,06	0,86 ± 0,17
Índice de Peróxido (meq. O ₂ /Kg)	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Índice de iodo (Hanus)	36,08	42,93	31,73	1,7846	2,26	36,91 ± 14,02
Índice de sap. (mg.KOH/g)	231,00	231,00	231,00	0,0000	0,00	231,00 ± 0,00
Imp. insolúveis em éter (% m/m)	0,92*	2,19	2,38	0,7938	43,38	1,83 ± 1,97
Substâncias voláteis (% m/m)	0,41*	0,61	0,77	0,1244	16,16	0,77 ± 0,31
Gordura (% m/m)	83,66	82,48	81,98	0,8626	1,04	82,71 ± 2,14
Cloreto de sódio (% m/m)	0,13*	0,19	0,17	0,0306	19,13	0,16 ± 0,08

N.D-não detectado; *- incluído no cálculo da média.

Na tabela 4, o valor elevado da % RSD poderá ter sido provocado, provavelmente, por uma volatilização não quantitativa, água não removida ou falha no ponto de viragem durante a titulação causando maior dispersão do valor da réplica I, na determinação de substâncias voláteis, impurezas insolúveis em éter e cloretos, respectivamente.



4.4. Resultados da reacção de Kreiss das marcas Rama, Flora e Tulip

A tabela 5 mostra os resultados do teste qualitativo de Kreiss.

Tabela 5. Resultados do teste qualitativo de Kreiss

Parâmetro	Marcas		
	Rama	Flora	Tulip
Reacção de Kreiss	(+)	(-)	(-)

Legenda: (+) Positiva (presença) e (-) Negativa (ausência)

- ✓ O resultado (+) é um indicativo de ranço por autooxidação da gordura, isto é, a gordura oxidada já se encontrava em processo de oxidação.
- ✓ O resultado (-) indica ausência de ranço por autooxidação da gordura.

4.5. Teste F para comparação das variâncias de duas marcas

Além de testar diferenças entre médias para detectar erros sistemáticos, é também importante comparar métodos no que respeita a erros acidentais.

A comparação dos desvios-padrão, variâncias ou precisão é feita usando o teste de significância F (de Fischer).

F é a razão entre as variâncias de duas amostras e é expressa pela expressão 14 (Kin, 1996):

$$F_{ob} = \frac{s_A^2}{s_B^2} \quad (14)$$

onde:

s_A^2 - variância com maior valor;

s_B^2 - variância com menor valor;

Hipótese nula H_0 : Não há diferença significativa entre as variâncias de duas marcas.

Hipótese alternativa H_A : Há diferença significativa entre as variâncias de duas marcas.



A tabela 6 apresenta os valores de s_A , s_B , F_{cal} e F_{crit} das amostras de duas marcas.

Tabela 6. Valores de s_A , s_B , F_{cal} e F_{crit} das amostras de duas marcas

Comparação entre marcas	Parâmetro	s_A	s_B	F_{crit}	F_{cal}	Observação
Rama e Flora	Humidade (%)	2,6477	2,0347	647,8	1,69	$F_{cal} < F_{crit}$
Rama e Flora	Acidez (%)	0,0346	0,0000	647,8	---	
Rama e Flora	IP (%)	0,3000	0,0000	647,8	---	
Rama e Flora	Índice de iodo (%)	1,8839	1,4283	647,8	1,74	
Rama e Flora	IS (%)	1,7321	0,0000	647,8	---	
Rama e Flora	Imp. insol. em éter (%)	0,4119	0,1289	647,8	10,21	
Rama e Flora	S. voláteis (%)	0,2893	0,0982	647,8	8,68	
Rama e Flora	Gordura (%)	2,2757	1,9260	647,8	1,39	
Rama e Flora	Cloretos (%)	0,0058	0,0000	647,8	---	

--- não efectuado o cálculo de F devido ao desvio padrão igual a zero ($s_{B=0,00}$);

A tabela 6 mostra que aceita-se H_0 , que não existe diferença significativa entre as variâncias das amostras de duas marcas visto que o $F_{cal} < F_{crit}$.



4.6. Teste t de comparação de duas médias experimentais

Para a comparação dos resultados foram formuladas duas hipóteses, a hipótese nula e a hipótese alternativa:

Hipóteses

H_0 : Não há diferença significativa entre as médias de duas marcas.

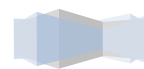
H_A : Há diferença significativa entre as médias de duas marcas.

A tabela 7 apresenta a comparação das amostras por marcas usando teste t.

Tabela 7. Valores de t_{cal} e t_{crit} das amostras de duas marcas

Comparação entre marcas	Parâmetro	t_{crit}	t_{cal}	Observação
Rama e Flora	Humidade (%)	2,78	8,15	$t_{cal} > t_{crit}$
Rama e Flora	Acidez (%)	2,78	7,14	$t_{cal} > t_{crit}$
Rama e Flora	IP (%)	2,78	59,29	$t_{cal} > t_{crit}$
Rama e Flora	Índice de iodo (%)	2,78	22,07	$t_{cal} > t_{crit}$
Rama e Flora	IS (%)	2,78	46,00	$t_{cal} > t_{crit}$
Rama e Flora	Imp.insol.em éter (%)	2,78	41,87	$t_{cal} > t_{crit}$
Rama e Flora	S. voláteis (%)	2,78	1,64	$t_{cal} < t_{crit}$
Rama e Flora	Gordura (%)	2,78	9,98	$t_{cal} > t_{crit}$
Rama e Flora	Cloretos (%)	2,78	18,37	$t_{cal} > t_{crit}$

A tabela 7 mostra que as amostras diferem significativa nos teores de humidade, acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação, impurezas insolúveis em éter, gordura e cloretos e não diferem significativamente no teor de substâncias voláteis.



4.7. Comparação dos resultados com as normas da FAO

A tabela 8 apresenta os resultados obtidos em comparação com a FAO.

Tabela 8. Comparação dos resultados obtidos com as normas da FAO

Parâmetro	Resultados Obtidos			FAO	Observação
	Rama	Flora	Tulip		
Humidade (% m/m)	48,42 ± 5,06	32,71 ± 6,58	14,87 ± 0,36	Máx.16 Mín-n.e	Fora dos limites: Rama e Flora
Acidez (mg.KOH /g)	0,78 ± 0,00	0,92 ± 0,09	0,86 ± 0,17*	Máx. 0,80 Mín-n.e	Fora dos limites: Flora
Índ.Peróxido (meq. O ₂ / Kg)	12,25 ± 0,74	1,99 ± 0,00	N.D	Máx. 10 Mín- n.e	Fora dos limites: Rama
Índice de iodo (Hanus)	40,98 ± 4,68*	79,07 ± 4,43	36,91 ± 14,02*	Máx. 40 Mín. 25	Fora dos limites: Flora
Índice de sap. (mg.KOH/g)	121,00 ± 4,30	167,00 ± 0,00	231,00 ± 0,00	Máx. 233 Mín. 210	Fora dos limites: Rama e Flora
Imp. insolúveis em éter (% m/m)	2,29 ± 0,32	1,23 ± 1,02	1,83 ± 1,97*	Máx. 0,05 Mín- n.e	Fora dos limites: Rama, Flora e Tulip
Substâncias voláteis (% m/m)	0,89 ± 0,72*	0,58 ± 0,24	0,77 ± 0,31	Máx.0,30 Mín- n.e	Fora dos limites: Flora e Tulip
Gordura (% m/m)	48,39 ± 4,79	65,57 ± 5,66*	82,71 ± 2,14	Mín. e Máx: 39-41;59-61; 80-95	Fora dos limites: Rama
Cloretos (% m/m)	0,08 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,16 ± 0,08	Máx. 2	
Reacção de Kreiss	Positiva	Negativa	Negativa		

*- Os resultados não diferem significativamente entre si a um nível de confiança de 95 %, usando teste t de comparação de um valor experimental e um valor conhecido.

N.D – não detectado; n.e- não especificado.



5. INTERPRETAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

❖ Humidade

A determinação de humidade foi efectuada pelo método gravimétrico e observou-se que a precisão dos resultados variou de muito boa a boa com % RSD entre 0,98 e 8,09 %. Os teores estão acima dos valores limites da “FAO”, para Rama e Flora, contudo, os teores obtidos nestas amostras vão de acordo com os valores estabelecidos pelo fabricante 56 e 39 %, respectivamente, pelo que pode considerar-se que não houve alteração no teor deste parâmetro.

❖ Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado pelo método volumétrico, com a precisão dos resultados variando de muito boa a boa com % RSD entre 0,00 e 8,06 %. Da tabela 8 é possível notar que os teores estão acima dos valores limites estabelecidos pela “FAO” para Flora, pelo que se pode considerar que esta amostra apresenta alteração no teor de acidez.

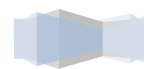
A causa do alto teor do índice de acidez poderá ser, provavelmente, as condições de conservação da amostra no local de aquisição.

❖ Índice de peróxido

O índice de peróxido foi determinado pelo método volumétrico, a precisão dos resultados foi muito boa com % RSD entre 0,00 e 2,45 %. Da tabela 8 é possível notar que os teores estão acima dos valores limites estabelecidos pela “FAO” para Rama, pelo que pode considerar-se que esta margarina apresenta alteração no teor do índice de peróxido.

O valor alto do índice de peróxido indica que a gordura oxidada já se encontrava em processo de oxidação.

A causa do alto teor do índice de peróxido poderá ser, provavelmente, a acção de factores como humidade, luz, temperaturas elevadas, presença de oxigénio, metais pró-oxidantes.



❖ Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado pelo método de Hanus, usando como titulante a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N. A precisão dos resultados foi muito boa com % RSD entre 2,26 e 4,60 %. Observando os teores ilustrados na tabela 8, pode concluir-se que a margarina Flora apresenta alteração no seu índice de iodo pois, segundo a“FAO”, os teores do índice de iodo estão acima do limite estabelecido.

O alto teor do índice de iodo pode ter sido condicionado pela presença de ácidos gordos insaturados, grande concentração de duplas ligações tornando o produto muito susceptível à rancidez oxidativa, tornando o produto impróprio ao consumo.

❖ Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado pelo método volumétrico, usando como titulante a solução de HCl 0,5 N. A precisão dos resultados foi muito boa com % RSD entre 0,00 e 1,43 %. Observando os teores ilustrados na tabela 8, pode concluir-se que as margarinas Rama e Flora, apresentam alteração no seu índice de saponificação pois, segundo a“FAO”, os teores do índice de saponificação estão abaixo do limite estabelecido, o que pode ter sido causado pela presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos gordos de baixo peso molecular e maior cadeia dos ácidos gordos.

❖ Impurezas insolúveis em éter

A determinação de impurezas insolúveis em éter foi efectuada pelo método gravimétrico, a precisão dos resultados não foi boa com % RSD entre 33,49 e 43,38 %. Observando os teores ilustrados na tabela 8, pode concluir-se que as amostras analisadas, apresentam alteração nos teores de impurezas insolúveis em éter pois, segundo a“FAO”, os teores de impurezas insolúveis em éter estão acima do limite estabelecido, o que pode ter sido causado pela água não removida.

❖ Substâncias voláteis

A determinação de substâncias voláteis foi efectuada pelo método gravimétrico, a precisão dos resultados variou de muito boa a não boa com % RSD entre 0,00 e 16,16 %. Observando os teores

ilustrados na tabela 8, pode concluir-se que as margarinas Rama e Flora apresentam alteração no teor de substâncias voláteis pois, segundo a“FAO”, os teores de substâncias voláteis estão acima do limite estabelecido, o que pode ter sido causado por uma volatilização não quantitativa.

❖ **Gordura**

A gordura foi determinada por gravimetria, a precisão dos resultados foi muito boa com % RSD entre 3,47 e 3,98 %.

Com base nos dados da tabela 8, pode concluir-se que a margarina Rama, apresenta alteração no seu teor de gordura pois, segundo a“FAO”, o teor deste parâmetro está acima do limite estabelecido e do valor estabelecido pelo fabricante 40 %, provavelmente, devido à deterioração provocada pela acção do ar ou de microrganismos.

❖ **Cloretos**

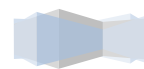
Os cloretos foram determinados pelo método de Mohr, usando como titulante a solução de AgNO_3 0,1 N. A precisão dos resultados variou de muito boa a boa com % RSD entre 0,00 e 7,25 %. Observando os teores ilustrados na tabela 8, pode assumir-se que as amostras analisadas, não apresentam alteração no teor de cloretos pois, apresenta-se dentro do limite estabelecido.

❖ **Reacção de Kreiss**

A partir da Tabela 8, observou-se que a reacção de Kreiss resultou negativa quando aplicada às amostras de margarina (Flora) e manteiga (Tulip) e positiva na margarina Rama, isto é, evidência de oxidação lipídica a qual poderá ser devida, provavelmente, a acção do ar ou de microrganismos.

Da comparação dos teores das margarinas por marcas usando teste t notou-se através da tabela 7 que as amostras diferem significativamente nos teores de humidade, acidez, índice de peróxido, índice de iodo, índice de saponificação, impurezas insolúveis em éter, gordura e cloretos.

Tal diferença poderá ter sido devida, provavelmente, a diferença nas condições de conservação da amostra no local de aquisição.



5.1. Avaliação da conformidade dos parâmetros químicos de acordo com as normas da FAO.

A Tabela 9 mostra o resultado resumido das análises realizadas para controlar a qualidade de manteiga e margarinas. Os quadros assinalados (X) indicam não conformidade com a legislação vigente.

Como mostra a tabela, nenhuma amostra de manteiga e margarinas atendeu os padrões de todos requisitos químicos de qualidade.

Tabela 9. Quadro resumo de controlo de qualidade

Parâmetro	FAO		
	Rama	Flora	Tulip
Humidade (% m/m)	X	X	
Acidez (mg.KOH/g)		X	
IP (meq.O ₂ /Kg)	X		
Índice de iodo (Hanus)		X	
IS (mg.KOH/g)	X	X	
Imp. insolúveis em éter (% m/m)	X	X	X
SV (% m/m)		X	X
Gordura (% m/m)	X		
Cloretos (% m/m)			

X -Indica não conformidade.



6. CONCLUSÕES

Foram determinados parâmetros que definem a qualidade da manteiga/margarina nas amostras analisadas.

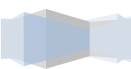
Com base nos resultados obtidos, nenhuma marca de manteiga e margarinas apresentou todos os parâmetros em conformidade com a legislação. Por outro lado, os valores dos índices de saponificação, índice de iodo, índice de peróxido, acidez, substâncias voláteis, impurezas insolúveis e gordura, não atendem aos padrões estabelecidos pela legislação, apresentando-se abaixo do limite estabelecido (no caso do índice de saponificação) e superiores aos padrões para outros parâmetros pelo que se pode afirmar que as amostras analisadas têm a sua qualidade alterada, o que poderá, representar risco de aquisição de manteiga e margarinas impróprias para o consumo.

Observou-se que a precisão dos resultados variou de muito boa a boa com % RSD entre 0,98 e 8,09 % para humidade; entre 0,00 e 8,06 % para acidez; entre 0,00 e 2,45 % para índice de peróxido; entre 2,26 e 4,60 % para índice de iodo; entre 0,00 e 1,43 % para índice de saponificação; entre 3,47 e 3,98 % para gordura; entre 0,00 e 7,25 % para cloretos. E variou de muito boa a não boa com % RSD entre 0,00 e 16,16 % para substâncias voláteis e não boa com % RSD entre 33,49 e 43,38 % para impurezas insolúveis em éter.

Por aplicação do teste t de comparação de duas médias experimentais notou-se que as duas marcas de margarina diferem significativamente nos teores de humidade, acidez, índice de iodo, índice de peróxido, índice de saponificação, impurezas insolúveis em éter, gordura e cloretos e não diferem significativamente no teor de substâncias voláteis.

Das margarinas analisadas, a marca Flora foi tida como a que oferece melhor qualidade visto que o índice de peróxido e reacção de Kreiss nesta marca, vão de acordo com as normas estabelecidas pela “FAO”.

A marca Tulip apresentou a maioria dos parâmetros em conformidade com a legislação pelo que se pode afirmar que o produto não representa risco para o consumo.

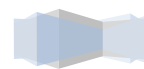


REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

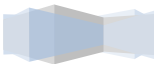
1. Alexév, V. (1983). *Análise Quantitativa*. 3ª ed. Editora Lopes da silva, Porto. 574p.
2. Araújo, J. M. A. (2004). *Química de alimentos teoria e prática*. 3ª ed., Viçosa: Editora UFV. 478p.
3. Behmer, M. L. A. (1968). *Lacticínios: Leite, Manteiga, Queijo, Caseína, Sorvetes e Instalações – Produção, Industrialização, Análise*. 4ª ed. São Paulo (SP), Edições Melhoramentos. 317p.
4. Baccan, N., et al. (2001). *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 3ª ed, Editora Edgard Blücher, São Paulo: Universidade Estadual de Campinas. 250p.
5. Cecchi, H. M. (2003). *Fundamentos teóricos e práticos em análises de alimentos*. 2ª ed., Campinas – Editora da Unicamp. 212p.
6. *Codex Alimentarius Commission (21th section.)*,” by United Nations Food standards programme and Agriculture Organization ”FAO (1995). Rome, Italy: FAO.p. 58-82.
7. Coelho, J. A. et al. (2009). *Qualidade físico-química de manteiga comercializada em Teresina, Pi. Revista Higiene Alimentar*. Vol. 23, p. 170-171.
8. Figueiredo, P. (2009). *Introdução à Química Alimentar*. São Paulo. pp 72, 84, 87-88.
9. Guthrie, E. S. (1923). *The book of butter*. The Macmillan Company. New York. 307p.
10. IAL-Instituto Adolfo Lutz. (1985). *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. Vol. 1: *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos*, 3ª ed. São Paulo: IMESP, p. 260-263.

- 11 IAL-Instituto Adolfo Lutz. (2008). *Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos*. Vol. 4. 4ª ed. digital. Imprensa Oficial do Estado de São Paulo. São Paulo. pp 94-110.
- 12 Kin, F. D. (1996). *Manual de Estatística Aplicada à Química Analítica*. Departamento de Química, Faculdade de Ciências, UEM, pp 10-50, 54-62.
- 13 Molina. M. C. B.;et al. (2003). *Hipertensão arterial e consumo de sal em população urbana*. *Revista de Saúde Pública*, Victória, Vol. 37, n.6, p. 743 – 750.
- 14 Ministério da Agricultura (1981). Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Laboratório Nacional de Referência Animal. *Métodos analíticos oficiais para controlo de produtos de origem animal e seus ingredientes*. II-métodos físicos e químicos. Brasília (DF), XXI p. 1-3.
- 15 MISAU. (2006). *Manual de química alimentar-Óleos e gorduras*. p. 4-16.
- 16 Nhatave, A. M. (2015). *Estudo da estabilidade oxidativa e hidrolítica de vários tipos de óleos vegetais produzidos na FASOREL SARL*. Trabalho de Licenciatura (68pp). Universidade Eduardo Mondlane. Departamento de Química. Maputo.
- 17 Ordoñez, J. (2005). A. *Tecnologia de alimentos. Alimentos de origem animal*. Porto Alegre: Artmed, Vol. 2.
- 18 Portaria nº110/88 de 15 de Fevereiro. *Diário da República nº38/88-I série*. Ministério do Planeamento e de Administração do Território, de Agricultura, Pescas e Alimentação e do Comercio e Turismo. Lisboa. p. 533-535.
- 19 Portaria nº146/96 de 7 de Março. *Diário Oficial da União*. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Regulamentos Técnicos de Identidade e Qualidade dos Produtos Lácteos. Brasil. p. 3977-3986.

- 20 Ramalho et al. (2006). *Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos*, química Nova, 4ª ed., Vol. 29, p. 755-760. São/Paulo, Brasil.
- 21 Roman, J. A. (2011). *Tecnologia da fabricação de manteiga*. Disponível em: <<http://www.td.utfpr.edu.br/janesca/Manteiga.pdf>>. Acesso em: 15 de Outubro de 2015.
- 22 Silva, H.F.et al. (1997). *Físico-química do leite e derivados: métodos analíticos*. Juiz de fora: Of. Gráfica de impressão Gráfica e Editora. p.82.



ANEXOS



ANEXO 1: Ilustração de cálculo do teste F e t.

Um exemplo de comparação de duas médias experimentais usando o teste t é mostrado neste trabalho para o parâmetro Humidade, que vai servir de espelho dos cálculos estatísticos para outros parâmetros analisados.

Exemplo de cálculo do teste F:

$$F_{cal} = \frac{s_A^2}{s_B^2} = \frac{2,6477^2}{2,0347^2} = 1,69$$

Exemplo de cálculo do teste t:

Calculou-se primeiro o s_p através da seguinte expressão:

$$s_p = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} = \sqrt{\frac{(3 - 1) \cdot 2,6477^2 + (3 - 1) \cdot 2,0347^2}{3 + 3 - 2}} = 2,36$$

O cálculo do t_{cal} foi obtido da seguinte forma:

$$t_{cal} = \frac{|\bar{x}_A - \bar{x}_B|}{s_p} \sqrt{\frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}} = \frac{|48,42 - 32,71|}{2,36} \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{3 + 3}} = 8,15$$

O cálculo do ν foi obtido da seguinte forma:

$$\nu = n_A + n_B - 2 = 3 + 3 - 2 = 4$$



ANEXO 2: Ilustração de cálculo do teste- Q de Dixon.

Para o cálculo do teste - Q de Dixon usou-se a expressão seguinte:

$$Q = \frac{|\text{valorsuspeito} - \text{valor} + \text{proximo}|}{|\text{maiorvalor} - \text{menorvalor}|} \quad Q_{\text{tab}} (n=3, p=0,05) = 0,970$$

Rama-Para substâncias voláteis: $Q = \frac{|0,56 - 1,01|}{|1,10 - 0,56|} = 0,833$

$Q_{\text{cal}} < Q_{\text{crit}}$, então a medição suspeita não é rejeitada.

Flora -Para índice de peróxido: $Q = \frac{|1,39 - 1,99|}{|1,99 - 1,39|} = 1,000$

Para substâncias voláteis: $Q = \frac{|0,69 - 0,53|}{|0,69 - 0,53|} = 1,000$

Para cloretos: $Q = \frac{|0,69 - 0,53|}{|0,69 - 0,53|} = 1,000$

$Q_{\text{cal}} > Q_{\text{crit}}$, então a medição suspeita é rejeitada.

Para impurezas insolúveis: $Q = \frac{|0,89 - 1,12|}{|1,69 - 0,89|} = 0,277$

$Q_{\text{cal}} < Q_{\text{crit}}$, então a medição suspeita não é rejeitada.

Tulip-Para impurezas insolúveis em éter: $Q = \frac{|0,92 - 2,19|}{|2,38 - 0,92|} = 0,869$

Para cloretos: $Q = \frac{|0,13 - 0,17|}{|0,19 - 0,13|} = 0,667$

Para substâncias voláteis: $Q = \frac{|0,92 - 2,19|}{|2,38 - 0,92|} = 0,869$

Em todos os casos $Q_{\text{cal}} < Q_{\text{crit}}$, então a medição suspeita não é rejeitada.



ANEXO 3: Peso das amostras tomadas em gramas

Tabela A3-1: Massa das amostras tomadas em gramas na determinação de humidade

Humidade								
Marcas	Amostra	PCV(g)	PCAH(g)	PCAS(g)	m ₁ (g)	m(g)	PCAS(g)	m ₁ (g)
Rama	924	117,300	127,303	122,302	5,002	10,003	122,293	4,993
		114,692	124,697	120,175	5,483	10,005	120,080	5,388
		113,987	123,989	119,099	5,112	10,002	119,085	5,098
Flora	923	116,527	128,876	123,335	6,808	10,008	123,063	6,536
		118,868	135,915	125,913	7,045	10,002	125,899	7,031
		113,992	130,678	120,672	6,680	10,006	120,574	6,582
Tulip	920	115,474	130,078	124,073	8,599	10,005	123,977	8,503
		115,062	133,698	123,692	8,630	10,006	123,595	8,533
		115,678	134,211	124,205	8,527	10,006	124,194	8,516

Legenda: PCAS- Peso da cápsula com amostra seca nas duas pesagens; PCV- Peso da cápsula vazia; PCAH- Peso da cápsula com amostra húmida; m₁- peso da amostra seca nas duas pesagens; m- peso da amostra;

Para a determinação da humidade: $Humidade (\% m / m) = \frac{m - m_1}{m} \times 100$

Exemplo de ilustração de cálculos na determinação de Humidade:

$$Humidade (\% m / m) = \frac{10,003 - 5,003}{10,003} \times 100 = 49,99\%$$

$$Humidade (\% m / m) = \frac{10,003 - 4,993}{10,003} \times 100 = 50,08\%$$

$$m_1 = PCAS - PCV = 122,303 - 117,300 = 5,003 \text{ g}$$

$$m = PCA - PCV = 127,303 - 117,300 = 10,003 \text{ g}$$

$$m_1 = PCAS - PCV = 122,293 - 117,300 = 4,993 \text{ g}$$

Para as outras amostras foram feitos cálculos semelhantes.



Tabela A3-2: Massa das amostras tomadas em gramas na determinação de impurezas

Impurezas insolúveis em éter								
Marcas	Amostra	PPV(g)	PPA(g)	PPAS(g)	m ₁ (g)	m(g)	PPAS(g)	m ₁ (g)
Rama	924	1,603	11,606	1,879	0,276	10,003	1,829	0,226
		1,602	11,607	1,895	0,293	10,003	1,846	0,244
		1,619	11,624	1,887	0,268	10,005	1,838	0,219
Flora	923	1,639	11,644	1,801	0,162	10,005	1,751	0,112
		1,633	11,636	1,849	0,216	10,003	1,803	0,170
		1,594	11,60	1,733	0,139	10,006	1,683	0,089
Tulip	920	1,593	11,595	1,735	0,142	10,002	1,685	0,092
		1,605	11,611	1,875	0,270	10,006	1,825	0,220
		1,607	11,611	1,893	0,286	10,004	1,845	0,238

Legenda: PPV- peso do papel vazio; PPA- peso do papel com amostra; PPAS- peso do papel com amostra seca nas duas pesagens; m- peso da amostra; m₁- peso da amostra seca;

$$m_1 = \text{PPAS} - \text{PPV} = 1,879 - 1,603 = 0,276 \text{ g}$$

$$m = \text{PPA} - \text{PPV} = 11,606 - 1,603 = 10,003 \text{ g}$$

$$m_1 = \text{PPAS} - \text{PPV} = 1,829 - 1,603 = 0,226 \text{ g}$$

$$\% \text{impurezas} (X) = \frac{m_1}{m} \times 100$$

$$\% \text{impurezas} (X) = \frac{0,276}{10,003} \times 100 = 2,76\%$$

$$\% \text{impurezas} (X) = \frac{0,226}{10,003} \times 100 = 2,26\%$$

Para as outras amostras foram feitos cálculos semelhantes.



Tabela A3-3: Massa das amostras tomadas em gramas na determinação de substâncias voláteis

Substâncias voláteis(s.v)								
Marcas	Amostra	PCV(g)	PCAH(g)	PCAS(g)	N(g)	P(g)	PCAS(g)	N(g)
Rama	924	105,748	115,753	105,859	0,111	10,005	105,858	0,110
		103,167	113,173	103,269	0,102	10,006	103,268	0,101
		104,139	114,143	104,196	0,057	10,004	104,195	0,056
Flora	923	105,631	115,632	105,685	0,054	10,001	10,683	0,052
		98,38	108,340	98,920	0,054	10,002	98,900	0,052
		105,399	115,400	105,470	0,071	10,001	105,468	0,069
Tulip	920	105,751	115,752	105,791	0,040	10,001	105,789	0,038
		103,171	113,171	103,234	0,063	10,000	103,232	0,061
		104,140	114,140	104,219	0,079	10,000	104,217	0,077

Legenda: PCV- peso do copo de precipitação vazio; PCAH- peso do copo de precipitação com amostra húmida; PCAS' - peso do copo de precipitação com amostra seca após pesagens sucessivas; N e- n° de gramas de S.v após pesagens sucessivas; P- peso da amostra;

Exemplo de ilustração de cálculos:

$$\frac{N \times 100}{P} = g \text{ S.v } (\% m/m); \quad N = PCAS - PCV = 105,859 - 105,748 = 0,111 \text{ g}$$

$$\frac{0,111}{10,005} \times 100 = 1,11\%$$

Para as outras amostras foram feitos cálculos semelhantes.



ANEXO 4: Quadros do resumo dos resultados dos parâmetros analisados

Tabela A4-1: Quadro 1- Resultados para humidade

Marcas	Amostra	%	\bar{X}
Rama	924	49,99-50,08	48,42
		45,19-46,15	
		48,89-49,03	
Flora	923	31,97-34,69	32,71
		29,56-29,70	
		33,24-34,22	
Tulip	920	14,05-15,01	14,87
		13,75-14,72	
		14,19-14,87	



Tabela A4-2: Quadro 2-Teores médios da gordura das três amostras

Marcas	Amostra	%	\bar{X}
Rama	924	96,13-96,64	96,81
		96,72-96,55	
		96,59-97,25	
Flora	923	97,84-98,36	98,19
		97,30-97,79	
		97,90-98,42	
Tulip	920	98,19-98,67	97,20
		96,68-97,20	
		96,35-96,85	

Cálculo da gordura sem humidade

$$\% G (m/m) = (\% \text{ gordura} + \text{humidade}) - (\% \text{ humidade}) \quad (15)$$

Nota: usa-se a % média de humidade no cálculo

Os resultados são apresentados na tabela A4-3.



Tabela A4-3: Quadro 3- Resultados para gordura

Marcas	Amostra	%	\bar{X}
Rama	924	46,14-46,56	48,39
		51,53-50,40	
		47,71-48,22	
Flora	923	65,87-63,67	65,57
		67,74-68,09	
		64,66-64,94	
Tulip	920	84,14-83,66	82,71
		82,93-82,48	
		82,16-81,98	

Tabela A4-4: Quadro 4- Resultados para substâncias voláteis

Marcas	Amostra	%	\bar{X}
Rama	924	1,11-1,10	0,89
		1,02-1,01	
		0,57-0,56	
Flora	923	0,54-0,52	0,60
		0,54-0,52	
		0,71-0,69	
Tulip	920	0,39-0,41	0,77
		0,63-0,61	
		0,79-0,77	



Tabela A4-5: Quadro 5- Resultados para impurezas insolúveis em éter

Marcas	Amostra	%	\bar{X}
Rama	924	2,76-2,26	2,29
		2,26-2,44	
		2,84-2,19	
Flora	923	1,62-1,12	1,23
		2,16-1,69	
		1,39-0,89	
Tulip	920	1,42-0,92	1,83
		2,69-2,19	
		2,86-2,38	

Tabela A4-6: Quadro 6- Resultados para cinzas

Marcas	PCV (g)	PA (g)	PCAs (g)	Cinzas (%)
Rama	28,04	5,00	28,09	1,00
Flora	28,94	5,03	28,97	0,60
Tulip	29,88	5,05	29,90	0,40

4.1 Aplicação do teste t de comparação de um valor experimental com um valor conhecido

Para a comparação dos resultados foram formuladas duas hipóteses, a hipótese nula e a hipótese alternativa:

Hipóteses

H_0 : Não há diferença significativa nos teores dos parâmetros determinados.

H_A : Há diferença significativa nos teores dos parâmetros determinados.



4.1.1.Fórmula para o cálculo do teste t de um valor experimental com um valor conhecido:

$$t_{cal} = \frac{|\bar{X} - Xl|}{s} \cdot \sqrt{n} \quad (16)$$

onde:

\bar{X} - média do valor experimental;

Xl - valor conhecido;

$t_{crit} (n=3, p=0,05) = 4,30$

Exemplo de ilustração de cálculos:

$$t_{cal} = \frac{|0,90 - 0,30|}{0,2893} \cdot \sqrt{3} = 3,59$$

Se, $t_{cal} < t_{crit} \Rightarrow$ aceita-se a H_0 .

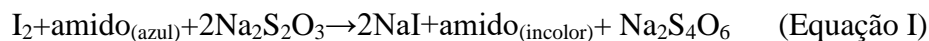
Foram feitos cálculos semelhantes para os outros parâmetros.



ANEXO 5: Equações envolvidas na determinação do índice peróxido, índice de iodo e cloretos

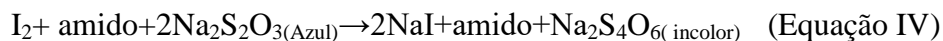
❖ Reacções envolvidas na determinação do índice de peróxido

A reacção química que descreve o processo de titulação com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N está apresentada abaixo:



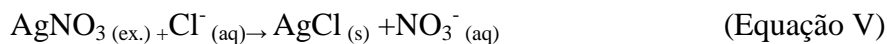
❖ Reacções envolvidas na determinação do índice de iodo

A reacção química que descreve o processo de titulação com $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N está apresentada abaixo:



❖ Reacções envolvidas na determinação de cloretos

A reacção química que descreve o processo de titulação com AgNO_3 está apresentada abaixo:



ANEXO 6: Volumes gastos durante a titulação

As tabelas A6-1, A6-2, A6-3, A6-5 e A6-6 mostram os volumes gastos na titulação nas amostras das três marcas incluindo as respectivas réplicas.

Tabela A6-1: Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,01 N gasto na titulação das três amostras

Marcas	Réplica	V. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mL	(%)	\bar{X}
Rama	I	6,0	11,99	12,25
	II	6,1	12,19	
	III	6,3	12,58	
Flora	I	1,0	1,99	1,79
	II	0,7	1,39	
	III	1,0	1,99	
Tulip	I	---	---	---
	II	---	---	
	III	---	---	

---não detectado;

Tabela A6-2: Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N gasto na titulação das três amostras

Marcas	Réplica	V. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mL	(%)	\bar{X}
Rama	I	39,6	43,15	40,98
	II	40,1	39,97	
	III	40,0	39,81	
Flora	I	34,2	77,02	79,07
	II	33,8	79,95	
	III	33,5	80,25	
Tulip	I	40,6	36,08	36,91
	II	39,6	42,93	
	III	41,4	31,73	
Branco		46,4		



Tabela A6-3: Volume de NaOH 0,1 N gasto na titulação das três amostras

Marcas	Réplica	V.NaOH mL	(%)	\bar{X}
Rama	I	1,4	0,39	0,39
	II	1,4	0,39	
	III	1,4	0,39	
Flora	I	1,7	0,48	0,46
	II	1,6	0,45	
	III	1,6	0,45	
Tulip	I	1,6	0,45	0,43
	II	1,4	0,39	
	III	1,6	0,45	

Conversão de acidez, em percentagem por (mg. KOH/g de gordura:

$$\text{mg.KOH/g de gordura} = \text{acidez (ácido oleico)} \times 1,99 \quad (17)$$

Os resultados estão apresentados na tabela A6-4.

Tabela A6-4: Resultados de conversão da acidez em mg de KOH/g de gordura

Marcas	Réplica	V.NaOH mL	(%)	\bar{X}
Rama	I	1,4	0,78	0,78
	II	1,4	0,78	
	III	1,4	0,78	
Flora	I	1,7	0,96	0,92
	II	1,6	0,90	
	III	1,6	0,90	
Tulip	I	1,6	0,90	0,86
	II	1,4	0,78	
	III	1,6	0,90	

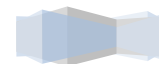


Tabela A6-5: Volume de HCl 0,5 N gasto na titulação das três amostras

Marcas	Réplica	V.HCl mL	(%)	\bar{X}
Rama	I	14,5	123	121
	II	14,7	120	
	III	14,7	120	
Flora	I	11,4	167	167
	II	11,4	167	
	III	11,4	167	
Tulip	I	6,8	231	231
	II	6,8	231	
	III	6,8	231	
Branco		23,3		

Tabela A6-6: Volume de AgNO₃ 0,1 N gasto na titulação das três amostras

Marcas	Réplica	V.AgNO ₃ mL	(%)	\bar{X}
Rama	I	0,9	0,07	0,08
	II	1,0	0,08	
	III	1,0	0,08	
Flora	I	0,4	0,01	0,02
	II	0,5	0,02	
	III	0,5	0,02	
Tulip	I	1,4	0,13	0,16
	II	1,9	0,19	
	III	1,8	0,17	
Branco		0,3		



ANEXO 7: Preparação das soluções de análises dos parâmetros estudados

Preparação das soluções:

a) Solução de amido

- ✓ Pesou-se 1,002 g de amido num copo de precipitação;
- ✓ Dissolveu-se em água destilada quente;
- ✓ Transferiu-se a solução para um balão de 100 mL;
- ✓ Arrefeceu-se o balão num copo de precipitação contendo água;
- ✓ Perfez-se o volume com água destilada;

b) Preparação de KI a 10 %

- ❖ Pesou-se 10,006 g de KI num copo precipitação;
- ❖ Dissolveu-se em água destilada;
- ❖ Transferiu-se a solução para um balão de 100 mL;
- ❖ Perfez-se o volume com água destilada;

c) Reagente de Hanus

- Pesou-se 5,000 g de mono brometo de iodo num copo de precipitação;
- Dissolveu-se em ácido acético glacial;
- Transferiu-se a solução para um balão de 250 mL;
- Perfez-se o volume com ácido acético glacial;

d) Solução de Floroglucina

- ✚ Pesou-se 0,1 g da solução de floroglucina num copo e adicionou-se éter etílico;
- ✚ Transferiu-se a solução para um balão de 100 mL;
- ✚ Perfez-se o volume com éter etílico;
- ✚ Agitou-se até a dissolução completa;

