

LABORATÓRIO QUÍMICO CENTRAL

Análise de Banha de Porco

POR

Isidoro d'Oliveira Carvalho Costa Netto

ENGENHEIRO-AGRÓNOMO

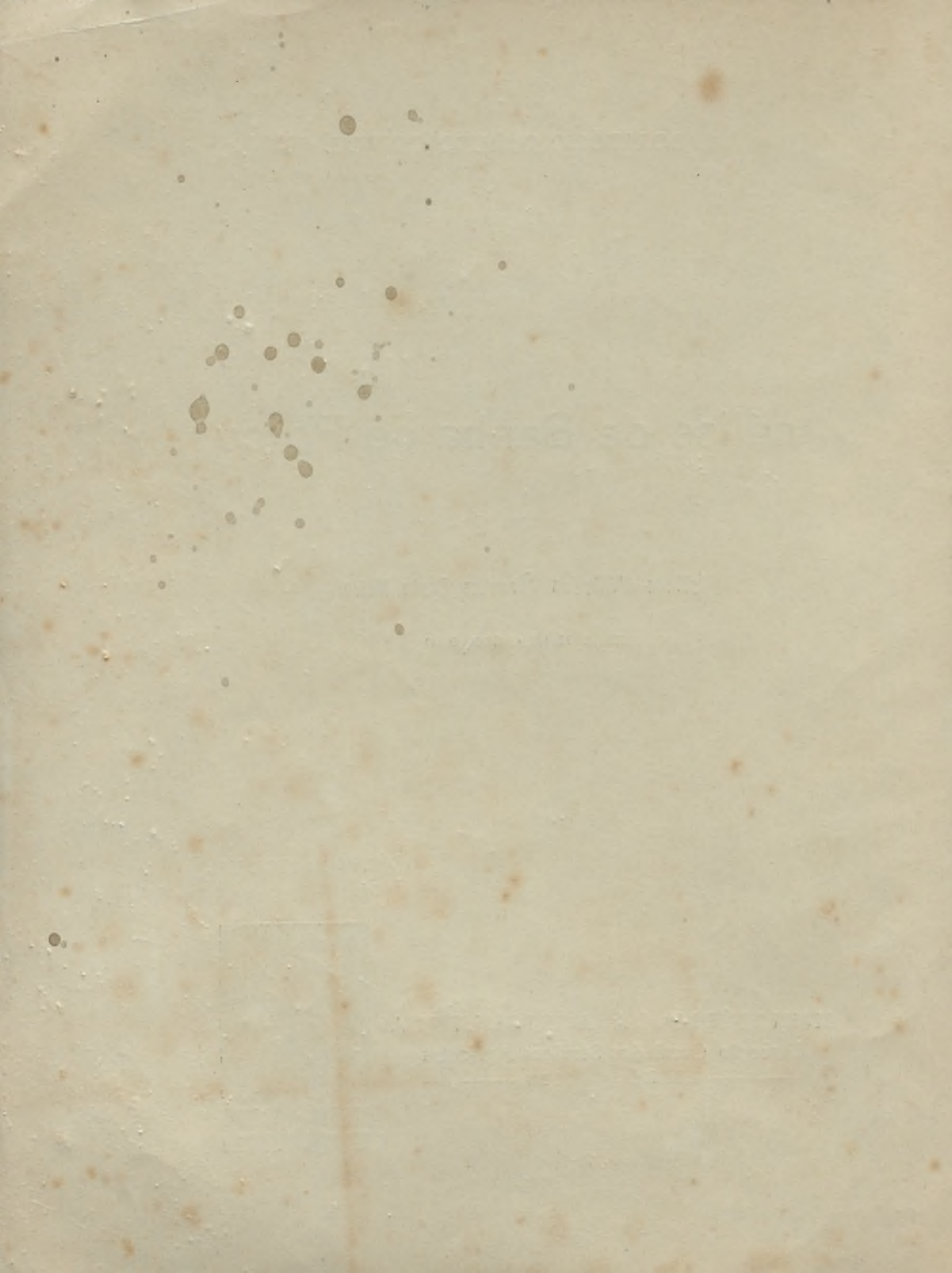
SERVIÇO EDITORIAL
DA

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA
Direcção Geral dos Serviços Agrícolas
— LISBÔA — 1938 —



REPARTIÇÃO DE ESTUDOS
INFORMAÇÃO E PROPAGANDA

RC
NCT
66
ET





RC
MNCT

66

NET

ANÁLISE DE BANHA DE PORCO

POR

ISIDORO D'OLIVEIRA CARVALHO COSTA NETTO
Engenheiro-Agrônomo

Separata da REVISTA AGRONÓMICA
Vol. 25 (3): 244-315, 1937

ANÁLISE DE BARRA DE FÓRMO

1912

INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO DE ENFERMEZAS

Lisboa

INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO DE ENFERMEZAS

Lisboa

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE

Generalidades,
Material e métodos,
Resultados e sua apreciação.

SEGUNDA PARTE

Colheita da amostra, 1.

Análise prévia, e determinações da água, das substâncias insolúveis nos solventes da gordura, e do residuo de incineração, 17.

Investigação e determinação de substâncias conservantes, 43.

Cloreto de sódio, 44.

Ácido bórico e boratos, 45.

Aldeído fórmico e substâncias que o originam, 59.

Ácido fórmico e formiatos, 63.

Ácido fluorídrico e fluoretos, 69.

Ácido sulfuroso, sulfitos e hiposulfitos, 71.

Hipossulfitos 78.

Ácido salicílico e seus compostos, 80.

Ácido benzoico e benzoatos, 83.

Reacções e características qualitativas, 90.
Pesquisa de gorduras e óleos vegetais, 94.
Pesquisa de óleos hidrogenados e sebos, 113.
Pesquisa de óleo de peixe e baleia, 141.

Características físicas, 143.

Pêso específico, 144.
Cór, 158.
Índice de refracção, 164.
Ponto de fusão, 168.
«Titer test», 188.
Ponto de escorregamento, 194.

Características químicas, 199.

Grau de acidez, 200.
Índice de saponificação, 207.
Índices de Reichert-Meissl e Polenske, 217.
Índice de iodo, 230.
Índice de sulfocianogénio, 250.
Insaponificável, 263.

Bases de apreciação.

Análise Fiscal.

O nosso presente trabalho constitui principalmente um *Projecto de Métodos de Análise de Banha de Porco*. Foi-nos mandado executar no Laboratório Químico-Central, onde prestamos serviço, pelo seu Director, Engenheiro-Agrónomo Jonas da Silva Wahnon.

¹ O Autor manifesta-se agradecido a todas as pessoas que directa ou indirectamente o auxiliaram, permitindo-se destacar a ajudante de laboratório, D. Julia Baridó, pela inteligente colaboração prestada.

O trabalho encontra-se dividido em duas partes :

A primeira parte constitui propriamente o trabalho laboratorial que realisámos.

A segunda parte consta do «projecto de métodos», e inclui indicações sobre a forma de executar a colheita da amostra, bases de apreciação justificadas pela primeira parte, e considerações sobre a maneira de conduzir a «análise fiscal».

PRIMEIRA PARTE

Generalidades

Dá-se o nome de banha de porco á gordura obtida do tecido adiposo d'este animal, mediante fusão.

No tecido adiposo (tecido conjuntivo laxo modificado) podemos distinguir, quanto á localisação, o tecido adiposo sub-cutâneo e o que se constitui nas serosas. A banha de porco proveniente de tecido adiposo do abdomen, quer sub-cutâneo, quer das serosas, é mais vulgar que a do restante tecido adiposo sub-cutâneo, habitualmente consumido sem fusão prévia e designado por toucinho. Êste apenas é aplicado no fabrico da banha de porco, depois que a tecnologia do producto, ultrapassando o âmbito da pequena indústria doméstica, foi avassalada pela grande indústria. A banha de origem abdominal é geralmente, a mais apreciada no nosso país bem como no resto da Europa. O tecido adiposo das serosas é considerado por muitos entendidos inferior ao tecido adiposo sub-cutâneo abdominal. A qualidade da banha de porco depende ainda do modo de fabrico, alimentação dos animais, raça, etc.

A fusão do tecido adiposo realisa-se com ou sem adição de água, na maioria dos casos em caldeiras, a fogo directo. O processo moderno de fundir a banha em caldeiras de paredes duplas, com vapor de água, é já aplicado no nosso país em fábricas mais progressivas. Após a extracção, não é permitido adicionar á banha de porco, qualquer substância estranha. Além da água, podem adicionar-se durante o fabrico de certas banhas, as quais genericamente se podem designar por «condimentadas», vários condimentos ou substâncias que actuem

como tal. Em seguida á fusão, a banha de porco é filtrada mais ou menos eficientemente.

A banha prensada *lard stearine* e o óleo de banha *lard oil*, obtidos por desmargarinização (prensagem a baixa temperatura) da banha de porco comum, não são vulgares em Portugal bem como na Europa. O mesmo se poderá dizer da banha endurecida *Stiffened lard*; banha de porco comum adicionada com 10 % a 12 % de banha prensada e 5 % a 6 % de sebo prensado. A banha de porco branqueada, filtrada (por filtro prensa) e desodorizada, a que em geral se chama banha refinada *Pure lard*, é pouco vulgar na Europa e não se usa no nosso país. Na Alemanha, onde já fora permitida para a industria da margarina, é proibida desde ha quatro anos. O tratamento pelos álcalis não deve ter aplicação na banha de porco.

Nos E. U. da América do Norte, onde o fabrico da banha de porco atingiu o maior desenvolvimento, estabeleceu-se desde há muito, uma classificação que tem servido de modelo noutros países como Alemanha (classificação da Câmara de Comércio de Berlim 1933).

As banhas de porco nacionais poder-se-ão classificar em 2 grupos: banha de porco pura e banha de porco condimentada.

Não existem que saibamos, quaisquer números elucidativos sobre o valor da produção de banha de porco, no nosso país. Ela deve ser contudo importante. Os valores médios da importação e exportação no decénio 1926-1936, atingem 409.767 quilogramas e 126.369 quilogramas respectivamente, o que representa em escudos 2.180:706\$ e 823.123\$.

A banha de porco é constituída duma maneira geral, como qualquer gordura, por gliceridos, alem de pequenas quantidades de ácidos gordos livres e matérias insaponificáveis. Quanto á natureza dos ácidos gordos totais (livres e combinados) bem como dos gliceridos em si, damos a seguir um resumo das conclusões dos últimos estudos.

Acêrca dos ácidos gordos presentes na banha de porco, Lewkowsch admitia a existência dos ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico, oleico e linoleico, e a possível presença do linolénico. Banks e Hilditch, bem como Ellis, Zellner e Isbell, excluem os ácidos láurico e linolénico, apresentando para os restantes as seguintes percentagens:

Ácidos %	Banha proveniente de todo o tecido adiposo	Banha proveniente do tecido adiposo sub-cutâneo	Banha proveniente do tecido adiposo das serosas	
Saturados	mirístico...	0,7 a 1,2	1,4 a 3,7	1,7 a 3,6
	palmitico...	25,2 a 27,9	24,3 a 29,6	25,6 a 30,8
	esteárico...	8,5 a 12,7	9,0 a 13,9	17,9 a 21,4
Insaturados	oleico.....	54,4 a 61,5	47,2 a 53,3	41,3 a 44,9
	linoleico....	0,8 a 7,0	7,7 a 13,0	3,6 a 5,2

A presença do ácido linoléico não foi também por nós verificada (ensaio dos decabrometos).

Amberger e Wieseahn supõem apenas a existência dos ácidos palmítico (32,2 %), esteárico (7,8 %) e oleico (60,0 %). Midleton e Barry admitindo a existência do ácido linoleico, apresentam as seguintes percentagens :

Ácido palmítico	24,6 %
Ácido esteárico	15,0 %
Ácido oleico	50,4 %
Ácido linoleico	10,0 %

Os nossos resultados autorizam-nos a atribuir as seguintes percentagens :

Ácidos gordos totais.....	88,8 a 89,3 %
Ácidos saturados	29,2 a 43,7 %
Ácido oleico	35,1 a 49,8 %
Ácido linoleico	7,2 a 18,5 %
Glicerina	10,5 a 10,9 %
Insaponificável	0,02 a 0,3 %

Quanto à composição real da gordura neutra, várias hipóteses se têm estabelecido :

Em 1896, Hehner e Mitchell e depois Kreis e Hifner em 1903, supuseram ter isolado a daturo-diestearina. Em 1913, Bömer observa que o glicerido isolado é a palmito-diestearina, e admite a presença da estearo-dipalmitina. Em 1934, Amberger e Wieseahn atribuem a seguinte composição :

Dipalmito-estearina	2 %
β -Palmito-diestearina.....	3 %
Palmito-dioleína	82 %
Oleo-palmito-estearina	11 %
Oleo-diestearina	2 %

Actualmente (1936), Hilditch supõe a existência dos seguintes gliceridos na banha de porco :

1.º Gliceridos saturados, cuja percentagem depende da quantidade dos ácidos gordos saturados existentes (banha das serosas 11,4 a 17,7 mol. %, e banha sub-cutânea 2,2 a 6,7 mol. %)

2.º Gliceridos monoinsaturados-dissaturados (banha das serosas 14,8 a 29,7 mol. %, e banha sub-cutânea 0,0 a 14,9 mol. %)

3.º Gliceridos diinsaturados-monosaturados (banha das serosas 52,6 a 72,0 mol. %, e banha sub-cutânea 78,9 a 95,1 mol. %).

No primeiro grupo inclui a triestearina, a palmito-diestearina e provavelmente, a tripalmitina. No segundo grupo inclui a oleo-dipalmitina e provavelmente, a oleo-palmito-estearina. No terceiro grupo inclui preponderantemente a palmito-dioleína.

Segundo König a matéria insaponificável é constituída na sua maior parte por colesterol.

Material e métodos

O material empregado consta de 30 amostras de banha de porco garantida, obtidas por intermédio das Brigadas Técnicas da Direcção Geral dos Serviços Agrícolas. As amostras provêm de porcos abatidos com cêrca de 2 anos de idade, cuja raça, regimen de engorda e qualidade de tecido adiposo empregado para a extracção da banha, se encontram registados no quadro A. Sôbre os alimentos empregados não se pôde efectuar verificação satisfatória.

Os métodos empregados na análise são os que se descrevem na segunda parte.

Resultados e sua apreciação

Os resultados encontram-se distribuídos no quadro B, onde tam-

bem se apresentam as médias, bem como o σ de qualquer observação e o σ_M das médias.

Para o ponto de fusão realizou-se a análise de variância dos valores obtidos pelos métodos estudados (quadro C), concluindo-se que os métodos da *Wijs*¹ (1927 e 1930) não são significativamente diferentes entre si. Os 2 valores obtidos pelo método de Mieller também não apresentam significância entre si.

Quadro A

Tecido adiposo que deu origem à banha	Raça dos porcos e regimen de engorda					
	Alentejana			Bísaro	Diversas	
	Manadio	Estabulação	Meia estab.	Estabulação	Estabulação	?
Do abdomen..	Total (subcutâneo e das serosas) ..		16,		26, 27	
	Das serosas		2, 5, 6, 7, 10, 12,	17, 18	19, 20, 21, 22,	25,
Toucinho					24,	
Toucinho e tec. adip. do abdomen.	1, 4, 5, 8, 9, 11,		13, 14, 15,		25,	28, 29, 30

No quadro D, inserem-se os valores do índice de iodo pelos métodos de Wijs e Hanus, para as duas banhas com o maior e o menor índice de iodo, e respectivos ácidos gordos. Verifica-se no mesmo quadro, por análise de variância, que os 2 métodos (Wijs e Hanus) não se mostraram significativamente diferentes entre si.

No quadro E, comparam-se os nossos resultados com os apresentados por outros autores, e no quadro F inserem-se os resultados obtidos por nós e por outros autores, para gorduras vulgarmente empregadas na falsificação de banha de porco.

¹ Designação abreviada de *Wissenschaftlichen Zentralstelle für Öl- und Fettforschung*.

Quadro B

Banhas n.º	Substâncias não gordas %				Ind. de todos dos ácidos gordos sólidos	Citra diferencial	Método de Kling	Peso específico a 20°	Cór	Índice de refracção a 50°	Ponto de fusão				Titer test	Ponto de escorre- mento
	Pêda de peso a 105°	Substâncias insolúveis no clorofórmio	Resíduo de Inchnera- ção	Ci nas cinzas							Wizoff		Mieller			
											1950	1927	1.º	2.º		
1	0,05	1,6	0,010	0,001	0,9	72,4	62,4	0,928	1,4	1,4545	42,0	45,5	58,8	41,2	58,0	50,0
2	0,10	1,5	0,002	0,001	1,0	74,4	61,8	0,922	1,0	1,4552	58,1	57,8	52,9	54,1	54,0	27,0
3	0,07	1,3	0,010	0,001	0,9	74,0	61,8	0,928	1,0	1,4545	43,0	42,7	58,2	58,2	57,0	24,9
4	0,08	1,8	0,009	0,002	2,1	73,6	61,8	0,926	1,2	1,4542	44,4	41,5	41,8	42,9	58,2	50,8
5	0,09	1,9	0,010	0,005	1,7	75,2	62,4	0,928	1,2	1,4545	46,1	45,2	42,5	45,0	58,8	51,5
6	0,09	1,6	0,019	0,004	1,0	73,9	62,0	0,925	1,0	1,4546	56,7	55,1	28,0	28,6	56,4	26,6
7	0,02	0,5	0,008	0,002	0,7	75,8	61,6	0,924	1,0	1,4545	59,0	54,2	29,2	50,1	55,8	29,9
8	0,10	2,0	0,008	0,001	1,3	72,6	61,0	0,925	1,0	1,4545	41,0	41,0	29,7	50,6	55,6	50,1
9	0,04	2,0	0,015	0,002	1,1	73,1	61,0	0,925	1,0	1,4545	42,0	41,5	52,5	55,2	57,4	28,4
10	0,14	1,2	0,010	0,002	1,4	74,0	61,6	0,951	1,2	1,4552	46,4	47,5	42,5	45,5	58,6	28,1
11	0,18	0,9	0,005	0,002	1,5	74,6	62,2	0,925	1,0	1,4548	41,6	40,5	29,6	50,8	56,6	27,9
12	0,06	0,8	0,010	0,002	0,8	72,0	62,4	0,929	1,0	1,4545	43,5	43,9	41,5	41,8	58,0	50,9
13	0,06	1,8	0,010	0,002	0,8	71,4	61,2	0,929	1,0	1,4542	45,4	45,4	42,0	42,6	58,6	50,9
14	0,12	0,6	0,009	0,005	0,9	74,5	61,0	0,926	1,0	1,4548	42,0	45,0	50,6	51,5	57,2	29,5
15	0,04	1,6	0,008	0,002	1,3	73,1	61,4	0,926	1,0	1,4545	41,0	41,5	50,6	51,4	56,2	28,9
16	0,06	1,4	0,009	0,002	1,4	71,8	62,8	0,924	1,0	1,4542	40,8	40,9	50,4	51,2	56,2	29,0
17	0,10	1,5	0,050	0,009	0,6	72,4	62,4	0,956	1,0	1,4552	45,6	45,8	56,1	57,0	57,2	52,0
18	0,11	1,0	0,016	0,001	0,8	72,6	62,8	0,950	1,0	1,4545	45,0	45,5	37,0	59,0	59,6	55,7
19	0,05	1,5	0,008	0,002	0,6	75,2	62,4	0,956	3,6	1,4542	48,4	48,5	44,3	45,2	41,6	54,9
20	0,04	1,7	0,068	0,055	0,7	72,6	61,6	0,952	1,4	1,4552	45,0	45,7	42,8	45,6	78,2	29,0
21	0,05	0,8	0,015	0,002	2,4	75,4	61,6	0,925	1,0	1,4545	40,0	41,4	55,0	54,1	52,8	25,5
22	0,04	1,5	0,008	0,002	1,7	73,9	62,0	0,925	1,0	1,4545	58,2	51,2	50,5	51,5	55,0	28,2
23	0,10	1,0	0,045	0,012	1,1	74,9	61,8	0,955	2,8	1,4545	46,4	46,0	41,5	42,0	57,8	28,6
24	0,09	0,5	0,056	0,018	1,1	74,0	61,4	0,928	2,0	1,4552	41,0	40,4	53,1	54,4	55,8	50,2
25	0,14	0,7	0,014	0,007	2,5	75,5	62,0	0,950	2,6	1,4559	44,5	45,7	28,6	50,4	56,4	22,2
26	0,04	1,6	0,027	0,010	0,8	73,4	62,4	0,955	1,0	1,4545	46,5	46,5	45,5	44,1	40,5	52,2
27	0,02	1,2	0,015	0,002	0,7	74,5	62,4	0,954	1,6	1,4552	47,2	47,0	44,0	44,7	40,8	29,2
28	0,08	1,9	0,015	0,005	0,5	75,4	61,2	0,925	1,0	1,4545	40,0	40,0	51,6	52,2	55,4	29,5
29	0,07	1,7	0,018	0,005	1,4	73,6	61,8	0,925	1,8	1,4552	42,0	42,5	28,4	29,0	56,2	26,6
30	0,06	1,0	0,052	0,011	1,2	74,6	61,0	0,950	1,6	1,4562	44,6	45,8	58,6	59,5	57,2	21,8
M.	0,075	1,51	0,018	0,005	1,16	73,54	61,80	0,928	1,34	1,4547	42,86	42,45	55,77	56,75	57,17	28,92
σ	0,04	0,47	0,016	0,006	0,51	0,98	0,60	0,004	0,69	0,00048	4,67	4,67	4,67	4,67	1,97	2,96
gn	0,005	0,08	0,009	0,001	0,09	0,18	0,11	0,0007	0,11	0,00009	0,16	0,16	0,16	0,16	0,56	0,55

Quadro B (continuação)

Banhas n.º	Grau de acidez	Índice de saponificação (Koettstorfer)	Índice de Reichert	Índice de Polenske	Índice de Iodo	Índice de sulfocamogênio	Insaponificável	Índice de todos ácidos gordos	Em 100 de ácidos gordos			Índice de ester	Olicerina %	Ácidos gordos %			
									Ácidos saturados	Ácido oleico	Ácido linoléico			Total	Ácidos saturados	Ácido oleico	Ácido linoléico
1	1,2	195	0,7	1,3	65	52	0,1	65	39,78	47,64	12,66	184,95	10,66	89,24	35,50	42,51	11,29
2	1,6	195	0,8	1,6	70	58	0,2	72	32,85	55,45	13,85	184,91	10,66	89,14	29,26	47,64	12,54
3	1,4	196	0,7	1,5	65	55	0,2	65	38,62	49,96	11,54	195,90	10,71	89,08	34,40	44,50	10,28
4	4,4	196	0,7	2,5	61	51	0,1	63	40,94	47,64	11,54	195,75	10,71	89,19	36,51	42,49	10,29
5	1,2	197	0,9	2,2	60	52	0,1	65	39,79	51,12	9,25	196,93	10,77	89,15	35,46	45,56	8,25
6	1,7	198	0,7	1,4	65	56	0,2	66	35,16	54,61	10,38	197,90	10,82	88,98	35,38	48,59	9,25
7	0,7	196	0,7	1,6	64	54	0,2	66	37,47	51,12	11,54	195,61	10,70	89,10	33,53	45,55	10,28
8	0,8	194	0,8	1,5	66	54	0,1	68	35,99	55,77	10,38	193,95	10,61	89,24	30,35	49,80	9,27
9	0,9	192	0,8	1,2	65	57	0,2	65	37,47	52,29	10,38	191,95	10,50	89,50	35,46	46,69	9,27
10	0,9	195	0,6	1,5	63	50	0,1	64	42,10	42,99	15,00	192,95	10,55	89,35	37,61	38,41	15,40
11	1,5	195	0,6	1,2	66	55	0,1	68	36,31	51,12	12,69	194,27	10,65	89,27	32,41	45,63	9,27
12	0,7	198	0,8	1,6	63	54	0,5	65	37,47	52,29	10,38	198,90	10,88	88,82	35,28	46,44	9,27
13	1,1	194	0,8	1,4	61	52	0,1	62	39,78	49,96	10,38	193,94	10,61	89,29	35,51	44,61	9,27
14	2,8	195	0,8	1,5	65	52	0,1	65	39,79	47,64	12,69	194,84	10,82	89,08	35,44	42,44	11,50
15	1,4	195	0,7	1,8	64	55	0,1	66	36,31	55,45	10,38	194,92	10,66	89,24	32,40	47,70	9,26
16	0,8	195	0,7	1,4	64	55	0,1	67	36,31	55,45	10,38	194,96	10,66	89,24	32,40	47,70	9,26
17	0,8	199	0,6	1,2	66	52	0,2	68	39,78	44,16	16,15	198,95	10,88	88,92	35,37	38,27	14,56
18	0,5	197	0,8	1,8	59	52	0,5	62	42,10	47,64	10,38	193,97	10,77	88,93	37,44	42,56	9,25
19	5,4	197	1,4	1,6	55	44	0,2	54	49,05	40,67	10,38	195,67	10,76	89,08	45,69	36,25	9,25
20	3,8	200	1,2	2,6	70	52	0,1	71	39,78	59,50	20,77	199,78	10,95	88,97	35,39	35,14	18,48
21	2,5	198	1,0	1,2	67	54	0,1	69	37,47	47,64	15,02	197,86	10,82	89,08	35,35	42,44	15,58
22	2,8	195	0,9	1,0	66	56	0,2	68	35,16	55,45	11,54	194,84	10,66	89,14	31,54	47,64	10,29
23	1,0	196	0,8	2,0	63	53	0,1	66	38,63	47,64	13,84	195,94	10,72	89,18	34,45	42,48	12,54
24	1,7	198	0,7	1,4	72	58	0,1	75	42,10	41,83	16,15	197,90	10,82	89,08	29,25	45,57	14,59
25	7,0	199	1,5	2,4	64	50	0,1	65	42,10	41,83	16,15	198,61	10,86	89,04	37,48	37,24	14,58
26	0,6	195	0,6	1,5	55	48	0,1	56	44,42	47,64	8,07	192,96	10,55	89,55	39,69	42,57	7,21
27	0,9	194	0,8	2,0	63	50	0,1	66	42,00	42,99	15,00	195,95	10,61	89,29	37,50	38,38	15,59
28	2,4	195	1,1	1,5	66	56	0,1	68	35,16	55,45	11,54	194,87	10,66	89,24	31,38	47,70	10,30
29	2,4	195	0,8	1,4	64	56	0,2	66	35,38	55,77	9,25	192,86	10,55	89,25	31,58	49,77	8,24
30	2,6	197	1,1	1,7	69	55	0,1	71	36,31	47,64	16,15	196,86	10,77	89,15	32,56	42,46	14,59
M.	1,957	195,85	0,84	1,61	65,95	53,13	0,145	65,83	38,47	49,18	12,45	196,86	10,66	89,15	32,56	42,46	14,59
σ	1,557	2,00	0,22	0,40	5,98	2,44	0,061	4,15	1,49	1,41	2,82	196,86	10,66	89,15	32,56	42,46	14,59
σn	0,280	0,36	0,08	0,07	0,75	0,44	0,001	0,75	0,27	0,26	0,51	196,86	10,66	89,15	32,56	42,46	14,59

Quadro C
Análise de variância (Ponto de fusão)

	G. l.	Somadas dos quadrados	Variância	Z	
				Calculado	Tabelar 1%
Entre os métodos	3	1244,16	414,720	1,4715	0,6651
Erro	116	2535,28	21,838		
Total	119	3777,44			

$$\sigma_D = \sqrt{2 \times \frac{21,838}{30}} = 1,2$$

$$t = 2,57582 \quad (P = 1 \%)$$

$$\sigma_D \times t = 3,090984$$

1950 Métodos de Wizöff
 1927
 1.º valor Método da Mieller
 2.º valor

Os quadrados a branco indicam que os dois métodos em comparação não são significativamente diferentes.

Os quadrados a preto indicam o inverso.

Quadro D

	N.º		Método de Wijs		Método de Hanus	
			Índices observados		Índices observados	
			1.º	2.º	1.º	2.º
Banhas.	19	Banha	53,4	53,3	51,8	51,6
		Ácidos gordos	54,1	53,7	53,2	53,1
	24	Banha	72,1	72,1	73,0	73,0
		Ácidos gordos	75,5	74,7	76,0	75,9

	G. l.	Soma dos quadrados	Variância	Z	
				Calculado	Tabelar 1%
Entre os métodos	1	0,11	0,055	0,346	1,2106
Entre as gorduras	3	1785,79			
Interacção	3	4,72			
Erro	8	0,44			
Total	15	1791,06			

Quadro E

	Substâncias não gordas %				Ind. de todos ácidos gordos sólidos	Cifra diferencial de Bömer	Método de Kling	Peso específico a 20°	Cor	Índice de refração a 50°	Ponto de fusão	Titer test	Acidez	Índice de saponificação	Índice de Reichert	Índice de Polenske	Índice de Iodo	Índice de sulfocianogênio	Insaponificável	Índice de ácidos gordos
	Pêda de pêso a 105°	Subst. insolúveis no clorofórmio	Resíduo de incineração	Ci nas cinzas																
Costa Netto	0,02 0,18	0,5 2,0	0,002 0,068	0,001 0,033	0,6 2,5	71,4 75,2	61,0 62,8	0,922 0,956	1,0 5,6	1,4558 1,4562	55,1 48,4	52,8 41,6	0,5 7,0	192 200	0,4 1,5	0,8 2,6	55 72	44 58	0,02 0,5	54 75
Bömer.....	>0,5					<71,0		a 15° 0,951 0,958		a 40° 1,4585 1,4606	54,0 48,0	54,0 42,0	>1,5	195 200	0,5 1,1		46 77		0,1 0,28	
Bolton								a 40° 1,4586 1,4607		a 40° 1,4586 1,4607	55,0 46,0			195 199			57 68		0,2 0,4	
Casares Gil								a 40° 1,4580 1,4607		a 40° 1,4580 1,4607	54,0 48,0		>5,0	195 200	0,5 1,1		48 66		0,18 0,19	
Dennstedt e Voigtländer, banhas americanas.								a 40° 1,4595 1,4613		a 40° 1,4595 1,4613	40,0 48,5						55 68,4			
Farnsteiner, banhas japonesas e chinesas								a 40° 1,4595 1,4642		a 40° 1,4595 1,4642							58 101,7			
Felix Kassler, banhas alemãs (prov. da Austria).	0,5	0,5						a 15° 0,951 0,958		a 40° 1,4555 1,4607	56,0 48,0	54,0 42,0		195 200	0,5 0,9		49 64			
Kling							61,0 62,0	a 15° 0,951 0,958		a 40° 1,4552 1,4620	55,0 48,0	56,0		195 197			47 64			
Kron, banhas húngaras	0,07 0,12					74,2 78,6		a 40° 1,4509 1,4602		a 40° 1,4509 1,4602			0,67 0,94	195 199			55 69			
Woodman, banhas americanas								a 15° 0,954 0,958		a 60° 1,450 1,454	56,0 45,0	55,0 58,0		195 200	0,2 0,6		50 65			65 66

SEGUNDA PARTE

Colheita da Amostra

As indicações expendidas a seguir fornecem directrizes gerais para a colheita das amostras de banha de porco, tendo em consideração as dificuldades mais frequentes, que podem surgir. Esta operação exige pessoal experiente, que possa decidir em presença de circunstâncias imprevistas.

Colhem-se em primeiro lugar amostras parcelares, do conjunto das quais se retira em seguida a amostra definitiva. Os utensílios empregados devem encontrar-se limpos e sêcos.

A banha pode encontrar-se no estado pastoso, o que constitui o caso corrente, ou apresentar-se fluida, que é o caso quando se colhem amostras durante ou logo após a sua extracção.

No primeiro caso (estado pastoso), temos a considerar as seguintes modalidades :

a) A banha encontra-se em recipientes de capacidade superior a 5 toneladas.

Tiram-se de cada recipiente 4 amostras parcelares :

1.º Da camada superior (a cerca de 10 % da altura total abaixo da superfície livre).

2.º Da camada média (a cerca de 5 % da altura total abaixo da superfície livre).

3.º Da camada inferior (a cerca de 90 % da altura total abaixo da superfície livre).

4.º Da camada junto ao fundo.

b) A banha encontra-se em recipientes de capacidade inferior a 5 toneladas e superior a 20 quilogramas.

Se a substância apresenta aspecto unificado (para o conjunto dos recipientes), tomam-se ao acaso, ¹ 4 recipientes e colhe-se de cada, uma amostra parcelar após remeximento cuidadoso. Não apresentando a banha um aspecto unificado, constituem-se com os recipientes, lotes de aspecto unificado e trata-se cada lote como anteriormente.

¹ Se os recipientes forem em numero inferior a 4, colhe-se de cada, uma amostra parcelar.

- 7 c) A banha encontra-se em recipientes de capacidade inferior a 20 quilogramas.

Constituem-se lotes com os recipientes, cujo conteúdo apresente o mesmo aspecto, ou, no caso da sua abertura acarretar prejuízo ou inutilização (latas soldadas), constituem-se lotes com os recipientes que apresentem idênticas indicações externas e estado de conservação. Em ambos os casos, se o número de recipientes em cada lote, for inferior a 50, toma-se ao acaso um dos recipientes, e após remeximento cuidadoso, colhe-se d'ele uma amostra, neste caso definitiva. Se o número de recipientes for de 50 a 100, tomam-se ao acaso, dois recipientes, e após remeximento cuidadoso, colhe-se de cada, uma amostra parcelar. Se o número de recipientes fôr de 100 a 150 tomam-se três recipientes; se fôr superior a 150 tomam-se 4 recipientes.

- 8 O remeximento referido nos casos *b* e *c* executa-se no intuito de homogeneizar o conteúdo o melhor possível, utilizando uma pá, colher, espátula, ou qualquer outro utensílio (evitando os de metal).

- 9 As amostras parcelares misturam-se o melhor possível, de forma a constituir uma amostra definitiva. Utilisa-se uma colher ou espátula que não seja de metal. No caso *a* os grupos de 4 amostras parcelares colhidas em cada recipiente constituirão uma amostra definitiva. No caso *b* as 4 amostras parcelares constituirão uma amostra definitiva. No caso *c* para cada lote, constituir-se-á uma amostra definitiva com as amostras parcelares colhidas.

- 10 Para a colheita das amostras parcelares, em que não possam ser empregadas espátulas ou colheres (casos *a* e *b*), usam-se instrumentos

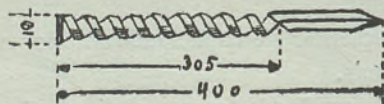


Fig. 1

apropriados, como a sonda em espiral (fig. 1), a sonda em forma de meio cano, ou a sonda em forma de cano (fig. 2). O emprego de qualquer destes instrumentos é de molde a não necessitar qualquer indicação.

- 11 No caso da colheita da amostra dever ser executada na banha fluida, duas modalidades se podem dar :

a) A colheita da amostra efectua-se durante o escorrer da gordura.

- 12 Neste caso, retiram-se do caudal, por meio duma concha, durante todo o escorrimento e por espaços igualmente intervalados, quantida-

des equivalentes de gordura, que se reúnem e misturam de forma a poder extrair-se uma amostra definitiva.

b) A colheita da amostra efectua-se no líquido em repouso. 13

Nêste caso, atenda-se ao que se diz no § 5 e no § 6 no que

diz respeito ao número de amostras parcelares e forma de as colher. Como utensílio de colheita pode empregar-se a sonda aberta (fig. 3) ou caso necessário, um aparelho de submersão (fig. 4).

A sonda aberta consiste num tubo de vidro, ou ferro zincado (nunca cobre ou latão), com cêrca de 32 mm. de diâmetro interno, afunilando nas extremidades até 10 mm. Junto

à abertura inferior, para evitar danificações, estão fixos 3 apoios que sobressaiem cêrca de 3 mm. Junto à abertura superior estão fixos 2 anéis, para facilidade de manejo. Para a colheita das amostras parcelares, introduz-se o aparelho na banha fluida até à altura necessária, com a abertura superior fechada pelo polegar ou rôlha; destapa-se para entrada da gordura, torna-se a tapar, e retira-se o aparelho. Ao retirar a amostra do fundo, os apoios do aparelho devem ficar assentes.

O aparelho de submersão consiste num 15

recipiente cilíndrico (nunca de cobre ou latão) com capacidade de cêrca de 1 litro, cujo fun-

do e tampa móveis se abrem devido à contra-pressão da gordura.

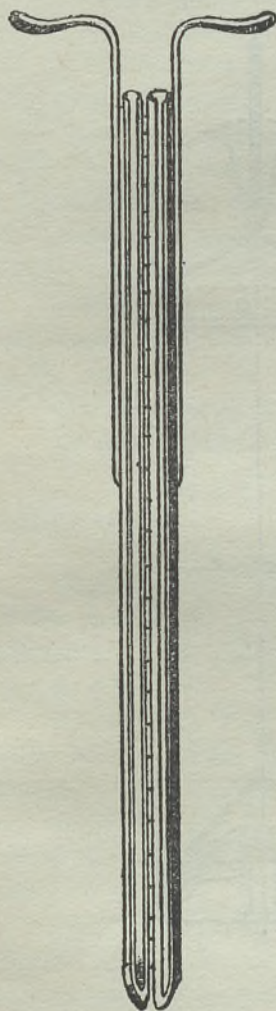


Fig. 2

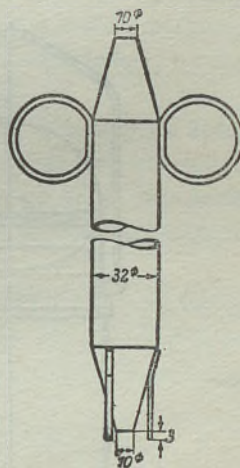


Fig. 3

14

- Levado o aparelho à profundidade desejada, esperam-se 5 segundos, e retira-se. Nesta ocasião o fundo e a tampa fecham devido à pressão.
- 16 Em qualquer caso (gordura pastosa ou fluida), cada amostra parcelar deverá ser constituída por um volume de banha, tal que a amos-

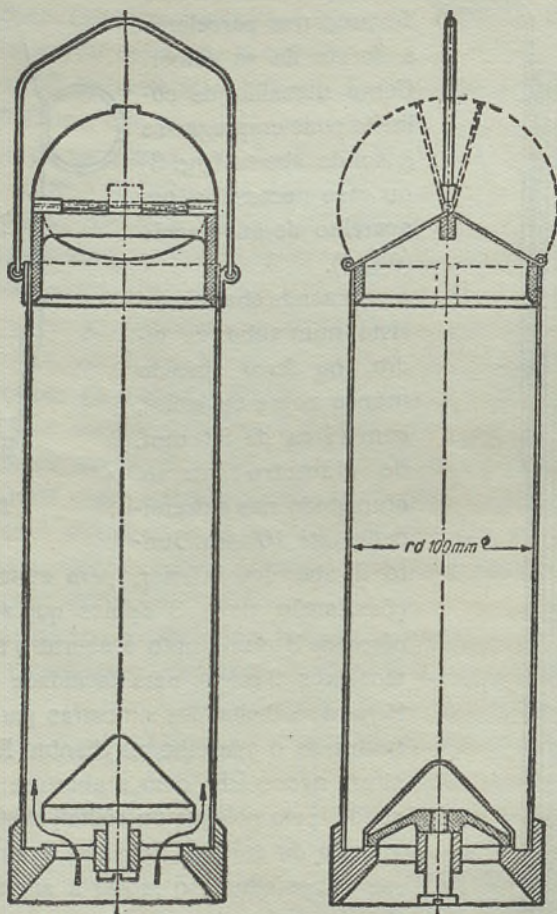


Fig. 4

tra definitiva não venha a possuir menos de 1 quilograma. Observe-se que em matéria de fiscalização, as amostras definitivas deverão ser colhidas em triplicado.

Análise prévia, e determinações da água, substâncias insolúveis nos solventes da gordura, e residuo de incineração.

A análise prévia e as determinações da água e substâncias acima referidas, que naturalmente se encontram na banha de porco, executam-se na amostra definitiva (§ 9), homogeneizada o melhor possível. 17

A homogeneização efectua-se misturando numa cápsula, o conteúdo total da amostra, sem qualquer aquecimento. 18

Observa-se porém, antes da homogeneização, se a amostra apresenta em toda a sua massa, a mesma côr. A superfície livre um pouco mais escura é em geral significado de exposição ao ar. A existência de nódos mais escuras pode ser proveniente de microorganismos, o que se deve observar ao microscópio. 19

Convém efectuar as pesagens para os doseamentos da água, substâncias insolúveis nos solventes da gordura, e residuo de incineração, no mesmo dia de trabalho e logo após a abertura e homogeneização da amostra (§ 16). 20

Os doseamentos devem efectuar-se em duplicado. 21

Análise prévia

Observa-se em primeiro lugar, se a banha apresenta qualquer cheiro picante, pungente, a ranço, a môfo, a cebo, a óleo, a peixe, a salmoura, ou de qualquer modo estranho. Sôbre a apreciação da côr veja-se o § 158. 22

Em segundo lugar verifica-se pela prova, se a banha apresenta sabor normal, ou em consequência de alterações, ácido, a ranço, a sal, amargo, ou de qualquer modo estranho. A prova deve ser realisada em objecto que não forneça ao paladar qualquer sabor acessório. Recomendam-se colheres de vidro, porcelana, osso, corno, e nunca de metal ou madeira. 23

Como a banha de porco se destina à cozinha, deve verificar-se, levando à ebulição em água, à estufa a 105°, e a fogo directo em cápsula de porcelana, se não se evidencia (tenha-se em consideração o § 22 e § 23) cheiro ou sabor anormais, bem como qualquer fenómeno que a torne imprópria para os fins a que se applica. 24

Dada a impossibilidade de comprovação da rancidez, devido à 25

falta de segurança das reacções que a esse fim se destinam, torna-se decisiva para a sua apreciação a investigação do cheiro e do sabor. ⁴

Determinação da água e substâncias insolúveis nos solventes da gordura

ÁGUA :

26 *Determinação preliminar segundo Polenske* : Num tubo de ensaio com 9 cm. de comprimento e 18 c.c. de capacidade, introduzem-se cerca de 10 gr. de banha. Adapta-se ao tubo uma rolha com dois orifícios, um dos quais atravessado por um termómetro graduado em 0,5°. O depósito de mercúrio deve ficar a meia altura da coluna de banha.

27 Aquece-se o tubo moderadamente até 95°, e agita-se durante 2 minutos. Se a banha apresenta a 95° uma turvação evidente, contém mais de 0,45 % de água ou então outras matérias insolúveis na gordura, tais como resíduos dos tecidos não adiposos ou matérias estranhas. ³ Se a banha não apresenta a 95°, qualquer turvação, deixa-se arrefecer e observa-se a que temperatura turva. Indicamos a seguir, em função da temperatura observada, a percentagem de água contida na banha.

Temperatura de turvação ...	40,5°	53,0°	64,5°	72,5°	85,0°	90,8°	95,5°
Água %/o	0,15	0,2	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45

28 Pelo aquecimento até 95° e subsequente arrefecimento deve confirmar-se 2 a 3 vezes a temperatura de turvação.

29 *Determinação pela perda de peso a 105°* : Em cápsula de níquel, com uma pequena vareta e cerca de 20 gr. de pedra-pomes finamente fragmentada, calcinada e seca, pesam-se com exactidão, cerca de 12 gr. de gordura. Coloca-se numa estufa de Soxhlet, mantida já a 105°, retira-se passados 10 minutos, deixa-se esfriar num exsiccador

¹ Utilisa-se a expressão *rancides* para significar deterioração e decomposição, fenómenos cujo quimismo não está completamente esclarecido. Nenhuma conclusão indubitável, que saibamos, se pode colher ainda do estudo das várias reacções coradas para a verificação da rancidez, de forma a poder incluir-se qualquer delas em Métodos Oficiais.

² A gordura deve neste caso, ser considerada imprópria para consumo.

e pesa-se. Procede-se sucessivamente, de igual modo, até obtenção dum pêso igual ou maior que o imediatamente anterior.

Sendo :

30

- p. pêso da cápsula + vareta + pedra pomes
 P pêso da cápsula + vareta + pedra pomes + gordura
 P' o menor pêso da cápsula + vareta + pedra pomes
 + gordura após as sucessivas secagens,

a perda de pêso em 100 gr. de banha será :

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

Determinação directa da água : A determinação da água pode 31
 realizar-se também, pelo conhecido processo de destilação (aparelho de Bidwell e Sterling) usando como veículo o xilol. A diminuta percentagem de água na banha de porco, obriga à pesagem de quantidades relativamente importantes de substância (100 a 200 gr.), ou ao emprego de aparelho graduado em 0,01 c.c.

SUBSTÂNCIAS INSOLUVEIS NOS SOLVENTES DA GORDURA :

Na determinação preliminar da água segundo Polenske (§ 26), 32
 referimo-nos já à observação da existência de matérias insolúveis na gordura tais como resíduos de tecidos não adiposos, terra, etc.

Determinação (resíduo insolúvel no clorofórmio) : Lava-se com 33
 clorofórmio um papel de filtro, seca-se a 105° num frasco de taras, pesa-se, e numa estufa a 105°, filtram-se por êle, cêrca de 10 gr. de banha rigorosamente pesados. Lava-se repetidas vezes com clorofórmio, torna-se a introduzir no frasco de taras, seca-se a 105°, e pesa-se novamente.

Sendo :

34

- P pêso da banha
 p primeiro pêso do frasco de taras + filtro
 p', segundo pêso do frasco de taras + filtro

o resíduo insolúvel no clorofórmio % será :

$$\text{Resíd. Insol. Clorof. \%} = \frac{100 (p' - p)}{P}$$

35 *Determinação segundo a « Wisöff » (resíduo insolúvel no éter):*

Num cadinho de Gooch (fundo perfurado) atapetado com um círculo de papel de filtro, sôbre o qual se coloca uma camada de pedra-pomes finamente fragmentada, pesam-se com rigor, cêrca de 5 gr. de banha. Coloca-se o cadinho dentro dum funil sôbre um balão tarado dum extractor de Soxhlet, contendo alguns fragmentos de pedra-pômes, e introduz-se tudo numa estufa a 105°, durante 2 horas. Coloca-se no cadinho um tampão de algodão, desengordurado, sêco a 105°, e pesado num frasco de taras.

36 Introduz-se o cadinho na alonga do extractor a que corresponde o balão acima citado, e extrai-se a gordura restante com éter. Seca-se o cadinho com o tampão durante meia hora a 105° e pesa-se.

37 Sendo :

- p..... pêso do frasco de taras
 p'..... pêso do frasco de taras + tampão
 P..... pêso do cadinho + papel de filtro + pedra pomes
 P'..... pêso do cadinho + papel de filtro + pedra pomes +
 banha
 P''..... pêso do cadinho + papel de filtro + pedra pomes +
 resíduo insolúvel no éter + tampão,

o resíduo insolúvel no éter será % :

$$\text{Resid. Insol. Éter. \%} = \frac{100 \{ P'' - [P + (p' - p)] \}}{P' - P}$$

38 Em seguida pode se distilar o éter do balão, secar a 105°, e pesar.

39 Sendo :

- a..... pêso do balão do extractor
 b..... pêso do balão do extractor + gordura

a percentagem de gordura (substâncias soluveis no éter) é :

$$\text{Gordura \%} = \frac{100 (b - a)}{P' - P}$$

Somando a percentagem do resíduo insolúvel no éter com a percentagem de gordura (substâncias soluveis no éter) podemos calcular indirectamente a percentagem de água, efectuando a diferença para 100. Comparando o número calculado com a diferença de peso %, a 105°, (§ 29), podem-se contrastar as determinações realizadas. 40

Resíduo de incineração

Cinzas : Numa cápsula de platina tarada, aquecem-se com toda a precaução sobre chama branda, cêrca de 50 gr. de banha rigorosamente pesados. Sobre a cápsula pode-se inverter um funil, destinado a reter possíveis projecções. Após completa carbonisação, incinera-se na mufla pela forma habitual, ao rubro sombrio, levando-se fôr necessário, e pesa-se. 41

Sendo : 42

p..... pêso da cápsula
 p'..... pêso da cápsula + banha
 p''..... pêso da cápsula + cinzas

o resíduo de incineração será % :

$$\text{Cinzas \%} = \frac{100 (p'' - p)}{p' - p}$$

Investigação e determinação de substâncias conservantes

As investigações e determinações das substâncias conservantes realizam-se na gordura homogeneizada como se indica no § 18. 43

Cloreto de sódio

A substância mais vulgarmente adicionada à banha, com o fim de a conservar, é o sal das cozinhas, que se calcula a partir da deter- 44

minação do Cl nas cinzas (§ 41). Caso necessário pode determinar-se o sódio nas cinzas seguindo a marcha vulgar de análise. A determinação do Cl realiza-se pelo conhecido método de Mohr, tratando as cinzas com um volume de água destilada em ebulição, inferior a 50 c. c. Se se revela pela prova (§ 23) e se confirma pela alta percentagem de cinzas uma grande existência de cloreto de sódio, podem tratar-se as cinzas com um volume de água quente superior a 50 c. c. e determinar o Cl numa parte alíquota.

Ácido bórico e boratos

DETERMINAÇÃO QUALITATIVA :

- 45 *Prova do papel amarelo de cúrcuma* : Num balão de Erlenmeyer, agitam-se fortemente, durante meio minuto, 50 gr. de gordura fundida, com 30 c. c. de água (destilada), a 50°, e 0,2 c. c. de ácido clorídrico p. a. a 25 %. Aquece-se o balão sobre banho-maria, até à separação das duas camadas (aquosa e de gordura). Filtra-se a camada aquosa e alcalinisa-se fracamente, com sódia N/10 usando como indicador a fenolftaleína.
- 46 Tomam-se 5 c. c. do filtrado, acidulam-se com 0,5 c. c. de ácido clorídrico p. a. a 25 %, filtram-se, e humedece-se, até meio, uma tira de papel amarelo de cúrcuma, a qual se seca em seguida, entre 60° a 70° sobre um vidro de relógio.
- 47 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 a tira de papel com uma vareta préviamente mergulhada numa solução a 2 % de carbonato de sódio anidro p. a. Uma nódoa vermelho-acastanhada ou vermelho-violeta, tal como se forma sobre uma tira de papel amarelo de cúrcuma testemunha (não mergulhada no filtrado), indica ainda a ausência do ácido bórico. Uma nódoa azul prova pelo contrário, a presença de ácido bórico.
- 48 No caso de colorações azul-violetas, ou de qualquer outra forma duvidosas, decidirá o ensaio pirogástico.
- 49 *Ensaio pirogástico* : Numa cápsula de porcelana ou quartzo, evaporam-se à secura, 5 c. c. do filtrado alcalino (§ 45.). Após carbonisação (à chama fraca), incinera-se, e leviga-se tendo o cuidado

de não ultrapassar 120° quando se levam à secura os líquidos de levigação.

A cinza tritura-se numa mistura de 5 c. c. de álcool metílico p.a. (metanol) e 0,5 c. c. de ácido sulfúrico concentrado p.a. Transfere-se para um balão de Erlenmeyer de 100 c. c. de capacidade, lavando com 5 c. c. de álcool metílico. Rolha-se o balão, agita-se repetidas vezes durante meia hora, e distila-se por completo o álcool metílico para outro balão de 6 cm. de altura e 40 c. c. de capacidade. Em seguida tapa-se este balão com uma rôlha atravessada por dois tubos de vidro, um dos quais desce até ao fundo e o outro apenas até ao nível do gargalo. Este último tubo possui na extremidade superior (externa ao 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 ponta de platina). A corrente deve ser regulada de forma que a chama possua 2 cm. a 3 cm. de comprimento.

Na presença do ácido bórico a chama toma a coloração verde.¹

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA :

Numa cápsula de platina, sobre banho-maria, fundem-se remexendo (para isentar de água), cêrca de 25 gr. de gordura rigorosamente pesados, após adição de 1 gr. de carbonato de sódio anidro p. a. . Deixa-se arrefecer, juntam-se cêrca de 50 c. c. de tricloreto de etileno p. a., filtra-se por filtro de pêso de cinzas conhecido, e lava-se o resíduo, uma só vez, com a menor quantidade possível do mesmo dissolvente. Lança-se o filtro na cápsula, carboniza-se, incinera-se e leviga-se as vezes necessárias, com a menor quantidade possível de água quente, usando filtro de pêso de cinzas conhecido.

Dissolvem-se as cinzas em cêrca de 2,5 c. c. de ácido clorídrico p. a. a 25 % ; reúnem-se as águas de levigação e fervem-se para libertar o anidrido carbónico. A esta solução, que não deve exceder o volume de 25 c. c., adicionam-se 25 c. c. duma solução a 4 % de

¹ O ensaio pode realizar-se mais simplesmente, adicionando às cinzas, e misturando, uma gota de ácido sulfúrico concentrado p. a. e um pouco de álcool puro. No caso de existir ácido bórico, e se o ácido sulfúrico o libertar, a chama do álcool toma uma coloração verde.

citrato de sódio p. a. (trissódico) e uma gota de fenolftaleína a 1 %. Adiciona-se soda N e finalmente N/10 até que a solução fique com a coloração vermelha nítida.

- 55 Juntam-se 6 gr. de manite p. a. e titula-se novamente a solução, que por êste motivo descorou, com soda N/10 até readquirir a côr vermelha pelo menos durante 2 minutos. Deixa-se repousar 10 a 20 minutos, e titula-se novamente até à côr vermelha, caso se verifique entretanto novo descoramento.
- 56 Em qualquer das titulações a temperatura da solução não deve ultrapassar 20°.
- 57 Deve realizar-se um ensaio em branco com uma solução sem gordura.
- 58 Sendo:
- a ... número de c. c. de soda N/10 gastos após a adição de manite
- e ... pêso da gordura (cêrca de 25 gr.)
- a percentagem em ácido bórico será:

$$\text{Ácido bórico} = \frac{0,62 a}{e}$$

Aldeído fórmico e substâncias que o originam

DETERMINAÇÃO QUALITATIVA:

- 59 Aquecem-se num balão, 50 gr. de gordura com 2 a 3 gr. de ácido tartárico p. a. e 50 c. c. de água distilada. Após a fusão da banha, submete-se a mistura a uma distilação em corrente de vapor e recolhem-se 50 c. c. de distilado.
- 60 Num tubo de ensaio amplo, introduzem-se 5 c. c. do distilado após agitação e filtração. Leva-se à ebulição durante 1 minuto, com 2 c. c. de leite fresco e garantido ¹, e 7 c. c. duma solução de ácido clorídrico p. a. a 25 %, contendo por 100 c. c. 0,2 c. c. duma solução de cloreto férrico a 10 %.
- 61 Se não se verifica uma coloração violeta, está provada a ausência de aldeído fórmico.

¹ Deve realizar-se um ensaio testemunha juntando aldeído fórmico p. a.

No caso de se apresentar a coloração violeta adiciona-se amônia, em excesso, ao resto do destilado, e evapora-se à secura juntando amônia repetidas vezes, de forma a manter o líquido alcalino ¹. Dissolve-se o resíduo em 0,2 c. c. de água, e uma gota desta solução mistura-se sobre uma lâmina, com uma gota de solução saturada de cloreto mercúrico p. a.. Se nesta ocasião, ou passado algum tempo, tem lugar a formação dum precipitado regular e cristalino (ao microscópio, estrêlas de 3 ou mais raios e depois octaedros) está comprovada a presença de aldeído fórmico. 62

Ácido fórmico e formiatos

DETERMINAÇÃO QUALITATIVA :

O resto do destilado utilizado para a determinação do aldeído fórmico (§ 59) leva-se à secura, sobre banho-maria, com 10 c. c. de soda N. O resíduo dissolve-se em 10 c. c. de água destilada e 5 c. c. de ácido clorídrico p. a. a 20 % ; e transfere-se para um pequeno balão coberto por vidro de relógio. Adicionam-se 0,5 gr. de magnésio p. a. (em limalha), aquecendo previamente a 130^o, durante uma hora, caso a determinação do aldeído fórmico tenha sido positiva. Deixa-se em repouso durante 2 horas, decantam-se 5 c. c. da solução para um tubo de ensaio amplo, e pratica-se como se descreve no § 60 para o aldeído fórmico. 63

Se o líquido, ou pelo menos a albumina coagulada pela fervura, apresenta uma côr nitidamente violeta, fica provada a existência do ácido fórmico. 64

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA :

Tendo em consideração a fig. 5, misturam-se no balão A. 50 gr. de gordura ($\pm 0,1$ gr.) com 2 a 3 gr. de ácido tartárico p. a.. O tubo *a* conduz uma corrente de vapor. O balão B, que possui dimensões iguais às do A, contém 3 gr. de carbonato de cálcio p. a. e 100 c. c. de água destilada. O tubo *b* deve ser fechado na sua extremidade inferior, e possuir um pouco acima desta, 4 pequenos tubos horizontais 65

¹ Na presença de grandes quantidades de aldeído fórmico verifica-se mediatamente, no resíduo, a existência de cristais de hexametenetetramina.

de saída, um pouco curvos e de pequeno diâmetro. Leva-se brandamente à ebulição o conteúdo do balão *B*, e introduz-se pelo tubo *a* uma corrente de vapor de água regulada de forma que os conteúdos dos balões não espumem demasiado. Simultaneamente aquece-se o balão *A* de forma que o seu conteúdo seja pouco a pouco diminuído para cerca de $\frac{1}{3}$.

- 66 Obtidos 750 c. c. de destilado num balão, interrompe-se a destilação, filtra-se o conteúdo ainda quente do balão *B*, lavando com água destilada quente, e evapora-se o filtrado à secura sobre banho-maria. Seca-se o resíduo na estufa entre 125° a 130°, dissolve-se em cerca de 100 c. c. de água destilada, e agita-se por duas vezes, num funil de decantação com éter p. a. (25 c. c. de cada vez). Separa-se a ca-

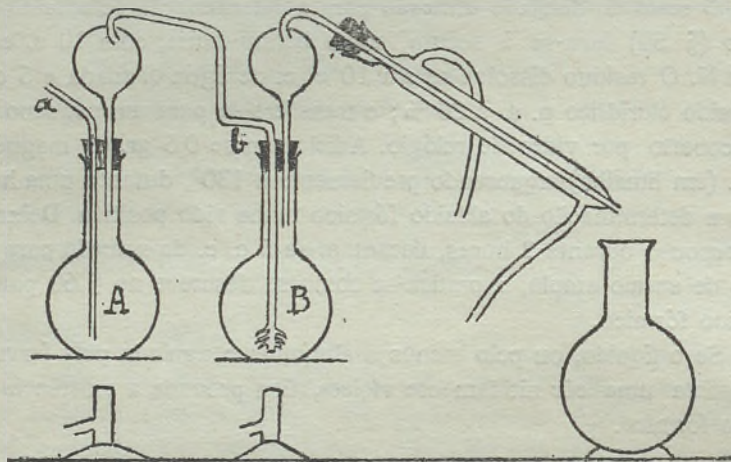


Fig. 5

mada aquosa e elimina-se-lhe o éter, que ainda possa conter, sobre banho-maria; passa-se a solução para um balão de Erlenmeyer, juntam-se 2 gr. de acetato de sódio cristalizado p. a., algumas gotas de ácido clorídrico p. a. até à fraca reacção ácida, e 40 c. c. duma solução a 6 0/0 de cloreto mercúrio p. a. Aquece-se a solução durante durante 2 horas, num balão coberto com um vidro de relógio, e mergulhado até ao gargalo em água ebuliente.

- 67 Filtra-se por cadinho tarado de fundo filtrante, lava-se com água

quente e finalmente com um pouco de álcool ¹. Numa estufa de água seca-se a pêso constante.

Sendo :

e..... pêso da gordura

a..... pêso de calomelanos,

68

a percentagem de ácido fórmico será :

$$\text{Ácido fórmico } \% = \frac{9,75 a}{e}$$

Ácido fluorídrico e fluoretos

DETERMINAÇÃO QUALITATIVA :

Num balão de 500 c. c. de capacidade, munido de refrigerante de refluxo e dum tubo de condução de vapor, misturam-se 30 c. c. de gordura fundida, com 30 c. c. de água, e introduz-se durante meia hora, uma corrente de vapor. Após arrefecimento, filtra-se, e ao filtrado adiciona-se leite de cal até forte reacção alcalina. Deixa-se sedimentar, filtra-se, leva-se à secura, e tritura-se o resíduo num cadinho de platina ou chumbo, com três gotas de água distilada. Junta-se 1 c. c. de ácido sulfúrico p. a., e imediatamente adapta-se ao cadinho, um pequeno balão, cujo fundo está coberto externamente, por uma camada de cêra, que apresenta nalguns pontos soluções de continuidade. Aquece-se o conjunto brandamente sôbre placa de amianto, durante cêra de uma hora, e de forma que a cêra não funda. Arrefece-se o balão por meio de água corrente, e deixa-se repousar durante um período de tempo bastante longo.

69

Verificando-se depois de retirar a camada de cêra, que o vidro foi atacado nos pontos onde existiam as soluções de continuidade, fica provada a presença do ácido fluorídrico ou fluoretos.

70

¹ Deve-se verificar se o filtrado não dá precipitado por aquecimento com 5 c. c. da solução de cloreto mercúrico.

Ácido sulfuroso, sulfitos e hiposulfitos

DETERMINAÇÃO QUALITATIVA :

- 71 *Método preliminar* : Num balão de Erlenmeyer com 100 c. c. de capacidade, introduzem-se 30 gr. de gordura e 5 c. c. de ácido fosfórico p. a. a 25 0/0, e agitam-se. Coloca-se uma rolha, a que se fixa uma tira de papel de amido iodetado ¹ de forma que a sua extremidade inferior, humedecida em água destilada, fique a cêrca de 1 cm. do centro da massa gordurosa.
- 72 Se no prazo de 10 minutos a tira de de papel não se cõra de azul, coloca-se o balão sôbre banho-maria (desapertando um pouco a rolha), e agita-se. Se após 10 minutos, não aparece a cõr azul transitória ou permanente, fecha-se o balão hermêticamente, e deixa-se arrefecer agitando repetidas vezes. Se passado 1/2 hora não se apresenta a cõr azul, pode conciderar-se a gordura isenta de ácido sulfuroso. Se a cõr azul aparece, deve comprovar-se a existência de ácido sulfuroso pelo processo seguinte :
- 73 *Método decisivo* : Num balão de distilação de 500 c. c. de capacidade, agitam-se 50 gr. de gordura fundida com 50 c. c. de água. Fecha-se o balão com uma rolha atravessada por três tubos de vidro, dois dos quais descem até ao fundo e o outro até ao nível do gargalo. Êste último tubo liga-se a uma pequena tina por meio dum refrigerante.
- 74 Introduce-se uma corrente de anidrido carbónico (isenta de compostos de enxôfre) através dum dos tubos que desce até ao fundo, e após expulsão completa do ar, lançam-se na tina 50 c. c. duma solução de iodo e iodeto de potássio (5 gr. de iodo resublimado p. a. e 7,5 gr. de iodeto de potássio p. a. em 1000 c. c. de água destilada). Em seguida levanta-se a rolha do balão, sem interromper a corrente de anidrido carbónico, e juntam-se 10 c. c. de ácido fosfórico p. a. a 25 0/0. Coloca-se de novo a rolha e introduce-se pelo outro tubo, uma corrente de vapor sem interromper a de anidrido carbónico.
- 75 Quando o volume do líquido na tina atinge 50 c. c., passa-se

¹ Solução de 0,1 gr. de iodeto de potássio p. a. em 100 c. c. de cosimento de amido a 1 0/0.

para um copo, lava-se com água destilada, e juntam-se umas gotas de ácido clorídrico p. a. Aquece-se por pouco tempo, e realiza-se a pesquisa dos sulfatos do modo habitual, com a solução de cloreto de bário p. a. a 10 %.

A formação dum precipitado branco (sulfato de bário), comprova a existência de ácido sulfuroso, sulfitos, ou hiposulfitos. 76

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA :

Realiza-se, determinando ponderalmente, pelo processo vulgar, o sulfato de bário formado (§ 75). Por cálculo, determina-se a quantidade equivalente de SO_2 . 77

Hiposulfitos

DETERMINAÇÃO QUALITATIVA :

Num balão de 500 c. c. de capacidade munido de refrigerante de refluxo, agitam-se 50 gr. de gordura com 50 c. c. de água destilada. Faz-se passar uma corrente de vapor durante meia hora, deixa-se arrefecer, filtra-se, e junta-se ao filtrado ácido clorídrico p. a.. Se neste momento tem lugar a formação dum precipitado dificilmente solúvel no éter ; filtra-se, lava-se, dissolve-se em 25 c. c. de soda cáustica p. a. a 5 %, e leva-se à ebulição com 50 c. c. de água de bromo (saturada). Acidula-se em seguida com ácido clorídrico p. a., e filtra-se 78

Na presença de hiposulfitos, dá-se a precipitação do sulfato de bário no filtrado, pela adição da solução de cloreto de bário p. a. a 10 %. 79

Ácido salicílico e seus compostos

DETERMINAÇÃO QUALITATIVA :

Num tubo de ensaio, misturam-se 4 c. c. de álcool a 20 %, com 2 a 3 gotas duma solução recente de cloreto férrico p. a. a 0,05 %. Adicionam-se 2 c. c. da gordura fundida, e agita-se enèrgicamente. 80

Na presença de ácido salicílico, a camada inferior cora-se de rôxo¹. 81

¹ Na presença de substâncias que precipitem os iões férricos, o que raramente ocorre, a reacção não se dá, embora esteja presente o ácido salicílico.



DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA :

- 82 Tratam-se 50 gr. de gordura com água distilada fracamente alcalinizada, acidula-se, e agita-se com éter para dissolver a gordura. A determinação do ácido salicílico na solução aquosa acidificada, pode realizar-se por destilação, ou pelo processo bromométrico ¹.

Ácido benzoico e benzoatosDETERMINAÇÃO QUALITATIVA : ²

- 83 Num balão fechado, fundem-se sobre banho-maria 50 gr. de gordura, e agitam-se enérgicamente, durante 1 minuto com uma solução quente, aproximadamente N/10, de bicarbonato de sódio p. a. Deixa-se sobre banho-maria, até ambas as camadas (aquosa e de gordura) se separarem ³; toma-se a camada aquosa, acidula-se fortemente com ácido sulfúrico p. a. diluído, aquece-se quasi à ebulição, deixa-se arrefecer, e filtra-se.
- 84 O filtrado deita-se num funil de decantação, adicionam-se 25 c. c. de éter, e agita-se enérgicamente. Lava-se a camada etérea, por duas vezes, com 5 c. c. de água distilada, e agita-se com 2 c. c. de soda aproximadamente N/2. Num tubo de ensaio evapora-se à secura entre 110° e 115° a camada alcalina; introduz-se 0,5 c. c. duma mistura de ácido sulfúrico concentrado p. a. e ácido nítrico fumante p. a. (2:1), e aquece-se em banho-maria em franca ebulição durante 20 minutos. Junta-se 1 c. c. de água distilada, deixa-se arrefecer, e sobressatura-se com amónia p. a. Leva-se á abulição, deixa-se arrefecer, e adiciona-se gota a gota uma solução de sulfito de sódio p. a. a 10 0/0.
- 85 Existindo ácido benzoico ou benzoatos na gordura, o líquido córra-se fortemente de vermelho.

¹ Consulte-se a literatura especial sobre o assunto como por exemplo : Dr. A. Bömer und Dr. O. Winhausen : *Organische Säuren*, in-A. Bömer, A. Jucknack und J. Tillmans : *Handbuch der Lebensmittel-Chemie* — 2. Band (2. Teil) (1935), pág. 1136.

² Esta determinação qualitativa, a avaliar pela bibliografia consultada, é a mais recomendada. Devemos acrescentar que segundo ensaios por nós realizados, ela não se mostrou eficaz.

³ Uma turvação leitosa na camada inferior, não impede o prosseguimento da determinação.

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA :

Num frasco de boca larga com rolha de esmeril e cêrca de 300 c. c. de capacidade, agitam-se 50 gr. de gordura, rigorosamente pesados, com 100 c. c. duma solução N/10 de bicarbonato de sódio p. a. Ajusta-se levemente a rolha, e aquece-se a 60° agitando repetidas vezes, até à fusão da gordura, e em seguida enérgica e continuamente durante 2 minutos. 86

Intercala-se uma folha de papel entre a rolha e o gargalo, e deixa-se arrefecer até à solidificação da camada de gordura. Perfura-se a gordura e transfere-se a camada aquosa para um recipiente sêco, filtrando-se por filtro de pregas. Num balão aferido de 100 c. c. de capacidade, introduzem-se 30 gr. de sulfato de amónio p. a. e 75 c. c. do filtrado. Agita-se enérgicamente, deixa-se repousar cêrca de meia hora, até completa dissolução do sulfato de amónio, prefaz-se o volume com água destilada, e filtra-se para um balão sêco através do filtro de pregas. Num funil de decantação com cêrca de 200 c. c. de capacidade, introduzem-se 80 c. c. do filtrado e 3 c. c. duma mistura de ácido sulfúrico p. a. diluído (1:5). Agita-se 5 vezes com uma mistura de éter e éter de petróleo (1:1) (40 c. c. de cada vez). 87

Reunem-se as camadas etéreas noutra funil de decantação com cêrca de 250 c. c. de capacidade, lavam-se três vezes com água destilada (5 c. c. de cada vez), e passa-se para um balão de boca larga, que contenha alguns fragmentos de pedra-pomes. Distila-se a maior parte do éter, expulsa-se a restante sôbre banho-maria, juntam-se 2 a 3 gotas de fenoltaleína, e adiciona-se sôda N/10 até à côr vermelha persistente. Aquece-se à ebulição, e titula-se com ácido clorídrico N/10 até à neutralidade e depois com sôda N/10 até à côr vermelha inicial. 88

Sendo : 89

- e pêso da gordura
 w..... percentagem de água na gordura (§ 29)
 a número de c. c. de sôda N/10 gasta

a percentagem de ácido benzoico será :

$$\text{Ácido benzoico } \% = 0,02034 \frac{a}{e} \left(100 + \frac{e w}{100} \right)$$

Reacções e características qualitativas

- 90 As reacções e características qualitativas determinam-se na gordura filtrada e isenta de água, e são as de maior importância para a apreciação da banha de porco.
- 91 Após a pesquisa e determinação das substâncias indicadas nos § 26 e seguintes, funde-se a banha restante da amostra, sobre banho-maria, agita-se com sulfato de sódio anidro (2 gr. por 100 gr. de banha é mais do que o suficiente), e filtra-se num funil de filtração a quente, usando filtro de pregas.
- 92 As amostras assim preparadas, devem manter-se, para melhor conservação, num ambiente seco e de temperatura inferior a 10° (frigorífico).
- 93 Das numerosas reacções de coloração indicamos apenas as consideradas como suficientemente seguras pela Wizöff, tendo nós verificado a improficiência doutras reacções não citadas. Assim, a reacção de Welman e Serger, bem como a prova de Bellier, forneceram colorações equivalentes tanto em banhas puras como em falsificadas com óleos de algodão e de amendoim.

Pesquisa de gorduras e óleos vegetais

- 94 *Prova do acetato de fitosterol (Método da digitonina):* O fitosterol, o colesterol e outros esteróis formam com a digitonina combinações de adição (digitonidos), que se conseguem separar. Os acetatos de esteróis obtidos a seguir, examinam-se de forma a permitir a verificação do acetato de fitosterol.
- 95 Num balão de 500 c. c. coberto com um vidro de relógio, saponificam-se, sobre banho-maria em franca ebulição, 200 gr. de banha, com 200 c. c. de potassa alcoolica (200 gr. de KOH p. a. em 1000 c. c. de alcool a 70 %). Após a saponificação (meia hora é em geral suficiente) libertam-se os ácidos gordos com ácido clorídrico a 20 %, como se descreve nos § 189.º e 190.º. Os ácidos gordos filtram-se a quente, usando papel de filtro espesso. Os ácidos gordos não devem ser lançados directamente sobre o papel, mas sobre uma camada de água quente, que encha o filtro até meio. Separa-se a água (num funil de decantação) e filtram-se, novamente a quente, os ácidos gordos, usando um filtro seco.

Os ácidos gordos reúnem-se num copo de 400 c.c. de capacidade e aquecem-se entre 60° a 70°, adicionando, pouco a pouco, 50 c.c. duma solução alcoólica de digitonina aproximadamente a 1 % (0,4 gr. de digitonina Merck p.a. ¹ em 50 c.c. de álcool a 96°). Prolonga-se o aquecimento a 70° durante 1 hora, para que os digitonidos cristalizem, tendo o cuidado de agitar repetidas vezes. Adicionam-se imediatamente 100 c.c. de clorofórmio p.a., e, sem demora, filtra-se a quente ou centrifuga-se. 96

Após repouso de 1 hora, lava-se o residuo com clorofórmio quente e éter, até ficar livre de ácidos gordos. O filtrado já não deve dar precipitado com a solução de digitonina. Secam-se os cristais no funil, a 100°, durante 10 minutos, tratam-se com éter numa pequena cápsula, e filtram-se de novo. 97

Fervem-se os cristais num tubo de ensaio com refrigerante de refluxo, durante 10 minutos, com 3 a 5 c.c. de anidrido acético p.a., e juntam-se-lhes quando ainda quentes, 12 a 20 c.c. de álcool a 50 %. Coloca-se o tubo em água fria, e após 15 minutos, separa-se o acetato de esterol formado, por sifonação ou filtração. Lava-se o acetato com álcool a 50 %, dissolve-se num pequeno volume de éter, e evapora-se à secura. 98

O residuo recristalisa-se três a quatro vezes em 1 c.c. de álcool de cada vez. Numa parte do residuo de cada recristalização, determina-se o ponto de fusão segundo o § 184. ² 99

Os pontos de fusão observados devem ser corrigidos da seguinte forma. 100

Sendo :

T..... ponto de fusão observado

n... .. número de graus centígrados contidos sôbre a coluna de mercúrio emergente

t..... temperatura média do ar, que cerca a coluna emergente, observada num termómetro, que se liga ao primeiro de forma que o depósito de mercúrio fique a meia altura da coluna emergente.

¹ Deve ser ensaiada em 192 gr. de banha de porco garantida, com 8 gr. de óleo de algodão.

² No copo introduz-se ácido sulfúrico em vez de água.

o ponto de fusão corrigido será:

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

101 O acetato de colestrol funde a 114,3° corrigidos, e o acetato de fitosterol a uma temperatura superior em 10°.

102 Se a última fracção de cristalisação só funde a 117,0° corrigidos, ou a temperatura superior, fica comprovada a existência de fitosterol, ou seja a presença de óleos ou gorduras vegetais.¹

103 Podem ser obtidos os esteróis por meio duma ebulição prolongada dos digitonidos em xilol e subsequente extracção pelo éter. Deixam-se depois cristalisar vagarosamente os esteróis formados, numa cápsula tapada contendo 5 c.c. de alcool absoluto. O colestrol funde entre 148,4° e 150,8° corrigidos, e o fitosterol entre 132° e 144° corrigidos.

104 Ao microscópio podem observar-se os cristais dos esteróis colocando-os directamente sôbre uma lâmi-

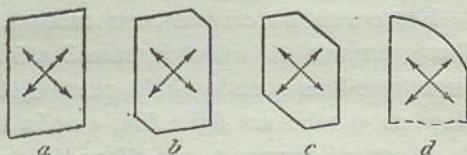


Fig. 6

na, ou dissolvendo-os numa gôta de alcool absoluto e deixando depois cristalisar. O colestrol forma cristais ortorrômnicos (fig. 6), a maior parte das vezes com a forma *a* e mais raramente com as formas *b*, *c*, ou *d*. O fitosterol cristalisa em agulhas vulgarmente ponteadas (fig. 7 *a*), ou mais raramente terminadas em bisel (fig. 7 *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, *g* ou *h*). As misturas de colestrol e fitosterol cristalisam, duma maneira geral, sob as formas do fitosterol, só podendo excepcionalmente, no caso de um grande excesso de colestrol observar-se as formas restantes da fig. 7.

105 *Pesquisa do óleo de sésamo (gergelim) Reacção de Soltzien:* Num tubo de ensaio introduzem-se volumes de banha fundida, éter de petróleo (ponto de ebulição 70° a 80°) e de reagente de Bettendorf recente, na proporção de 1:2:1 respectivamente. Agita-se e coloca-se

¹ Este exame pode falhar na presença de lanolina, gorduras assopradas, ou hidrogenadas acima de 200°.

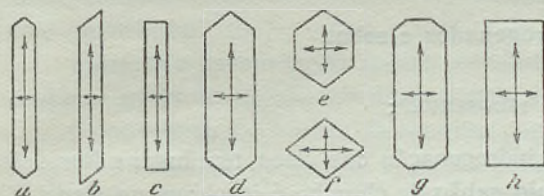
num banho a 40° até à separação completa das duas camadas (cloreto estanoso e etérea). Introduce-se o tubo imediatamente num banho de água a 80°, de forma que a camada etérea fique emergente, para evitar tanto quanto possível a sua ebulição.

Uma coloração vermelha ou vinosa da camada inferior indica a presença de óleo de gergelim ou sésamo. 106

O reagente de Bettendorf obtém-se fazendo passar, até à saturação, uma corrente de ácido clorídrico obtido da forma habitual ¹, por uma solução de 50 gr. de cloreto estanoso em 30 c. c. de ácido clorídrico p. a. 1,19. 107

A reacção é nítida, e raramente poderá suscitar dúvidas, que, no caso de surgirem, poderão ser aclaradas pela prova do acetato de fitosterol. 108

Pode também aplicar-se a reacção de Baudouin modificada por 109



Villavecchia e Fabris, que no caso de apresentar um resultado positivo ou duvidoso deve ser comprovada pela de Soltsien. A sua execução realiza-se da seguinte forma:

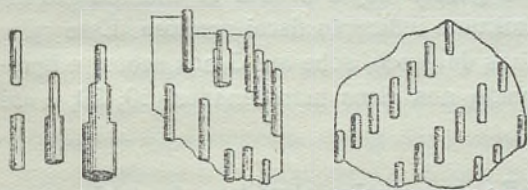


Fig. 7

Num tubo de ensaio, dissolvem-se 5 c. c. de banha fundida, em 5 c. c. de éter de petróleo p. a., e agitam-se durante 30 segundos com 5 c. c. de ácido clorídrico p. 110

a. e 0,1 c. c. duma solução alcoólica recente de furfurool, a 1 %. Caso a camada ácida após a separação, não apresente coloração vermelha, comprova-se a ausência de óleo de gergelim ou sésamo.

¹ Ácido sulfúrico e cloreto de sódio, a quente.

- 111 *Pesquisa do óleo de algodão. Reacção de Halphenm odificada segundo a Wizöff*: Num tubo de ensaio com refrigerante de refluxo, aquecem-se em banho-maria a cêrca de 115° (solução saturada de cloreto de sódio), cêrca de 2 c. c. de banha fundida, com uma solução a 1 % de enxôfre, em que o solvente é uma mistura, em partes iguais, de sulfureto de carbónio p. a. e piridina p. a. Se após 5 minutos de aquecimento, a mistura não se cõra de vermelho, junta-se mais solução de enxôfre, e prolonga-se o aquecimento durante mais 5 minutos.
- 112 Caso a cõr vermelha não se manifeste, está comprovada a ausência do óleo de algodão. O aparecimento da cõr vermelha não pode ser de forma alguma tomado como prova da adição de óleo de algodão na banha de porco. Todos os casos positivos ou duvidosos devem ser portanto confirmados pela prova do acetato de fitosterol.

Pesquisa de óleos hidrogenados e sebos

INVESTIGAÇÃO DO ÁCIDO ISO-OLEICO :

- 113 Admite-se que na hidrogenação dos óleos, tem lugar a formação de ácido iso-oleico, cujo sabão de chumbo é insolúvel no álcool. O índice de iodo dos ácidos gordos cujos sabões de chumbo são insolúveis no álcool, constitui uma indicação fiscal preciosa. Êsse valor não ultrapassa 3 nas banhas de porco, sobe até 5 nos sebos, e apresenta-se muito mais elevado nos óleos hidrogenados (20, 50, e até mais) ¹.
- 114 *Método de Twitchell*: As soluções alcoólicas de sabão, e as águas de lavagem, obtidas na determinação do insaponificável (§ 263), reünem-se num copo, sôbre banho-maria, até completa eliminação do álcool.
- 115 Passa-se para um funil de decantação, e junta-se ácido clorídrico

¹ Tenha-se em consideração que J. Van der Kelen encontrou um óleo hidrogenado de baleia apenas com um índice de iodo dos ácidos gordos sólidos de 5,7. Uma falsificação de banha de porco com 5 % dêste óleo, foi porém identificada pelo método de Bömer.

p. a. diluído e quente. Os ácidos gordos libertados dissolvem-se depois do arrefecimento, em 50 c. c. de éter sulfúrico p. a. Esgota-se a camada aquosa e lava-se a etérea tantas vezes, 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 sulfúrico p. a. Distila-se a maior parte do éter e expulsa-se a restante sôbre banho-maria.

Dissolvem-se 2 a 3 gr. dos ácidos gordos assim obtidos, em 50 c. c. de álcool quente, e adicionam-se outros 50 c. c. duma solução de acetato de chumbo p. a. em álcool igualmente quente (1,5 gr. de acetato de chumbo p. a. em 50 c. c. de álcool). 116

Deixa-se dum dia para o outro, 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. 117

Filtra-se e lavam-se os sabões de chumbo com álcool, até que algumas gotas do filtrado não turvem pela adição de água. 118

Removem-se os sabões de chumbo para um copo, empregando 100 c. c. de álcool. Juntam-se algumas gotas de ácido acético glacial p. a. e ferve-se até dissolução completa. Deixa-se arrefecer lentamente até cerca de 15°, (convém ficar dum dia para o outro), filtra-se, lavam-se os sabões de chumbo como no § 118, e removem-se para um funil de decantação empregando 50 a 60 c. c. de éter sulfúrico p. a. 119

Decompõem-se os sabões com ácido nítrico p. a. diluído, agita-se, e junta-se água destilada até as duas camadas, etérea e aquosa, ficarem completamente límpidas. Os ácidos gordos ficam dissolvidos no éter. 120

Esgota-se a camada aquosa, e lava-se a 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 com éter sulfúrico p. a. Distila-se a maior parte do éter e expulsa-se a restante sôbre banho-maria. 121

Nos ácidos gordos assim obtidos, determina-se o índice de iodo como no § 240 e seguintes, ou § 245, pesando 0,5 a 1,0 gr. 122

Método de Baughman e Jamieson : Num balão munido de re- 123

frigerante de refluxo, saponificam-se 6 gr. de banha com 20 c. c. de potassa alcoólica 2 N. Desmonta-se o refrigerante, juntam-se algumas gotas de fenoltaleína, e neutralisa-se o excesso de álcali com ácido acético glacial p. a., adicionado, gota a gota, dum galhêta. Acrescenta-se mais uma gota do ácido acético, e 150 c. c. de álcool.

- 124 Aquece-se à ebulição, adicionam-se 5 gr. de acetato de chumbo p. a. dissolvido em 50 c. c. de álcool igualmente quente, e executa-se como no § 117 e seguintes.
- 125 CIFRA DIFERENCIAL DE BÖMER (*Método de Bömer*): Êste método baseia-se na diferença dos pontos de fusão dos gliceridos sólidos e dos respectivos ácidos gordos, que nas banhas de porco é alterável pela adição de sebos de vaca, carneiro, gordura de cavalo e óleos hidrogenados. Admite-se que os gliceridos sólidos na banha de porco são constituídos pela β -palmito-diestearina e a estearo-dipalmitina. A execução realisa-se como segue :
- 126 Num copo, dissolvem-se 50 gr. de banha fundida, em 50 c. c. de éter sulfúrico p. a. Cobre-se com um vidro de relógio, e agitando freqüentemente, com uma vareta, deixam-se cristalisar os gliceridos sólidos a uma temperatura de 5° a 10°, durante 1 hora. Não dispondo de frigorífico coloca-se a uma temperatura de 15°, o máximo.
- 127 Filtra-se, removem-se os cristais para outro copo, usando 50 c. c. de éter, e agita-se freqüentemente durante 10 minutos.
- 128 Prática-se como no § 127 umas 5 vezes. Reünem-se os cristais num copo, expulsam-se os vestígios de éter, sôbre banho-maria, e numa parte dos gliceridos assim obtidos e homogeneizados, determina-se o ponto de fusão como indica o § 170 e seguintes, usando tubos capilares com 3/4 de mm. de diâmetro interno, ou como no § 176 e seguintes, observando a temperatura de transparência.
- 129 Se o ponto de fusão determinado fôr inferior a 61°, recristalizam-se novamente os gliceridos no éter, e executando como no § 128 realisa-se uma confirmação.
- 130 A outra parte dos gliceridos saponifica-se com 20 c. c. de potassa alcoólica N/2, juntam-se 20 c. c. de água, elimina-se o álcool sôbre banho-maria e extraem-se os ácidos gordos com éter como nos §§ 120 e 121, empregando ácido clorídrico. Nos ácidos gordos sêcos a 100° durante meia hora, determina-se o ponto de fusão pelo método

seguido para os gliceridos respectivos. Logo após a obtenção dos ácidos gordos, deve realizar-se o enchimento dos tubos capilares. Caso contrário, conservem-se os ácidos numa atmosfera de anidrido carbónico.

Sendo : 131

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

calcula-se $Fg + 2 d$.

Se $Fg + 2 d$ 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) devemos repetir a operação, para nos podermos pronunciar com segurança. 132

MÉTODO DE KLING : Admite-se que os corpos não saturados da série alifática aquecidos em meio acético, na presença de acetato mercúrico, fixam êste sôbre as duplas ligações. O sal de mercúrio é em seguida reduzido, ficando o oxigénio nas duplas ligações e o acetato mercurioso cristalisado. 133

Caso não seja prolongada a reacção, podemos manter as duplas ligações saturadas pelo acetato mercúrico, em solução saturada do mesmo sal. Dêste modo, os gliceridos dos ácidos saturados que precipitam, podem isolar-se em estado de pureza e sempre idênticos para a mesma gordura. 134

Na banha de porco êstes gliceridos fundem entre 61° e 63° , e fornecem dados analíticos correspondentes à palmito-diestearina. 135

A determinação realisa-se da seguinte forma : Num balão adaptável a um refrigerante ascendente pesam-se 2 a 2,05 gr. de banha, juntam-se 50 c. c. de ácido acético glacial p. a. (isento de ácido fórmico) e 4 a 4,3 gr. de óxido amarelo de mercúrio p. a. Coloca-se o refrigerante, e aquece-se brandamente à ebulição, sôbre placa de amianto, mantendo aquela durante 5 minutos exactos. Retira-se a chama, desmonta-se o refrigerante, e cobre-se o balão. 136

Passando 3 a 4 horas, introduz-se um termómetro, aquece-se 137

brandamente até 60° sôbre placa de amianto, juntam-se 60 c. c. de álcool absoluto p. a., agita-se com 3 movimentos giratórios em sentido contrário, e deixa-se em repouso durante uma noite. Filtra-se, lava-se o balão e o precipitado com 100 c. c. de álcool absoluto p. a. a uma temperatura entre 15° a 20°.

138 No dia seguinte, coloca-se um copo sob o funil, e lava-se o filtro pouco a pouco com 20 c. c. de benzol cristalisável p. a. fervente. Coloca-se o copo sôbre um banho-maria até completa eliminação do benzol, e deixa-se 24 horas a uma temperatura inferior a 10°. Fragmenta-se o resíduo e determina-se o seu ponto de fusão segundo o § 184 e seguintes.

139 Na banha de porco pura, êste ponto de fusão varia entre 61° e 63°.

140 EXAME MICROCRISTALOGRÁFICO : Em face da cifra diferencial de Bömer, o exame microcristalográfico da banha de porco perde a relativa importância que possuía, pois não se mostra tão eficaz para revelar falsificações de banha de porco com sebos de vaca e carneiro, ou mesmo gordura de cavalo, como a citada cifra diferencial. ¹

Pesquisa de óleo de peixe e baleia

141 *Pesquisa dos polibrometos* : Num recipiente com rôlha de esmeril, tratam-se 10 c. c. dos ácidos gordos da banha, separados como se indica nos §§ 189 e 190, com 200 c. c. de reagente de Halphen (28 volumes de ácido acético glacial p. a., 4 volumes de nitro-benzol p. a. e 1 volume de bromo p. a.). Agita-se bem, deixa-se em repouso durante 12 horas, filtra-se e lava-se o resíduo ² com éter. Remove-se o resíduo para um tubo de ensaio munido de refrigerante de refluxo, adiciona-se benzol p. a., e leva-se à ebulição durante meia hora.

142 Se o precipitado se dissolve, fica provada a inexistência de óleo de peixe ou baleia. Se fica uma parte insolúvel, separa-se a quente, por decantação, lava-se várias vezes com benzol p. a. quente, e determina-se o seu ponto de fusão (§ 170 ou § 184). Se êste for superior a 190°, fica provada a existência de óleo de peixe ou baleia.

¹ Para maior elucidação leia-se J. Lewkowitsch : *Tecnologie et analyse chimiques des huiles, graisses et cires*, tomo II (1908), pág. 1218.

² Resíduo de hexabrometos.

Características físicas

As características físicas determinam-se pelo menos em duplicado, empregando a banha de porco filtrada e isenta de água. Tenha-se em consideração os §§ 91 e 92. 143

Pêso específico

A relação entre os pêsos referidos ao vácuo, de volumes equivalentes de banha de porco à temperatura de 20°, e de água à temperatura de 4°, chama-se pêso específico relativo. Este valor coincide com o da densidade relativa e além de índice de caracterização, serve para o cálculo de taras e capacidades. 144

Para determinar a densidade a 20° empregam-se picnômetros de Ostwald aferidos (fig. 8), de 10 c.c. a 50 c.c. de capacidade. 145

Prepara-se o material para uso limpando-o interiormente com mistura sulfo-crômica, que se deixa umas 4 horas em contacto. Despejado o picnómetro, lava-se pelo menos 6 vezes com água destilada, depois com álcool e finalmente com éter. Completa-se a secagem fazendo passar uma corrente de ar, livre de poeira e humidade. Externamente, os picnômetros são limpos com um pano húmido, e desengordurados e sêcos com álcool e éter. 146

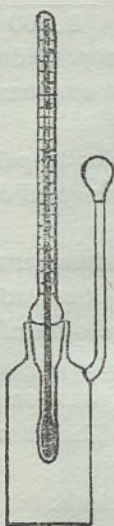


Fig. 8

Determinação do volume do picnómetro: Rolha-se o picnómetro, coloca-se o termómetro, pesa-se, enche-se com água destilada recentemente fervida, e torna-se a colocar o termómetro de forma que não fique qualquer bôlha de ar. 147

Mergulha-se num banho de água a 20°, verificado por um termómetro dividido em quintos ou décimos de grau. Mantem-se o picnómetro no banho, até o seu termómetro marcar $20^{\circ} \pm 0,2$ durante 10 minutos, para o que basta em geral meia hora. Acerta-se a água pela marca do tubo capilar empregando pequenas tiras de papel de filtro, com que se enxugam também as paredes do tubo, acima da marca. 148

Rolha-se, limpa-se o picnómetro externamente com um pano ou papel de filtro, que não desfie, e pesa-se.

149 Lava-se e seca-se o picnómetro com álcool, éter, e a corrente de ar sêco; rolha-se, coloca-se o termómetro, e verifica-se o pêso.

150 O cálculo do volume do picnómetro faz-se como segue:
Sejam

p pêso do picnómetro
p' pêso do picnómetro + água a 20°

O pêso da água é $P = p - p'$, que reduzido ao vácuo e a 4°, dá o volume do picnómetro.

151 Para reduzir ao vácuo basta adicionar a P o valor $P \frac{R}{1.000}$

em que R é igual a 1,14 ou 1,06, conforme os pêsos empregados forem de platina iridiada ou latão. Para referir a 4° divide-se o número calculado pela densidade da água a 20° (0,99823).

152 O valor do volume do picnómetro deve ser determinado pela média de duas ou três determinações, que não difiram em mais de 0,0005.

153 *Determinação do pêso específico:* Introduce-se cuidadosamente no picnómetro, até cêrca de um têrço, a banha fundida. Observado que não existe qualquer bôlha de ar intercalada, coloca-se o termómetro, deixa-se solidificar, rolha-se, e pesa-se.

154 Preenche-se com água distilada recentemente fervida, torna-se a colocar o termómetro de modo que não fique qualquer bôlha de ar interposta, e continua-se a operar como nos §§ 148 e 149.

155 O cálculo do pêso específico efectua-se da forma seguinte:
São dados:

a pêso do picnómetro
b volume do picnómetro
c pêso do picnómetro + banha
d pêso do picnómetro + banha + água a 20°

Faz-se:

$$a' = a - (b \times 0,0012)$$

O pêsso específico é praticamente igual a :

$$D_{20^{\circ}} = \frac{c - a'}{b - \frac{d - c}{0,99823}}$$

Os ensaios dizem-se concordantes quando não diferem em quantidades superiores a 0,0005. 156

O pêsso específico da banha de porco, como o de qualquer gordura ou óleo, basta ser expresso com três casas decimais. 157

Côr

A côr das banhas de porco é designada pelo número de miligramas de iodo livre, que dissolvido em 100 c.c. duma solução de iodeto de potássio, iguala a côr da gordura fundida. 158

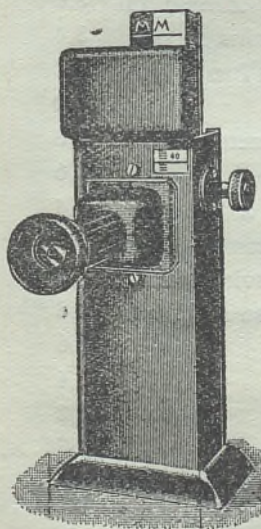


Fig. 9

Para a determinação recomenda-se um colorímetro construído pela firma Hellige & C.º segundo o modelo adoptado pela «Wizöff» por proposta de G. Greitemann (fig. 9). 159

A gordura fundida introduz-se numa tina de 25 mm. de altura interna, ao lado da qual se move por meio de cremalheira, uma cunha com a solução de iodo. Solidariamente desloca-se uma escala, que nos indica o número desejado, quando se verifica a equivalência de côr entre os dois campos de comparação — tina e cunha. 160

Para a medição da côr da banha de porco basta uma cunha com a seguinte solução de iodo : — Num balão aferido de 100 c.c. de capacidade introduzem-se 0,010 gr. de iodo bisublimado p.a. rigorosamente pesados, que se dissolvem numa solução com cêrca do dôbro do pêsso de iodeto de potássio p.a. isento de iodato, em água distilada 161

	recentemente fervida, e preenche-se o volume. ¹ A solução conserva-se bem, cerca de meio ano, ao abrigo da luz, mas deverá ser verificada por titulação de tempos a tempos.	10,0
162	A fig. 10 representa a escala a empregar, cujo âmbito vai de 1 a 10. A observação deve ser feita à luz difusa do dia ou de lâmpada «luz-sol».	9,0 8,0 7,0
163	<i>Nota</i> — A determinação da côr pode ser realizada por qualquer aparelho espectrofotométrico como o da General Electric C. ^o .	6,0 5,5 5,0 4,8
	Índice de refração	4,6 4,4
164	Tôda a matéria homogénea, isotrópica e transparente apresenta à temperatura θ e para o comprimento de onda δ , um índice de refração n . θ/δ .	4,2 4,0 3,8
165	<i>Determinação pelo butiro-refractómetro Zeiss</i> : O índice de refração das banhas de porco determina-se pela forma habitual, à temperatura de 50° usando a luz monocromática do sódio. ²	3,6 3,4 3,2 3,0
166	As divisões da escala do butiro-refractómetro Zeiss transformam-se em índices de refração segundo a tabela I.	2,8 2,6
167	A determinação poderá ser executada a $\pm 5^\circ$ da temperatura de referência, mas de forma alguma a temperatura inferior ao ponto de fusão. Por cada grau de desvio, abaixo ou acima de 50°, descontar-se-á ou adicionar-se-á 0,55 à leitura feita.	2,4 2,2 2,0 1,8 1,6 1,4
	Ponto de fusão	1,2 1,0
168	Considera-se como ponto de fusão a temperatura a que uma substância passa de sólida a fluida. Na banha de porco, como em qualquer outra gordura, a mistura de gliceridos não permite a existência dum ponto de fusão nítido, havendo por isso a con-	Fig. 10

¹ Tenha-se em vista que a água deve ser empregada à temperatura de graduação do balão.

² Na prática usa-se em geral, a luz branca.

Tabela I

LEITURA REFRACTO- MÉTRICA	n	LEITURA REFRACTO- MÉTRICA	n	LEITURA REFRACTO- MÉTRICA	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	1,4785
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

siderar um intervalo entre a temperatura a que a gordura começa a fluidificar e a temperatura a que fica completamente fluida (transparente). Os métodos de determinação são, pois, convencionais.

O ponto de fusão das gorduras depende do seu estado de solidificação, havendo que considerar o que corresponde ao ponto de fusão mais elevado. Implica êste facto uma preparação prévia da substância.

- 170 *Método da «Wisöff» (1930)*: Empregam-se tubos capilares em forma de U com 1,4 a 1,5 mm. de diâmetro interno, e 0,15 a 0,2 mm. de espessura de paredes. Uma das hastes deve medir cêrca de 60 mm., a outra 80 mm., e a distância entre ambas 5 mm.
- 171 A banha fundida introduz-se pela haste maior, de forma que, 1 cm. acima da curvatura, fique uma extensão de 1 cm. cheia de gordura.
- 172 Deixa-se 24 horas a uma temperatura inferior a 10°, ou sôbre gêlo.
- 173 A determinação pode também realizar-se após 1 hora de repouso

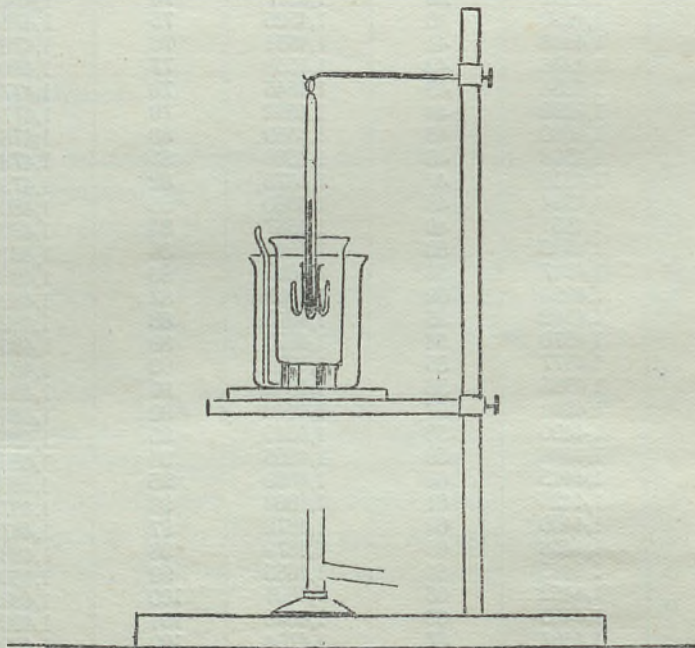


Fig. 11

sôbre o gêlo, o que deve ser indicado no boletim de análise, e não é de forma alguma aplicável em análises de fiscalisação.

- 174 Passado o tempo prescrito, fixa-se o tubo capilar com um elástico a um termómetro graduado em quintos ou décimos de grau, de tal modo que a curvatura fique ao nível do depósito de mercúrio.
- 175 Para a determinação usam-se dois copos dispostos, um dentro do outro, sem contactarem, munidos de agitador de argola, e cheios de água recentemente fervida, (fig. 11). Introduz-se o termómetro no

copo interno, de maneira que as extremidades do tubo capilar fiquem acima do nível da água. Aquece-se o sistema de modo que a temperatura não suba mais que 1° por minuto, agita-se de vez em quando, e observa-se com a possível precisão ($0,2^{\circ}$ pelo menos) a temperatura a que a coluna de banha começa a deslizar pelo tubo (ponto de fusão inicial), e a temperatura a que se torna completamente transparente observada sôbre um fundo negro (ponto de fusão completa).¹

Método de Mieller: Neste método utilizam-se tubos capilares com 0,5 mm. a 0,75 mm. de diâmetro interno e em forma de U como indica a fig. 12. Os ramos *a* e *b* medem 50 mm. e o ramo *c* (30 mm.) colocado num plano perpendicular ao dos dois primeiros, faz com *b* um ângulo de 135° .

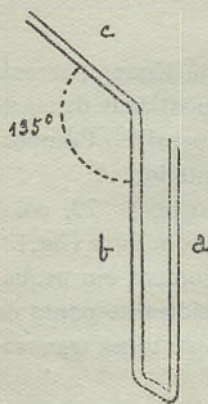


Fig. 12

Aspirando por *c*, introduz-se a banha fundida no ramo *a* em quantidade tal, que depois de limpar externamente a parte do ramo *a*, que mergulhou na gordura, e aspirando mais, fique uma coluna de banha com 20 mm. de altura no ramo *a*, e outra de 5 mm. no ramo *b*.

Pratica-se como no § 172, ou coloca-se o tubo capilar durante duas horas entre duas camadas de gelo com a espessura de um dedo, tendo em consideração o que se diz no § 173.

Passado o tempo prescrito fixa-se o tubo capilar com um elástico a uma pequena régua de madeira, graduada em milímetros. Esta é por sua vez presa ao termómetro com outro elástico, de forma que o depósito de mercúrio fique ao nível da curvatura do tubo.

Para a determinação utiliza-se um sistema igual ao descrito no § 175 ou outro dispositivo que conduza a um aquecimento suave e por igual. O termómetro, inclinado a 45° introduz-se no banho, e coloca-se depois vertical. A extremidade do ramo *a* fica 20 mm. abaixo do nível da água, e a de *c* emergente. A determinação realiza-se como

¹ No nosso trabalho (1.^a parte) e nas bases de apreciação, referimo-nos unicamente ao ponto de fusão completa. Para a mesma banha, como tivemos ocasião de observar, o ponto de fusão inicial é muito variável.

no § 175, observando a temperatura na ocasião em que a coluna de banha começa a subir no ramo *b*, e quando atinge um nível, 5 mm. superior ao primitivo.

181 *Método da «Wisöff» (1927)*: Êste método dá-nos unicamente um ponto de fusão completa (transparente).

182 Cêrca de 15 c. c. de banha fundida, introduzem-se num tubo de ensaio com 18 mm. de diâmetro interno e 200 mm. de comprimento.

183 Executa-se como no § 172, introduz-se num copo com água recentemente fervida, munido de agitador de argola, e praticando como no § 175 toma-se nota da temperatura a que a banha se torna completamente transparente.

184 *Método de Knapp modificado*: O método de Knapp deverá ser aplicado no caso de possuímos tão diminuta quantidade da substância, que o enchimento dos capilares se torne impossível. Comporta-se como no § 181 assinalámos para o método anterior.

185 Dado à gordura fundida um tratamento como no § 172, coloca-se uma pequena capsula com mercúrio num copo com água (fig.13) Sôbre a superfície livre do mercúrio distribui-se a gordura em pequenas partículas. Aquecendo como no § 175.º, considera-se ponto de fusão completa a temperatura a que a substância se torna transparente sôbre o mercúrio.

186 Em qualquer dos métodos é conveniente executar pelo menos cinco determinações, e tomar em consideração a média dos respectivos resultados.

187 O ponto de fusão exprime-se com uma casa decimal (décimos do grau).

«Titer test»

188 Dá-se o nome de *titer*, ou título dos ácidos gordos, ao ponto de de solidificação dêstes. O *titer test* substitui com vantagem o ponto de solidificação da banha, o qual varia com a percentagem dos ácidos gordos livres. Fundida a substância, considera-se como ponto de solidificação a suspensão temporária do arrefecimento, ou o máximo dum ligeira subida de temperatura, devida à perda do calor de fusão latente.

Obtenção dos ácidos gordos: Num balão munido de refrigerante ascendente, saponificam-se, mantendo durante 1 hora em ebulição, 50 gr. de banha com 150 c.c. de potassa alcoolica aproximadamente 2N. Introduce-se um pouco de pedra-pomes, destila-se a maior parte do alcool, junta-se cêrca de 1000 c.c. de água fervente, e mantem-se a ebulição até completa expulsão do alcool. 189

Libertam-se os ácidos gordos com ácido clorídrico diluido até reacção ácida (à fenolftaleina), e continua-se a ebulição até os ácidos 190

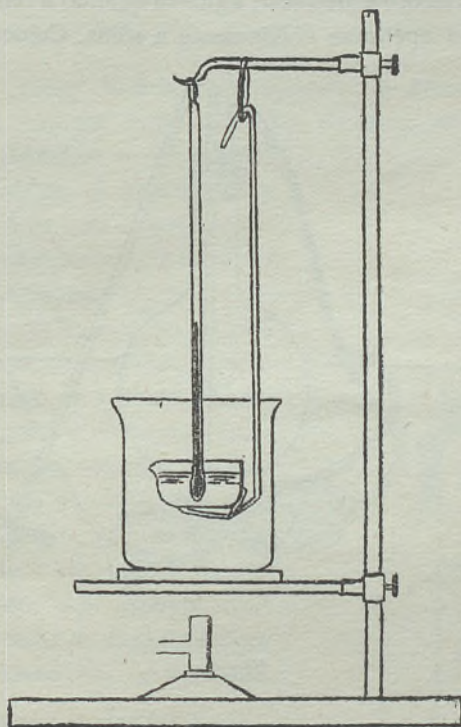


Fig. 13

gordos formarem uma camada sobrenadante, líquida e transparente. Sifona-se a camada aquosa, lavam-se os ácidos gordos com água fervente, e sifona-se tantas vezes, até as águas de lavagem não apresentarem reacção ácida, (fig. 14). As últimas lavagens devem realizar-se num funil de decantação, para que melhor se execute a separação

das duas camadas. Colocam-se os ácidos gordos cêrca de meia hora sôbre banho-maria, e filtram-se a quente.

- 191 *Método de Shukoff*: A substância fundida introduz-se num balão de Shukoff (pequeno *termus* de 10 a 50 c.c. de capacidade, fig. 15) até ficar quási cheio. Com uma rôlha atravessada por um termómetro graduado, de 10° a 60°, em décimos ou quintos de grau, tapa-se o balão hermêticamente, de maneira que o depósito de mercúrio fique a meia altura. Deixa-se arrefecer, agita-se quando a temperatura atinge cêrca de 45°, e aperta-se sòlidamente a rôlha. Coloca-se o balão em

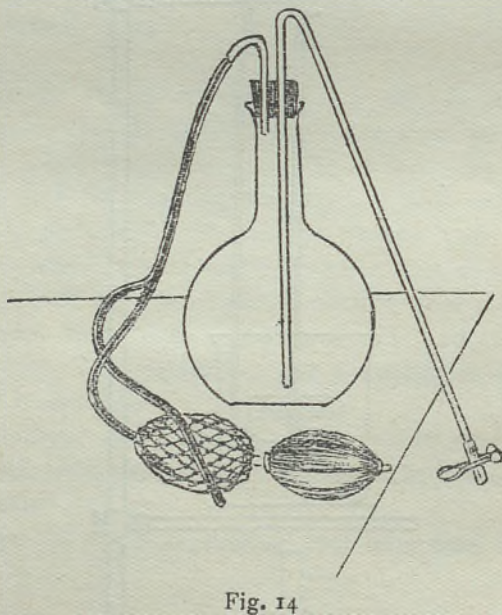


Fig. 14

repouso, e observa-se a temperatura de minuto a minuto. O valor observado, quando a temperatura se detem alguns minutos, ou atinge o máximo dum ligeira subida, é o *lîter*.

- 192 *Método de Dalican*: Pratica-se como no método anterior, § 191, substituindo o tubo de Shukoff, por um tubo de ensaio mantido por uma rôlha dentro dum frasco formando banho de ar (fig. 16). O tubo de ensaio mede 35 mm. de diâmetro e 160 mm. de comprimento.

Em qualquer dos métodos, os resultados exprimem-se com uma casa decimal, e dizem-se concordantes quando não diferem em mais de 0,2°.

Ponto de escorregamento (Slipping Point)

Entende-se por ponto de escorregamento a temperatura, a que a banha imersa 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 mm. de diâmetro e 10 mm. de altura. A gordura deve ficar bem calcada e não exceder os bordos do recipiente.

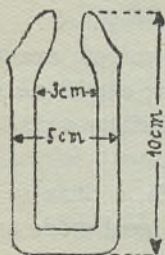


Fig. 15

Num copo de 600 c.c. de capacidade, munido de agitador de argola, e cheio duma solução saturada de cloreto de sódio, introduz-

-se o pequeno cilindro, de maneira que a sua base fique 9 cm. abaixo da superfície do líquido. Ao mesmo nível deve ficar o depósito de mercúrio dum 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 recipiente, é o ponto de escorregamento.

Os resultados exprimem-se com uma casa decimal, e dizem-se concordantes quando não diferem em mais de 0,2°.

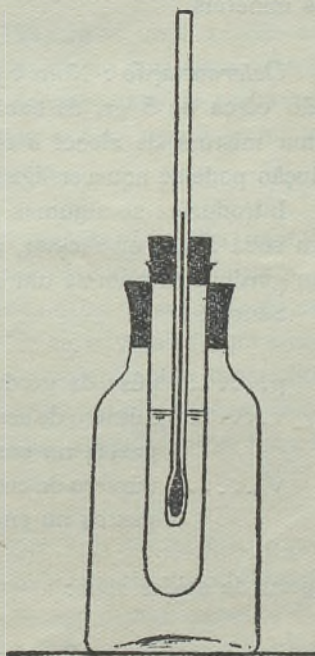


Fig. 16

Características químicas

- 199 As características químicas determinam-se pelo menos em duplicado, empregando a banha de porco filtrada e isenta de água. Tenham-se em consideração os §§ 91 e 92.

Grau de acidez

- 200 Entende-se por grau de acidez o número de centímetros cúbicos de solução alcalina N, necessários para neutralisar os ácidos gordos livres de 100 gr. de banha.
- 201 Nas gorduras e óleos comestíveis, o grau de acidez confunde-se com o grau de neutralisação, pois pressupõe-se a inexistência de ácidos minerais.
- 202 *Determinação* : Num balão de vidro neutro, pesam-se com exatidão cêrca de 5 gr. de banha, e dissolvem-se, agitando, em 50 c.c. duma mistura de álcool e éter em partes iguais. Para facilitar a dissolução pode-se aquecer ligeiramente sôbre banho-maria.
- 203 Introduzem-se algumas gotas de fenoltaleína a 1 %, e titula-se com soda N/10, ou melhor, potassa alcoolica N/10. De igual modo e sem gordura executa-se um ensaio em branco.
- 204 Sendo :

- p. pêso da gordura
 v. número de centímetros cúbicos de solução alcalina N/10 gastos no ensaio com gordura
 v' número de centímetros cúbicos de solução alcalina N/10 gastos no ensaio em branco.

o grau de acidez será :

$$G. A. = \frac{10 (v - v')}{p}$$

- 205 Dois ensaios dizem-se concordantes quando não diferem em mais de 0,5.
- 206 O grau de acidez exprime-se com uma casa decimal.

Índice de saponificação

Entende-se por índice de saponificação o número de centímetros cúbicos de solução normal necessários para saponificar 100 gr. de banha de porco. O índice vulgarmente empregado é o de «Koettstorfer», que corresponde ao de saponificação expresso em decigramas de potassa (KOH). 207

Devido à hidrólise dos sabões, o método de determinação é convencional. A presença de água, inevitável pelo menos na solução de ácido clorídrico N/2, provoca a hidrólise dos sabões formados. Partindo de quantidades constantes de substância, e empregando soluções exactamente N/2, tornamos êste êrro proporcional, e conseqüentemente comparáveis os valores obtidos para as diferentes gorduras. 208

Solução de ácido clorídrico N/2: Prepara-se uma solução um pouco mais concentrada, titula-se por comparação com uma solução N/2 de carbonato de sódio (26,5010 gr. de carbonato de sódio anidro p. a. em 1000 c. c.), e dilui-se até título exacto, usando como indicador o alaranjado ou o vermelho de metilo. 209

Solução alcoólica N/2 de potassa: Prepara-se uma solução um pouco mais concentrada, usando para dissolver a potassa p. a. um volume de água destilada correspondente a cêrca de 2 % do volume total a preencher, agita-se e perfaz-se o volume com álcool (pelo menos a 90°). Filtra-se caso a solução se apresente turva, titula-se com a solução N/2 de ácido clorídrico, e dilui-se com álcool até título equivalente, usando como indicador a fenolftaleína. Faça-se unicamente uso de soluções incolores. 210

Determinação: Pesam-se rigorosamente 2 gr. de banha de porco num balão de saponificação (vidro neutro) munido de refrigerante de refluxo. Juntam-se 25 c. c. da solução de potassa alcoólica N/2 medidos rigorosamente, alguns fragmentos de pedra-pomes, coloca-se o refrigerante, e saponifica-se sobre banho-maria mantido em franca ebulição. 211

Completada a saponificação, que em geral dura 10 a 15 minutos, retira-se o balão do banho-maria, desmonta-se o refrigerante, e 212

titula-se a quente com a solução N/2 de ácido clorídrico, servindo de indicador a fenolftaleína (1 a 2 0/0).

- 213 De igual modo e sem gordura executa-se um ensaio em branco.
214 Sendo:

a..... número de c. c. de HCl N/2 gastos no ensaio em branco
b..... número de c. c. de HCl N/2 gastos no ensaio com banha

o índice de saponificação é:

$$I. S. = 25 (a - b)$$

o índice de Köttstorfer é:

$$I. K. = 14,0275 (a - b)$$

O valor *b* deve estar incluído entre $25 \pm 0,3$.¹ Caso contrário deve acertar-se a solução alcoólica N/2 de potassa.

- 215 Consideram-se concordantes os ensaios que não difiram em mais de 1,5
216 O índice de saponificação assim como o de Köttstorfer exprimem-se em unidades (números inteiros).

Índices de Reichert-Meißl e de Polenske

- 217 Entende-se por índice de Reichert-Meißl o número de centímetros cúbicos de lixívia N/10 necessários para a neutralização dos ácidos gordos hidrosolúveis arrastados por vapor de água, provenientes de 5 gr. de banha, executando-se a determinação sobre condições estabelecidas.
218 O índice de Polenske exprime-se pelo número de centímetros cúbicos de lixívia N/10 necessários para a neutralização dos ácidos gordos insolúveis arrastados por vapor de água, provenientes de 5 gr. de banha, executando-se a determinação sob condições estabelecidas.

¹ Segundo resultados dum trabalho comparativo realizado pelo autor, e ainda não publicado.

Determinação pelo método de Leffmann e Beam modificado por Polenske: Saponificam-se directamente sôbre a chama, 5 gr. de banna rigorosamente pesados, com 20 gr. (16 c. c.) de glicerina bi-distilada p. e 2 c. c. de sôda cáustica a 50 0/0, livre de carbonatos, 219

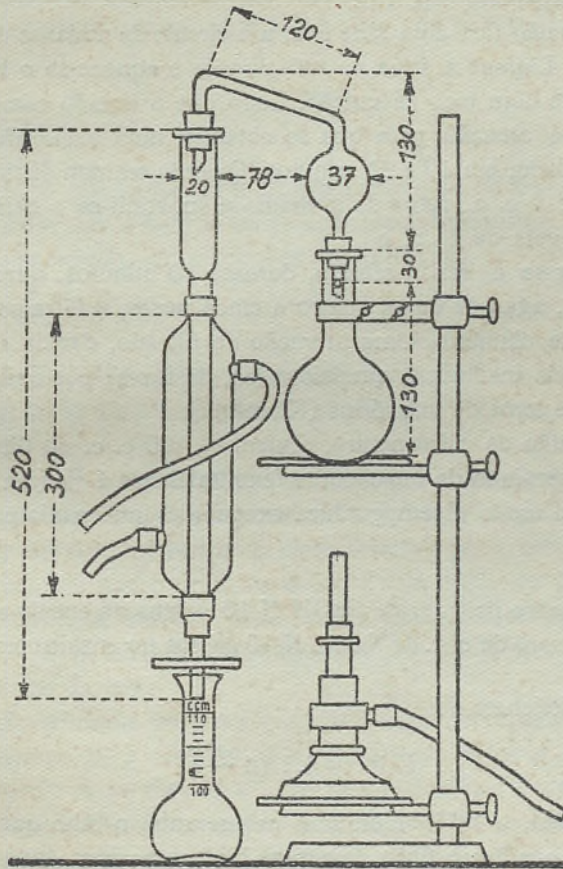


Fig. 17

num balão de vidro neutro de 300 c. c. de capacidade. O balão mantém-se em constante agitação, até ao final da saponificação, que se reconhece quando a substância se apresenta límpida.

Deixam-se arrefecer até cêrca de 80°, junta-se com cuidado 90 220

c. c. de água destilada recentemente fervida e à mesma temperatura. Imediatamente, introduzem-se 50 c. c. de ácido sulfúrico diluído (25 c. c. de ácido sulfúrico concentrado p. a. em 1000 c. c.), 0,6 gr. a 0,7 gr. de pedra-pomes finamente fragmentada, e liga-se sem demora ao resto do aparelho (fig. 17).

221 Sob o balão fica uma rêde com um círculo de amianto de 6,5 cm. de diâmetro. Liga-se a água ao refrigerante e aquece-se o balão com a chama forte dum bico de vulcão. Logo que o líquido começa a destilar, toma-se atenção para que se obtenha, num balão aferido, 110 c. c. de destilado, em 19 a 21 minutos. Quando tenham destilado exactamente os 110 c. c., retira-se a chama e substitui-se o balão aferido por uma proveta de 25 c. c.

222 Introduce-se o balão aferido, durante 10 minutos, num banho a cerca de 15°, agita-se umas quatro a cinco vezes, e filtra-se por filtro de 8 cm. de diâmetro. Uma turvação do filtrado, devida aos ácidos gordos voláteis insolúveis, emulsionados, desfaz-se por agitação com um pouco de terra de infusórios (Kieselgur).

223 Num balão de vidro neutro, titulam-se 100 c. c. do filtrado com sôda N/10, servindo de indicador a fenoltaleína a 1 ‰ (3 a 4 gôtas).

224 De igual modo e sem gordura executa-se um ensaio em branco.

225 Sendo :

a. número de c. c. de NaOH N/10 gastos no ensaio em branco

b. número de c. c. de NaOH N/10 gastos no ensaio com gordura,

o índice de Reichert é :

$$I. R. = 1,1 (b - a)$$

226 A proveta, o balão aferido, o refrigerante, o tubo que liga êste ao balão, e por fim o filtro, lavam-se três vezes com água destilada, empregando 15 c. c. de cada vez. Não se deve introduzir novamente água de lavagem no filtro, sem que a anterior tenha filtrado completamente.

227 Coloca-se sôbre o filtro um balão de vidro neutro com cerca de 200 c. c. de capacidade, e procede-se a uma lavagem como no § 226, empregando álcool a 90° neutralizado, em vez de água. Os ácidos gordos voláteis, insolúveis na água, dissolvem-se no álcool. O filtrado

titula-se com soda N/10 servindo de indicador a fenolftaleína a 1 0/0 (3 a 4 gôtas).

O índice de Polenske é igual ao número de c. c. gastos na titulação. 228

Em ambos os índices, que se exprimem com uma casa decimal, consideram-se concordantes os ensaios, que não difiram em mais de 0,15. 229

Índice de iodo

Entende-se por índice de iodo a percentagem de halogénios, expressa em iodo, que a banha, em solução num dissolvente indiferente, pode fixar por adição, em condições determinadas. 230

MÉTODO DE WIJS

Solução de Wijs: Prepara-se uma solução de iodo bisublimado p. a. em ácido acético glacial 99-100 0/0 p. a ¹ (12 gr. de iodo em 1000 c. c.). 231

Determina-se o teor em iodo, titulando até à descoloração 10 c. c. com a solução de hiposulfito aproximadamente N/10 (§235), 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 ². A solução deve conter um excesso de iodo livre, cêrca de 2 0/0 da quantidade combinada com o cloro, e ser conservada ao abrigo da luz. 232

Solução titulada aproximadamente N/10 de hiposulfito de sódio: Prepara-se uma solução de hiposulfito de sódio p. a. em água destilada recentemente fervida (25 gr. de hiposulfito de sódio em 1000 c. c. de água), e determina-se por titulação, o pêso de iodo, que corresponde a 1 c. c. da solução (coeficiente de hiposulfito, *q*). Esta titulação pode realizar-se pelo método de Volhard, que consiste em tra- 233

¹ A dissolução torna-se mais rápida, colocando o iodo numa boneca de tela de seda, que se mergulha no ácido, o suficiente para que fique imersa.

² Pela diferença de coloração, determina-se o momento desejado, que é também aquele, em que se começa a distinguir a chama dum pavio através do líquido.

tar uma solução ácida de iodeto de potássio a 10 0/0 pelo dicromato de potássio. Prepara-se uma solução de dicromato de potássio p. a., pulverizado, e sêco a pêso constante, de forma que a 100 c. c. corresponda 1 gr. de iodo (3,8633 gr. de dicromato em 1000 c. c.) ¹.

- 234 Num balão de Erlenmeyer de cêrca de 300 c. c. de capacidade e com rolha de esmeril, introduzem-se 20 c. c., rigorosamente medidos, da solução de dicromato de potássio. Juntam-se 50 c. c. de água distilada, 15 c. c. duma solução a 10 0/0 de iodeto de potássio p. a. livre de iodato, e por fim 5 c. c. de ácido clorídrico concentrado p. a.
- 235 Titula-se imediatamente, com a solução de hiposulfito de sódio, juntando, quando a côr fôr amarelo pálido, cerca de 2 c. c. de cosimento de amido recentemente preparado (0,2 gr. de amido solúvel p. a. em 100 c. c. de água). Continua-se titulando até à viragem da côr azul para verde crómio desvanecido, mantendo o balão em agitação constante, de vez em quando mais forte colocando a rôlha.
- 236 Sendo :

v. volume de hiposulfito gasto, em c. c.

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

- 237 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.
- 238 Os valores fornecidos por uma nova solução de dicromato de potássio devem ser contrastados com os duma antiga, e de tempos a tempos, verificados pelo método directo, que consiste em titular a solução de hiposulfito de sódio por meio de uma quantidade, rigorosamente pesada, de iodo bisublimado p. a. (Merck), ou depurada pela maneira vulgar ² (0,2 a 0,3 gr. dissolvidos em iodeto de potássio a 10 0/0).

¹ Usam-se balões rigorosamente aferidos e água distilada à temperatura de gradação do balão.

² Vidé. I. O. C. C. Netto : *Subsídios para o estudo do índice de iodo do azeite nacional*, in-Rev. Agron., (1936), 24, pág. 94.

O título da solução de hiposulfito de sódio mantém-se em geral 239 bastante tempo inalterável, após 10 a 15 dias da sua preparação.

*Determinação*¹: Num balão de Erlenmeyer com rôlha de es- 240
meril e 300 c. c. de capacidade, dissolvem-se cêrca de 0,2 gr. de ba-
nha de porco, rigorosamente pesados, em 15 c. c. de tetracloreto de
carbônio p. a. Introduzem-se 25 c. c. da solução de Wijs rigoro-
samente medidos, rolha-se e coloca-se o balão ao abrigo da luz, agitan-
do-se de vez em quando.

Passadas 2 horas, introduzem-se 15 c.c. duma solução de iodeto 241
de potássio p.a. a 10 %, lava-se a rôlha e a parte interna do gargalo
juntando 100 c.c. de água destilada, e titula-se com a solução aproxi-
madamente N/10 de hiposulfito de sódio, servindo de indicador o cosi-
mento de amido, que se adiciona (cêrca de 2 c.c.) quando a côr fôr
amarelo pálido. Na proximidade da viragem, deve-se colocar a rôlha
de vez em quando, e agitar então mais fortemente.

De igual modo e sem gordura executa-se um ensaio em 242
branco.

MÉTODO DE HANUS

Solução de Hanus: Titula-se pela maneira descrita no § 232 243
uma solução de 12,3 gr. de iodo bisublimado p.a., em 1000 c.c. de
ácido acético glacial 99-100 % p.a., e adiciona-se bromo, até o ti-
tulo da solução ser duplo do determinado primeiramente (3 c.c. de
bromo é o suficiente). Para maior comodidade, use-se bromo a uma
temperatura entre 5° a 8°. A solução deve conter um excesso de iodo
livre, cêrca de 2 % da quantidade combinada com o bromo, e ser con-
servada ao abrigo da luz.

Solução titulada aproximadamente N/10 de hiposulfito de só- 244
dio: Prepara-se e titula-se como se decreve no § 233.

Determinação: Pratica-se como no § 240 usando como dissol- 245

¹ A determinação deve ser executada por completo num só dia de tra-
balho.

vente 10 c.c. de clorofórmio p.a., e substituindo a solução de Wijs pela de Hanus.

246 Em qualquer dos métodos, sendo :

- q..... coeficiente de hiposulfito
 p..... pêso da banha (cêrca de 0,2 gr.)
 a..... número de c.c. de hiposulfito gasto no ensaio em branco
 b..... número de c.c. de hiposulfito gasto no ensaio com gordura.

o índice de iodo é :

$$I. I. = \frac{100 \times q (a - b)}{p}$$

247 Duas determinações dizem-se concordantes quando não diferem em mais de 1,0.

248 O índice de iodo exprime-se em unidades (números inteiros). Para as banhas de porco é indiferente usar o método de Wijs ou o de Hanus.

249 Para a determinação do índice de iodo dos ácidos gordos, extraiem-se êstes como no § 189 ou no § 130.

Índice de sulfocianogénio, ou de iodo-rodanomométrico

250 Entende-se por índice de sulfocianogénio a percentagem de sulfocianogénio, expressa em iodo, que a banha de porco pode fixar em condições determinadas.

251 Emquanto o índice de iodo nos dá uma indicação sôbre a existência total das duplas ligações livres, nas moléculas da banha de porco, o índice de sulfocianogénio indica-nos apenas uma dupla ligação livre para cada uma das mesmas moléculas.

252 Devido à grande sensibilidade do sulfocianogénio para com a humidade e impurezas (perigo de hidrólise e polimerisação), devem evitar-se a presença de humidade e o uso de reagentes impuros.

253 *Solução de sulfocianogénio ou de Kaufmann* : Distila-se ácido acético (99-100 %) p.a. com 10 % de pentóxido de fósforo, e aproveita-se a fracção com ponto de ebulição entre 118° e 120° ; ou então

mistura-se com 10 % de anidrido acético p.a. recém-distilado. Para melhor solubilidade da gordura, juntam-se ao ácido assim obtido, 30 % de tetracloreto de carbónio p.a. recém-distilado sobre pentóxido de fósforo.¹

Num frasco castanho, bem sêco, com rôlha de esmeril, juntam-se a 500 c.c. de ácido acético assim preparado (§ 253), 30 gr. de sulfocianato de chumbo p.a. (não básico),² que tenha sido mantido durante 8 dias ao abrigo da luz, num exsiccador castanho com pentóxido de fósforo. Noutro frasco castanho com rôlha de esmeril, dissolvem-se, em 500 c.c. do mesmo ácido acético, 8 gr. de bromo p.a. (2,6 c.c. medidos em galheta isenta de humidade).

Para preparar a solução de sulfocianogénio, adicionam-se pouco a pouco, num frasco castanho, bem sêco, com rôlha de esmeril, agitando sempre, volumes equivalentes dos conteúdos dos dois frascos anteriormente referidos (§ 254), depois de bem agitados. Agita-se até à descoloração, deixa-se assentar, e filtra-se por filtro de pregas bem sêco. A solução deve preparar-se 24 horas antes de ser usada.

Solução titulada aproximadamente N/10 de hiposulfito de sódio : 256
Obtem-se como se descreve no § 233.

Determinação : Num balão de Erlenmeyer com rôlha de esmeril e 300 c.c. de capacidade, introduz-se cêrca de 0,1 gr. de banha de porco rigorosamente pesados, e 25 c.c. da solução de sulfocianogénio. Rolha-se, agita-se para facilitar a dissolução da gordura, e coloca-se 24 horas ao abrigo da luz.³

Juntam-se 25 c.c. duma solução a 10 % de iodeto de potássio p.a., lava-se a rôlha e a parte interna do gargalo com 25 c.c. de água distilada, e titula-se como se descreve no § 241.^o empregando a solução titulada aproximadamente N/10 de hiposulfito de sódio.

¹ Pode empregar-se também o sulfato de cobre anidro p.a.

² O sulfocianato de chumbo pode ser obtido no laboratório, adicionando a frio, soluções de acetato de chumbo p.a. e sulfocianato de amónio p.a. Sifona-se, lava-se com água fracamente acidulada com ácido acético, e o residuo depois de fortemente comprimido, desidrata-se com anidrido acético, conservando-se em exsiccador castanho sobre pentóxido de fósforo.

³ As soluções precipitam pouco a pouco productos de sulfocianogénio, amarelos.

- 259 Da mesma forma e sem gordura realiza-se um ensaio em branco.
260 Sendo:

- p..... pêsso da gordura
q..... coeficiente de hiposulfito
a..... número de c.c. de hiposulfito gasto no ensaio em branco
b..... número de c.c. de hiposulfito gasto no ensaio com gordura,

o índice de sulfocianogénio é :

$$\text{I. Sulf.} = \frac{q(a - b) \times 100}{p}$$

- 261 Duas determinações dizem-se concordantes, quando não diferem em mais de 1,0.
262 O índice de sulfocianogénio exprime-se em unidades (números inteiros).

Insaponificável

- 263 Como em todas as gorduras naturais, fazem parte da banha de porco quantidades, neste caso mínimas, de substâncias orgânicas insaponificáveis. A sua determinação realiza-se pelo método seguinte :
- 264 *Método de Spitz e Hönig* : Num balão de saponificação munido de refrigerante de refluxo, saponificam-se sobre banho-maria mantido em franca ebulição, 5 gr. rigorosamente pesados de banha, com 15 c. c. de potassa alcoólica 2N incolor e límpida (120 gr. em 1000 c. c.).
- 265 Terminada a saponificação, desmonta-se o refrigerante, juntam-se 15 c. c. de água destilada, e deixa-se arrefecer. Transfere-se para um funil de decantação, lavando com 50 c. c. de álcool a 50 %. Adicionam-se 50 c. c. de éter do petróleo p. a. (ponto de ebulição 30° a 50° isento de hidrocarbonetos insaturados e aromáticos), agita-se enèrgicamente, e repete-se o tratamento com o éter do petróleo, mais duas vezes, passando para isso a camada hidro-alcoólica sucessivamente

para outros dois funis de decantação. Eliminam-se eventuais emulsões, empregando algumas gotas de álcool ou álcali.

As três camadas de éter do petróleo reúnem-se no primeiro funil de decantação, e agitam-se por três vezes com álcool a 50 % contendo algumas gotas de álcali (20 c. c. de cada vez). O éter do petróleo assim expurgado de pequenas porções de sabão dissolvido, filtra-se para um balão tarado e sêco. 266

Distila-se a maior parte do éter do petróleo, expulsa-se a restante sobre banho-maria, e seca-se o balão na estufa a 100°, por períodos de 15 minutos, até que o seu pêsô não varie em mais de 0,1 %. 267

Sendo : 268

p..... pêsô do balão
p'..... pêsô do balão com o insaponificável,

o insaponificável % é

$$\text{Insap. \%} = 20 (p - p')$$

O valor do insaponificável representa-se com uma casa decimal, considerando-se concordantes os ensaios que não defiram em mais de 0,05. 269

Bases de apreciação

As seguintes bases de apreciação aplicam-se a toda a banha de porco nacional, e igualmente, à banha de porco exótica. No quadro E, que se insere na 1.ª parte, pode-se verificar a semelhança entre os números limites destas bases e, os valores apresentados, por diversos autores, para as banhas de porco estrangeiras. Além disso, a banha de porco exótica deverá, quanto a nós, apresentar características idênticas à banha nacional, para que possa legalmente ser introduzida e consumida em território português.

I — *Análise prévia*: A banha de porco não deve conter em quantidade sensível, matérias estranhas, ou detritos de tecidos orgânicos. O cheiro e sabor devem ser normais.

Água, substâncias insolúveis nos solventes da gordura, e resíduo de incineração

- II — *Água* : A percentagem de água na banha de porco não deve exceder 0,5 %.
- III — *Substâncias insolúveis nos solventes da gordura* : A percentagem destas substâncias na banha de porco não deve exceder 2,0 %.
- IV — *Resíduo de incineração* : A percentagem de cinzas na banha de porco não deve exceder 0,1 %.
- V — *Substâncias conservantes* : Não é permitida a presença de qualquer conservante na banha de porco, excepto o sal das cozinhas, cuja quantidade deve ser tal que a percentagem de Cl não seja superior a 0,06 % (em relação à banha).

Pesquisa de gorduras e óleos estranhos

- VI — *Pesquisa de gorduras e óleos vegetais* : Na prova de acetato de fitosterol (método da digitonina) aplicado à banha de porco, a última fracção de cristalização (§ 102) deve fundir a uma temperatura inferior a 117° corrigidos. A pesquisa do óleo de sésamo ou gergelim, pela reacção de Soltsien, deve ser negativa.
- VII — *Pesquisa de óleos hidrogenados e sebos* : Na investigação do ácido isoleico, pelos métodos de Twitchell (§ 114), ou de Baughman e Jamieson (§ 123) aplicados à banha de porco, o índice de iodo dos ácidos gordos sólidos (§ 122) não deve exceder 3. Na cifra diferencial de Bomer (§ 125), o valor de Fg + 2 d não deve ser inferior a 71. No método de Kling, o ponto de fusão determinado (§ 138) não deve ser inferior a 61° nem superior a 63°.
- VIII — *Pesquisa de óleo de peixe ou baleia* : A pesquisa dos polibrometos na banha de porco, deve ser negativa.¹

¹ Tenham-se também em consideração as bases de apreciação XVIII, XIX, XX, XXI.

Características físicas

- IX — *Pêso específico a 20°* : O pêso específico a 20°/4°, da banha de porco, varia entre 0,920 e 0,936.
- X — *Côr* : O número que designa a côr da banha de porco não excede em geral 2,6, podendo excepcionalmente atingir 3,6.
- XI — *Índice de refração a 50° (pelo butiro-refractômetro Zeiss)* : O índice de refração a 50° determinado pelo butiro-refractômetro Zeiss varia em geral entre 1,4538 e 1,4556, podendo excepcionalmente atingir 1,4562.
- XII — *Ponto de fusão* : O ponto de fusão na banha de porco, determinado pelos métodos da Wizöff, de 1927 ou de 1930, varia em geral, entre 38,0° e 47,3°, podendo atingir 31,2° e 48,4°; determinado pelo método de Mieller varia, em geral, entre 31,6° e 40,9°, podendo atingir 28,0° e 45,2°.
- XIII — *Titer test* : O titer na banha de porco (método de Dalican) varia, em geral, entre 33,2° e 41,1° podendo atingir 32,8° e 41,6°.
- XIV — *Ponto de escorregamento (Slipping point)* : O ponto de escorregamento na banha de porco varia, em geral, entre 23,1° e 34,7° podendo atingir 21,8° e 34,9°.

Características químicas

- XV — *Grau de acidez* : Consideram-se impróprias para consumo as banhas de porco, que possuam grau de acidez superior a 2.
- XVI — *Índice de saponificação* : O índice de saponificação na banha de porco varia entre 192 e 200.
- XVII — *Índices de Reichert Meissl e de Polenske* : O índice de Reichert Meissl na banha de porco varia, em geral, entre 0,4 e 1,3, podendo atingir 1,5.
O índice de Polenske na banha de porco varia, em geral, entre 0,8 e 2,4, podendo atingir 2,6.
- XVIII — *Índice de iodo* : O índice de iodo na banha de porco, determinado pelos métodos de Wijs ou Hanus, varia em geral, entre 56 e 72, podendo atingir 53. O índice de iodo dos

ácidos gordos insolúveis, determinado por qualquer dos citados métodos, varia em geral, entre 58 e 74, podendo atingir 54 e 75. A diferença entre o índice de iodo da gordura e o dos respectivos ácidos gordos insolúveis varia entre 0 e 3.

- XIX — *Índice de sulfocianogénio* : O índice de sulfocianogénio na banha de porco varia, em geral, entre 48 e 58, podendo atingir 44.
- XX — *Insaponificável* : A percentagem de insaponificável na banha de porco varia entre 0,02 % e 0,3 %.
- XXI — Como a percentagem de insaponificável na banha de porco não ultrapassa 0,3 %, pode-se calcular a percentagem de ácidos gordos saturados G , ácido oleico O , e ácido linoleico L , nos ácidos gordos totais, em face das seguintes fórmulas :

$$G = 100 - (1,158 \times \text{Índice de sulfocianogénio})$$

$$O = 1,162 (2 \times \text{Índice de sulfocianogénio} - \text{Índice de iodo})$$

$$L = 1,154 (\text{Índice de iodo} - \text{Índice de sulfocianogénio})$$

O valor de G varia, em geral, entre 35 % e 41 %, podendo atingir 33 % e 49 %.

O valor de O varia, em geral, entre 46 % e 52 %, podendo atingir 39 % e 56 %.

O valor de L varia, em geral, entre 7 % e 18 %, podendo atingir 21 %.

Análise fiscal

A análise fiscal da banha de porco tem por fim verificar, quanto possível, se a referida gordura é própria para o consumo, e se está isenta de substâncias estranhas, incluindo óleos e gorduras que não provenham do tecido adiposo do porco. A gordura pode tornar-se imprópria para o consumo não só naturalmente, como pela adição de substâncias que a tal conduzam.

A *deterioração* (Base da apreciação I) é revelada pela análise prévia (§ 22).

O esquema seguinte indica-nos as determinações que podemos executar para a revelação de água, substâncias insolúveis nos solventes da gordura, cinzas, e também de outras gorduras e óleos.

- 1.º *Água* — Base da apreciação II :
 - Determinação preliminar segundo Polenske — § 26.
 - Perda de pêso a 105° — § 29.
 - Determinação directa da água — § 31.
- 2.º *Substâncias insolúveis nos solventes da gordura* (resíduos de tecidos orgânicos, argila, carbonatos como a cré, farinha, etc.) — Base de apreciação III :
 - Determinação do resíduo insolúvel no clorofórmio — § 33.
 - Determinação segundo a Wizöff — § 35.
- 3.º *Resíduo de incineração* (Substâncias minerais, em geral sal das cozinhas) — Base de apreciação IV :
 - Cinzas — § 41.
- 4.º *Substâncias conservantes* — Base de apreciação V :
 - a) Sal das cozinhas.
 - Determinação do Cl nas cinzas — § 44.
 - b) Ácido bórico e boratos ; aldeído fórmico e substâncias que dão lugar à sua formação ; ácido fórmico e formiatos ; ácido fluorídrico e fluoretos ; ácido sulfuroso e sulfitos ; hiposulfitos ; ácido salicílico e seus compostos ; ácido benzoico e benzoatos.
 - Determinação qualitativa respectiva — § 45 a § 89.
- 5.º *Gorduras e óleos vegetais* — Base de apreciação VI : ¹
 - Prova do acetato de fitosterol, para todas as gorduras e óleos vegetais — § 94.
 - Reacção de Soltsien ², só para o óleo de gergelim ou sésamo — § 105.

¹ Grandes quantidades de óleos vegetais produzem o abaixamento dos pontos de fusão, escorregamento e titer.

² Esta reacção revela igualmente os óleos e gorduras legalmente desnaturalizados com o óleo de gergelim ou sésamo.

Índices de saponificação e refração (bases de apreciação XI e XVI) só para os óleos de coco ¹ e coconote — § 207 e § 164.

6.º *Gorduras e óleos hidrogenados* — Base de apreciação VII :

Pesquisa do ácido isooleico — § 113.

Cifra diferencial de Bömer — § 125.

7.º *Gorduras e óleos animais* — Base de apreciação VII :

a) Sebos de boi ou carneiro e gordura de cavalo.

Pesquisa do ácido isooleico — § 113.

Cifra diferencial de Bömer — § 125.

Método de Kling — § 133.

b) Óleo de peixe ou baleia (Base de apreciação VIII).

Pesquisa dos polibrometos — § 141.

Cálculo da percentagem de ácido linoleico (Base de apreciação XXI).

8.º *Parafina e óleo de parafina* — Base de apreciação XX :

Determinação do insaponificável — § 263.

A análise vulgar da banha de porco deve incluir as seguintes determinações :

Análise prévia.

Água (determinação preliminar segundo Polenske).

Substâncias insolúveis nos solventes da gordura (resíduo insolúvel no clorofórmio).

Resíduo de incineração.

Determinação do Cl nas cinzas

¹ No caso de pequenas quantidades de óleo de coco e coconote, e necessitando-se revelá-las em especial, pode seguir-se o método de Valenta ou o de Alexander Peter. Consulte-se para isso : Elsdon : *Edible Oils and Fats*, 1926, pág. 89 e 343 ; Alexander Peter : *Vorproben zur Erkennung Kleinerer Mengen von geärteten Olen Talgen und von Fetten der Palmfettgruppe im Schweinefett*, in-Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel, 1934, pg. 521, volume 68 (November).

Determinações qualitativas do ácido bórico e boratos, aldeído fórmico, ácido fórmico, ácido salicílico.

Côr.

Índice de refração a 50°.

Ponto de fusão.

Grau de acidez.

Se os resultados destas determinações são normais, execute-se:

Prova do acetato de fitosterol.

Investigação do ácido isooleico.

Cifra diferencial de Bömer.

Insaponificável.

SUMMARY

The present work was undertaken by the writer at «Laboratório Químico Central (Laboratório de Belém)», Ministry of Agriculture. It is divided into two parts.

The first part deals with the analytical results obtained from 30 samples of Portuguese lard warranted by «Brigadas Técnicas da Direcção Geral dos Serviços Agrícolas». The samples came from swine killed at about two years of age; the race of the animals and the quality of the adipose tissue wherefrom the lard was extracted, are shown in Table A.

The methods used in the analysis of the samples and the results obtained together with the values of M , σ and σ_M are presented in Table B. The maximum and the minimum values are: water 0,18-0,02; impurities 1,9-0,3; ash 0,068-0,002; salt (Cl) 0,033-0,001; iodine value of solid acids 2,5-0,5; Bömer's test ($MG + 2d$) 75,2-71,4; Kling's test 62,8-61,0; specific gravity (20°/4°) 0,936-0,920; colour (Wizöff) 3,6-1,0; refractive index (50°) 1,4562-1,4538; melting point (Wizöff) 48,4°-36,7°; titer test 41,6-32,8; slipping point 34,9°-21°; acid value (number % of c. c. of N solution) 7,0-0,5; saponification value 200-192; Reichert Meissl value 1,5-0,4; Polenske value 2,6-0,8; iodine value 72-53; thiocyanogen value 58-44; unsaponifiable matter % 0,3-0,02; fatty acids % 89,3-88,8; iodine value of fatty acids 75-54; saturated acids % 43,7-29,2; oleic acid % 49,8-35,1; linolic acid % 18,5-7,2; glycerol % 10,9-10,5.

The methods folowed for determining the melting point are compared in

Table C through analysis of variance. The significance of the methods (the Wijs method and the Hanus method) used in the determination of the iodine value is discussed in Table D.

Besides the methods followed in the chemical analysis of the samples the writer presents in the second part some bases for estimating lard and suggests how to carry out the Control Analysis.

ZUSAMMENFASSUNG

Die im Laboratório Químico Central do Ministério da Agricultura (Laboratório de Belém) durchgeführte Arbeit ist in zwei Abschnitte geteilt:

Nachdem der Verfasser einige Betrachtungen über das der Untersuchung unterzogene Fett angestellt hat, veröffentlicht er im I. Teil die an 30 Proben portugiesischen Schweineschmalzes, deren Reinheit durch die Brigadas Técnicas da Direcção Geral dos Serviços Agrícolas verbürgt war, beobachteten Untersuchungsergebnisse. Die Muster rühren von etwa 2 Jahre alten Schweinen her, deren Rasse und Mästungsverfahren auf Tabelle A verzeichnet sind, desgleichen die Art des Fettgewebes, das zum Auslassen des Schmalzes verwandt wurde. Die im Einzelnen angewandten Verfahren sind im 2. Teil beschrieben. Die Ergebnisse, wie auch die Werte von M , σ und σ_M sind in der Tabelle B aufgeführt. Die erhaltenen Maximal — bzw. Minimalwerte waren: Wasser 0,18-0,02; «Nichtfett» (ausser Wasser) 1,9-0,3; Aschenbestandteile 0,068-0,002; Chloride (als Cl) 0,033-0,001; Isoölsäureprobe (Jodzahl) 2,5-0,5; Schmelzpunkts-Differenzmethode (Bömer) 75,2-71,4; Kling'sche Zahl 62,8-61,0; Spezifisches Gewicht bei 20°/4° 0,936-0,920; Farbmessung (nach Wizöff) 3,6-1,0; Refraktion bei 50° 1,4562-1,4538; Schmelzpunkt (nach Wizöff) 48,4°-36,7° «Titer» 41,6-32,8; «Sleeping point» 34,8-21,8°; Säuregrad 7,0-0,5; Verseifungszahl 200-192; Reichert-Meissl-Zahl 1,5-0,4; Polenske Zahl 2,6-0,8; Jodzahl (Hanus) 72-53; Rhodanzahl 58-44; Unverseifbares 0,3-0,02%; Gesamtfettsäuren 89,3-88,8%; Jodzahl der Gesamtfettsäuren 75-54; gesättigte Säuren 43,7-29,2%; Ölsäure 49,8-35,1%; Linolsäure 18,5-7,2%; Glycerin 10,9-10,5%. In der Tabelle C werden die für die Bestimmung des Schmelzpunktes angewandten Verfahren aufgrund der Analyse der Variationen verglichen. In der Tabelle D wird die jeweilige Bedeutung der für die Jodzahlbestimmung angewandten Methoden (Wijs und Hanus) bewertet.

Im 2. Teil (Entwurf für das amtliche Untersuchungsverfahren) bringt Verfasser, ausser der bereits weiter oben angegebenen Beschreibung der angewandten Verfahren, noch einen Abschnitt über die Grundlagen fuer die Bewertung von Schweineschmalz und zum Schluss einen Teil, in welchem der Modus, die Untersuchung seitens des Lebensmittelkontrollamts durchzuführen, dargelegt wird.

BIBLIOGRAFIA

- Convention Internationale pour l'Unification de la Presentation des resultats d'Analyse des Matières destinées a l'Alimentation de l'Homme et des Animaux. *Ann. Fals.* (1931), 69.
- AUERBACH, L. Beitrag zur Erkennung von pflanzlichen und tierischen Fetten. *Ztschr. f. Unters. d. Lebensm.* (1936), 71, 276.
- BEHRE, ALFRED, Kurgefasstes Handbuch der Lebensmittelkontrolle. (1935).
- BÖMER, A. Fette. In: *Handbuch der Lebensmittel-Chemie* — A. Bömer, A. Juckenack, J. Tilmans. (1933), I, 255.
- . Speisefette und-Ole. In: *Die Untersuchung Landwirtschaftlich und landwirtschaftlich-gewerblich wichtiger Stoffe. König.* (1926), 4.^a ed., II, 599.
- BOLTON, E. RICHARDS, Oils, Fats and Fatty Foods. (1928).
- BRUÉRE, P. e FOURMONT, A. Reactions de Rancissement des Graisses. *Ann. Fals.* (1933), 91 e 132.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, Official and Tentative Methods of Analysis. (1935).
- COE, N. R. ET LE CLERC, J. A. Etudes photochimiques sur la rancidité. *Ann. Fals.* (1934), 298.
- CONSTAZO, GIOVANNI e CORTEZ, ALBERTO. Balanças de precisão. (1923).
- DAVIDSOHN, J. Untersuchungsmethoden der öle, Fette und Seifen. (1926).
- . Analyse des Huiles et des Graisses au point de vu du rancissement. *Ann. Fals.* (1931), 233.
- ELSDON, G. D. The Chemistry and Examination of Edible Oils and their substitutes and adulterants. (1926).
- FRISTSCH, J. Fabrication de la Margarine et des Graisses Alimentaires. (1927).
- . Fabrication et Raffinage des Huiles et Graisses d'Origine Animale. (1927).
- GHOSE, M. N. ET PAL, H. K. Reactions colorées pour l'Identification des huiles de Poisson hydrogenées. *Chim. & Industrie.* (1935), 34, 1388.
- GIL, JOSÉ CASARES. Tratado de Técnica Física. (1924).
- . Tratado de Analisis Quimico. (1927), II.
- GIRI, K. VENKATA, AND BHARGAVA P. N. Differentiation of Oils by Enzimic Hydrolysis. *Ind. Eng. Chem.* (1937), IX, 394.
- GRIFFITHS, CHARLES ET LÉVI, LUCIEN. Traité d'Analyses Industrielles. (1924).
- GROSSFELD, J. Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel. (1927).
- GULLIN, R. Analyses Alimentaires. (1923).
- HAMMOND, JOHN, AND MURRAY, G. N. The Body proportions of different breeds of Bacon Pigs. *J. Agr. Sci.* (1937), XXVII, 394.
- HAWLEY, H. Emploi de la reaction á l'acetate de phytosteryle pour l'analyse

- courante des graisses de beurre presentant des indices de Reichert-Meissl situées à la limite. *Chim. & Industrie*. (1934), 31, 641.
- HILDITCH, T. P. Die Fettsäuren der natürlichen Fette. F. Die Verteilung der Fettsäuren in den technologisch wichtigeren Fette. In: *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*. H. Schönfeld. (1936), I, 68.
- . Die Glyceride. II Die natürlichen Fettglyceride. In: *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*. H. Schönfeld. (1936), I, 216.
- HOLDE, D. Huiles et Graisses Minérales, Végétales et Animales leurs Dérivés, leurs Succédanés. (1929).
- HUGEL, E. Technologie der Fetthärtung. In: *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*. H. Schönfeld. (1937), II, 135.
- IBAÑES, M. MAESTRE. Doce Conferencias de Analisis de Alimentos. (1931).
- IRVIN, W. H., BAILEY, R. W., LAW, T. C., LONG, C. P., MORRISON, H. J. SHEELY, M. L., TOLMAN, E. M., TREWTHICK, H. P. AND VOLLERTZEN, J. J. Report of Committee on Analysis of Commercial Fats and Oils. American Chemical Society. *Ind. Eng. Chem.* (1936), VIII, 233.
- JAMESON, GEORGE S. Vegetable Fats and Oils. (1932).
- KASSLER, FELIX. Speisefette einschliesslich Margarine und Margarin schmalz-Speiseöle. In: *Das Osterreichische Lebensmittelbuch (Codex Alimentarius Austriacus)*. (1927), XI e XII.
- KAUFMANN, H. P. Fette und Wachse. In: *Handbuch der Pflanzenanalyse*. G. Klein. (1932), II, 590.
- KELEN, VAN DER. Recherche des graisses Hydrogénées dans le Saindoux.
- KLING, M. ANDRÉ. Methodes Actuelles d'Expertises employées au Laboratoire Municipal de Paris et Documents sur les matières Relatives a l'Alimentation. (1922), II.
- KOFLER, L., ET SCHAPER, E. Micro-identification de l'acetate de phytostérine. *Chim. & Industrie*. (1935), 34, 908.
- LEWKOWITSCH, J. Technologie et Analyse Chimiques des Huiles, Graisses et Cires. (1909), II.
- LIVERSEEGE, J. F. Adulteration and Analysis of Foods and Drugs. (1932).
- MANGRANÉ, DANIEL. Química Analítica y Fisiológica de los Aceites y Grasas Vegetales y Animales. (1929).
- MARCUSSON, J. Manuel de Laboratoire pour l'Industrie des Huiles et Graisses. (1929).
- MEDWEDTSCHUK, P. Chemische Verfahren zur Qualitätsbestimmung des von Schwein produzierten Talgefettes. *Ztschr. f. Unters. der Lebensm.* (1934), 67, 223.
- MIELLER, HERBERT. Eine neue Schmelzpunktbestimmungsmethode. *Ztschr. Unters der Lebensm.* (1935), 69, 73.
- NESENI, RAIMUND. Fluoreszenzerscheinungen im ultravioletten Licht bei ausgebratenem Schweinefett. *Ztschr. f. Unters. der Lebensm.* (1934), 67, 192.

- NETTO, ISIDORO D'OLIVEIRA CARVALHO COSTA. Subsídios para o estudo do índice de Iodo do Azeite Nacional. *Revista Agronômica*. (1935), 23, 324, 337. (1936), 24, 91-110 e 135-163.
- NIELSEN, S. SCHMIDT E OWE AAGE. Die Bestimmung der Iodzahl. (1923).
- PATZSCH, HERBERT. Nahrungsmittelkontrolle nach amtlicher Methoden. (1935).
- PELLERIN, GEORGES. Guide pratique de l'Expert Chimiste en Denrées Alimentaires. (1928).
- PELTZER, JOSEF. Vereinfachtesvakuumesterverfahren zum Nachweis von Margarine und gehärteten Fetten. *Ztschr. f. Unters. der Lebensm.* (1934), 67, 529.
- PERRIER, REMY. Cours Elementaire de Zoologie. (1925).
- PETER, ALEXANDER. Vorproben zur Erkennung Kleinerer Mengen von gehärteten öle, Talgen und von Fetten der Palmfettgruppe in Schweinefett. *Ztschr. f. Unters. der Lebensm.* (1934), 68, 521.
- RAVENNA, CIRO. Manuale di Analisi Chimica Agrária e Bromatologica. (1932).
- RIVALS, PAUL ET MARGAILLAN, LOUIS. Matières Grasses et Industries Dérivées, Cires. (1934).
- SCHLENKER, E. Dosage de l'Eau dans les Savons et les Graisses par la Methode de Distillation. *Ann. Fals.* (1932), 218.
- SCHÖNFELD, H. Die Gewinnung der Tierischen Fetten. In: *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*. H. Schönfeld. (1936), I, 786.
- SCOTT, WILFRES W. Standard Methods of Chemical Analysis. (1925).
- TAFFEL, A. ET REVIS, C. Evaluation de la rancidité dans les huiles et les graisses. *Ann. Fals.* (1931), 427.
- TAUFEL, K. Physikalische Methoden. In: *Handbuch der Lebensmittel-Chemie A Bömer, A. Juckenack, J. Tillmans*. (1934), II, 1^o.
- TOMMASI, G. Sur les Methodes d'analyses des huiles dans le but d'empêcher les fraudes. *Chim. & Industrie*. (1934), 32, 893.
- ULLMANN, FRITZ. Enciclopédia de Quimica Industrial. (1931), V, 410; (1933) XI, 88.
- VIZERN ET GUILLOT. Contribution au Dosage des Polybromures. *Ann. Fals.* (1937), 329.
- WASSILJEW, B. A. Methode d'Analyse Differentielle des Graisses Animales. *Chim. & Industrie*. (1933), 29, 898.
- WINKLER, L. W. Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das Chemische Laboratorium. (1931).
- W.I.Z.Ö.F.F. Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fettindustrie. (1927); I.
- . Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fet- und Wachs Industrie. (1930), I (2 ed.) e II.
- WOODMAN, A. G. — Food Analysis. (1931).





RÓ
MU
LO



CENTRO CIÊNCIAS VVA
UNIVERSIDADE COIMBRA

1329701244

