



**Universidade Federal do Rio de Janeiro**  
**Centro de Tecnologia**  
**Escola de Química**



Hinc patriam sustinet

**Instituto Superior de Agronomia**  
**Universidade Técnica de Lisboa**

# **Caracterização Química dos Azeites Brasileiro e Português**

**Joana Ride Sales**

**Projeto Final de Curso**

**Orientadora:**

**Ana Lúcia do Amaral Vendramini, D.Sc.**

Rio de Janeiro, Julho de 2011

# **Caracterização Química dos Azeites Brasileiro e Português**

Joana Ride Sales

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro de Alimentos.

**Orientado por: Ana Lúcia do Amaral Vendramini D.Sc**

Rio de Janeiro, Julho de 2010

## **Agradecimentos**

À minha família, incluindo Jorge e Isabel São Martinho por terem permitido a minha estadia no Brasil, podendo assim usufruir desta oportunidade e pela ajuda e força que sempre me deram e com a qual vou poder sempre contar e por acreditarem em mim.

Aos meus amigos Miguel e Luísa pela ajuda incansável, sem a qual eu não teria conseguido realizar este trabalho, à amizade e força que me deram desde o início.

À Professora Ana Lúcia Vendramini, por me tão bem ter recebido no Brasil e pela ajuda e apoio que me deu.

À Professora Suely Freitas pela ajuda e apoio.

Ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA pela valiosa e imprescindível colaboração nas análises térmicas da pesquisadora Léa Maria de Almeida Lopes.

À Professora Doutora Suzana Ferreira Dias, pela ajuda e força.

À Engenheira Paula Vasconcelos por toda a ajuda e disponibilidade durante o trabalho no LET.

À Emília, Gabriel e João pela imensa ajuda, animo e apoio que me deram durante todo o trabalho.

Aos meus amigos que mesmo longe, sempre estiveram do meu lado e acreditaram em mim.

Ao Henrique pelo apoio, carinho, amizade, incentivo, por estar sempre do meu lado, nos bons e maus momentos e por ter sido o meu suporte durante toda a elaboração do trabalho.

## Resumo

O azeite é obtido da prensagem das azeitonas (fruto da Oliveira, *Olea europea* L.), conservando o sabor, aroma e propriedades originais. A região mediterrânea é responsável por 978% da produção mundial. Além da composição equilibrada em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados, também possui ácidos graxos essenciais, teores elevados de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) e antioxidantes naturais (tocoferóis e polifenóis), fazendo com que, quando consumido com frequência, confira benefícios para a saúde humana. Este trabalho teve como objetivo comparar as características de azeites do Brasil e de Portugal, através da determinação do índice de acidez, peróxidos, grau de oxidação (p-anisidina e valor total), composição em ácidos graxos e estabilidade térmica, após sofrerem aquecimentos ou frituras. A temperatura constante (180°C) os resultados indicam aumento da acidez com o tempo de aquecimento e variação no índice de peróxidos. Em geral, tanto no ensaio de aquecimento como de fritura, ocorreu uma diminuição dos ácidos graxos insaturados, nomeadamente o oleico e linoleico. Nos parâmetros estudados, o azeite brasileiro apresentou maior estabilidade, em comparação ao azeite português, no entanto, na análise térmica, o azeite português mostrou-se mais resistente em 10 °C. Ambos são homogêneos e predominantemente ricos em triglicéridos. As diferenças dos valores encontrados nas várias análises realizadas podem ter sido influenciadas por fatores como a variedade de azeitona utilizada, a influência ambiental e geográfica, processo de cultivo, processos de obtenção do azeite ou mesmo a presença de maior ou menor quantidade de antioxidantes naturais.

**Palavras-chave:** Azeite, aquecimento, fritura, caracterização química, análise térmica.

## Abstract

The olive oil is obtained from the pressing of olives (fruit of the olive tree, *Olea europea L.*), preserving the flavor, aroma and unique properties. The Mediterranean region is responsible for 97% of world production. In addition to the balanced composition of saturated fatty acids, monounsaturated and polyunsaturated fats, it also has essential fatty acids, high levels of fat-soluble vitamins (A, D, E and K) and natural antioxidants (tocopherols and polyphenols), so that, when consumed frequently, confers benefits on human health. This study aimed to compare the characteristics of olive oils from Brazil and Portugal, by determining the acid value, peroxide value, degree of oxidation (p-anisidine and total value), fatty acid composition and thermal stability, after suffering heating and frying. At constant temperature (180 ° C) the results indicate increased acidity with increasing of heating time and variation on peroxide values. In general, in both heating and frying, was observed a decrease of unsaturated fatty acids, namely oleic and linoleic. In the studied parameters, the Brazilian oil presented greater stability, compared to the Portuguese olive oil, however, on the thermal analysis, the Portuguese olive oil was more resistant by 10 ° C. Both are predominantly homogeneous and rich in triglycerides. The differences of the values found in the various tests carried out may have been influenced by factors such as the variety of olives used, the environmental and geographic influence, cultivation process, the process of obtaining olive oil or even the presence of greater or lesser amount of natural antioxidants.

**Keywords:** Olive oil, heating, frying, chemical characterization, thermal analysis.

## Sumário

1. Introdução.....	13
2. Objetivos.....	15
2.1 Objectivos específicos.....	15
3. Revisão Bibliográfica .....	16
3.1 Azeite .....	16
3.1.1 Composição química do azeite.....	18
3.1.1.1 Triacilglicerídeos .....	19
3.1.1.2 Hidrocarbonetos.....	22
3.1.1.3 Fosfolípidos.....	22
3.1.1.4 Esteróis .....	22
3.1.1.5 Álcoois alifáticos.....	23
3.1.1.6 Ceras .....	23
3.1.1.7 Compostos fenólicos.....	24
3.1.1.8 Pigmentos .....	24
3.1.1.9 Vitaminas .....	25
3.1.1.9.1 Tocoferóis .....	25
3.1.1.10 Compostos voláteis e aromáticos .....	26
3.2.1 Produção do Azeite Brasileiro .....	30
3.3 Classificação do Azeite .....	32
3.4 O Azeite na Economia Mundial .....	34
3.4.1 Produção .....	34
3.4.2 Consumo .....	36
3.4.3 Importação.....	37
3.4.4 Exportações.....	38
3.5 Importância do azeite para a saúde .....	39
3.6 Reações de degradação no azeite.....	42
3.7 Análises Térmicas.....	48
4. Metodologia .....	49
5. Características das matérias-primas .....	50
6. Análises efetuadas .....	52
6.1 Preparação das matérias-primas .....	52
6.2 Análises Químicas.....	54

6.2.1	Determinação da Acidez.....	54
6.2.2	Determinação de Peróxidos .....	55
6.2.3	Índice de p-anisidina (IpA) .....	56
6.2.4	Valor Total de Oxidação .....	56
6.3	Análises Cromatográficas .....	57
6.3.1	Determinação dos Ácidos Graxos (GC).....	57
6.4	Análises Térmicas.....	58
7.	Resultados e Discussão .....	59
7.1	Análises visuais.....	59
7.2	Análises Químicas.....	60
7.2.1	Determinação da Acidez.....	60
7.2.2	Determinação de Peróxidos .....	63
7.2.3	Índice de p-anisidina (IpA) .....	66
7.2.3.1	Valor total de oxidação.....	68
7.3	Análises cromatográficas .....	70
7.3.1	Determinação dos Ácidos Graxos (GC).....	70
7.4	Análises térmicas .....	74
8.	Conclusão.....	77
8.1	Considerações Finais.....	78
9.	Referências bibliográficas.....	79
Anexo 1	– Cromatogramas.....	82

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Informações de rotulagem dos azeites analisados.....	51
Tabela 2 - Tabela da análise de determinação de acidez em ácido oléico (g/100g), no ensaio de aquecimento. ....	60
Tabela 3 - Tabela da análise de determinação de acidez em ácido oléico (g/100g), no ensaio de fritura. ....	61
Tabela 4 - Tabela da análise de determinação de Peróxidos em miliequivalentes de oxigênio por kg de amostra (meq O <sub>2</sub> /kg), no ensaio de aquecimento.....	63
Tabela 5 - Tabela da análise de determinação de Peróxidos em miliequivalentes de oxigênio por kg de amostra (meq O <sub>2</sub> /kg), no ensaio de fritura. ....	64
Tabela 6 - Tabela da análise de determinação do índice de p-anisidina, no ensaio de aquecimento. ....	66
Tabela 7 - Tabela da análise de determinação do índice de p-anisidina, no ensaio de fritura.....	67
Tabela 8 - Tabela da análise de determinação do valor total de oxidação, no ensaio de aquecimento. ....	68
Tabela 9 - Tabela da análise de determinação do valor total de oxidação, no ensaio de fritura.....	69
Tabela 10 - Composição em ácidos graxos do azeite Português após o ensaio de aquecimento.....	70
Tabela 11 - Composição em ácidos graxos do azeite Brasileiro após o ensaio de aquecimento.....	71
Tabela 12 - Composição em ácidos graxos do azeite Português após o ensaio de fritura.....	72
Tabela 13 - Composição em ácidos graxos do azeite Brasileiro após o ensaio de fritura.....	73



## Lista de Figuras

Figura 1 - Oliveira, <i>Olea europaea L.</i> e azeitonas .....	16
Figura 2 - Molécula de um triacilglicerol, onde os R são diferentes ácidos graxos. ....	19
Figura 3 - Lavagem dos frutos.....	27
Figura 4 - Extração mecânica por moinhos de martelos .....	28
Figura 5 - Termobatedura .....	29
Figura 6 – Decantador Centrifugo .....	29
Figura 7 - Deposito de armazenamento .....	30
Figura 8 - Localização de Minas Gerais, Maria da Fé, adaptado do Google Earth.....	31
Figura 9 - Principais tipos de azeite .....	32
Figura 10 - Esquema simplificado da auto-oxidação, adaptado de Velasco (2002).....	45
Figura 11 - Azeite extra virgem Vineves, Portugal – A1 .....	50
Figura 12 - Azeite extra virgem EPAMIG, Brasil – A2 .....	50
Figura 13 - Cromatógrafo Gasoso.....	57
Figura 14 - TGA (Thermogravimetric Analyzer).....	58
Figura 15 - Aspeto visual dos azeites Português (A1) e Brasileiro (A2) .....	59
Figura 16 - Aspeto da embalagem dos azeites Português (A1) e Brasileiro (A2) .....	59
Figura 17 – Curva de TGA do azeite português sem aquecimento.....	74
Figura 18 - Curva de TGA do azeite brasileiro sem aquecimento.....	75
Figura 19 - Comparação da análise térmica entre os dois azeites.....	76

## Lista de Gráficos

Gráfico 1 - Maiores Produtores Mundiais de Azeite em 2010 .....	34
Gráfico 2 - Produção de Azeite na União Europeia (em 1000 ton).....	35
Gráfico 3 - Maiores consumidores de azeite em 2010 .....	36
Gráfico 4 - Maiores importadores de azeite em 2010.....	37
Gráfico 5 - Principais exportadores de Azeite em 2010 .....	38
Gráfico 6 – Comportamento do Índice de Acidez das amostras ao longo dos aquecimentos. ....	60
Gráfico 7 - Comportamento do Índice de Acidez das amostras ao longo das frituras. ....	62
Gráfico 8 - Comportamento do Índice de Peróxidos das amostras ao longo dos aquecimentos. ....	63
Gráfico 9 - Comportamento do Índice de Peróxidos das amostras ao longo das frituras. ....	64
Gráfico 10 - Comportamento do índice de p-anisidina das amostras ao longo dos aquecimentos. ....	66
Gráfico 11 - Comportamento do índice de p-anisidina das amostras ao longo das frituras.....	67
Gráfico 12 - Comportamento do valor total de oxidação das amostras ao longo dos aquecimentos. ....	68
Gráfico 13 - Comportamento do valor total de oxidação das amostras ao longo das frituras.....	69

## Lista de Abreviaturas e Siglas

AG – Ácidos Graxos

AGI – Ácidos Graxos Insaturados

AGMI – Ácidos Graxos Monoinsaturados

AGPI – Ácidos Graxos Poliinsaturados

AGS – Ácidos Graxos Saturados

ANVISA – Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

AOAC – Association of Official Analytical Chemists

CG – Cromatógrafo Gasoso

COI – *Internacional Olive Council*

DAG – Diacilgliceróis

EPAMIG – Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais

HDL – *High-density lipoprotein*

HPLC – *High-Pressure Liquid Chromatography* (Cromatografia líquida de alta eficiência)

IA – Índice de acidez

IP – Índice de Peróxidos

IpA – Índice de p-anisidina

ICTA – Confederação Internacional de Análises Térmicas

LDL – *Low-density lipoprotein*

MAG – Monoacilgliceróis

TAG – Triacilgliceróis

TBA – Teste de Ácido Tiobarbitúrico

TGA – *Thermogravimetric Analyzer*

VTO – Valor Total de Oxidação

## 1. Introdução

A oliveira (*Olea europaea* L., Família *Oleaceae*) é uma planta originária da Bacia do Mediterrâneo. O nome genérico *Olea* vem do latim *oliva*, ou do grego *elai* que significa óleo. Do fruto maduro da oliveira, a oliva (azeitona), extraí-se o azeite (Oliveira, Vieira Neto, Gonçalves, Villa, & Oliveira da Silva, 2010).

As características químicas, biológicas, nutricionais e organolépticas fazem com que o azeite seja um produto ímpar muito apreciado e muito consumido, principalmente na Bacia do Mediterrâneo, fazendo parte da base da alimentação Mediterrânea.

A sua importância ao longo dos tempos resultou das suas múltiplas utilizações, na alimentação, na medicina, em produtos de beleza, combustíveis para iluminação, lubrificante para ferramentas e alfaías agrícolas e impermeabilizantes para as fibras têxteis (Oliveira, Vieira Neto, Gonçalves, Villa, & Oliveira da Silva, 2010).

Na alimentação, o azeite pode ser utilizado como tempero, ou como óleo de fritura ou aquecimento para a confecção dos alimentos. Além das suas qualidades dietéticas, o azeite ocupa um lugar insubstituível no plano gastronômico. Para além da composição equilibrada em ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados, possui ácidos graxos essenciais fundamentais para a sobrevivência humana, teores elevados de vitaminas lipossolúveis (A, D, E e K) e antioxidantes naturais (tocoferóis e polifenóis) (Santos, 2009). Estas características fazem com que, quando consumido com frequência, confira benefícios para a saúde humana.

Neste trabalho iram comparadas as características físico-químicas de dois azeites, provenientes de Portugal e Brasil, após sofrerem aquecimentos e frituras.

A fritura de alimentos é uma operação importante por ser um processo de preparação rápida de alimentos e por conferir aos produtos fritos, características únicas de odor e sabor (Damy & Jorge, 2003).

Em frituras domésticas, o óleo de fritura é normalmente utilizado em seis e, em alguns casos, nove ou dez sessões sucessivas (Andrikopoulos, Kalogeropoulos, Falirea, & Barbagianni, 2002). Temos que ter em conta, o tipo, o tamanho e a composição dos alimentos que estamos a cozinhar.

As altas temperaturas utilizadas provocam uma série de reações químicas, incluindo a hidrólise, oxidação e polimerização, que formam compostos de degradação que podem alterar a qualidade funcional, sensorial e nutricional dos alimentos.

A duração de aquecimento, o tipo de fritura e aquecimento, o grau de insaturação do óleo e a presença de pró-oxidantes e anti-oxidantes pode afetar o desempenho geral do processo, alterando as características originais do alimento. Desta forma, é importante efetuar estudos para conhecer os comportamentos de óleos vegetais, utilizados no preparo de alimentos de consumo imediato, tanto em processos de fritura quanto em aquecimento, e conhecer o grau de alteração dos óleos por meio de métodos analíticos (Damy & Jorge, 2003).

De acordo com Morelló *et al.*, (2004) o consumidor é cada vez mais exigente com a qualidade dos produtos alimentares e com a durabilidade dos mesmos até ao ato de consumo.

## **2. Objetivos**

Este trabalho teve como objetivo geral comparar, através da avaliação dos parâmetros físicos e químicos, as características de azeites oriundos do Brasil, produzido com azeitonas provenientes de Minas Gerais, e Portugal, produzido com azeitonas provenientes de todo o país.

### **2.1 Objectivos específicos**

Os objetivos específicos foram:

- Determinação do índice de acidez e índice de peróxidos das amostras nos diferentes tipos de aquecimentos.
- Avaliação do grau de oxidação das amostras nos diferentes tipos de aquecimentos.
- Determinação da composição em ácidos graxos das diferentes amostras de azeite.
- Caracterização das matérias-primas.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Azeite

O azeite é obtido através da prensagem das azeitonas (fruto da Oliveira, *Olea europea* L.) (Figura 1), em quantidades que vão de 15 a 25% do peso total do fruto, podendo em alguns casos chegar até 30%, conservando o sabor, aroma e todas as suas propriedades originais (Percussi, 2007).



**Figura 1** - Oliveira, *Olea europea* L. e azeitonas

É uma óleo vegetal extraída da azeitona exclusivamente por processos mecânicos e físicos, sendo usado como tempero ou como meio de processamento. É líquido à temperatura ambiente, apresentando uma densidade de 0,910 a 0,916 kg/m<sup>3</sup>. O seu ponto de fusão varia entre 5 °C a 7 °C, sendo a sua temperatura “crítica” entre 210 °C a 220 °C, na qual o azeite se começa a decompor por excesso de calor, podendo existir somente em forma de gás (Percussi, 2007).

Trata-se de um alimento clássico da cozinha contemporânea, usado abundantemente na culinária desde tempos remotos, nomeadamente na dieta mediterrânica tradicional.

Atualmente, a região mediterrânica é responsável por 97% da produção mundial de azeite, favorecida pelas suas condições climáticas, propícias ao cultivo das oliveiras, com bastante sol e clima seco.



É também um produto bastante consumido, devido aos seus benefícios para a saúde e às características organolépticas que advêm da sua composição. Esta é influenciada por vários fatores, que determinam a qualidade do azeite. Assim, o controlo da qualidade e a melhoria das características do azeite têm sido objetos de inúmeros estudos.

Para obter um azeite virgem de qualidade é necessário utilizar azeitonas exclusivamente provenientes da árvore, que se encontrem sãs, no ponto ótimo de maturação e que sejam recém colhidas. É necessário também, ser muito exigente e rigoroso com o estado dos materiais que entram em contacto com o azeite, condições gerais de limpeza e higienização, como também de todos os locais de laboração. O controle das temperaturas utilizadas é um controle que deve ser registrado regularmente (Santos, 2009)

O azeite extra virgem é considerado o melhor azeite para consumo humano devido às suas características organolépticas, estabilidade oxidativa e composição química. É um dos óleos vegetais que pode ser consumido diretamente cru e contém elementos nutricionais importantes, entre os quais vitaminas e antioxidantes (Baccouri, et al., 2008).

### 3.1.1 Composição química do azeite

O azeite é composto na sua maioria por triacilgliceróis ( $\approx 99\%$ ), ácidos graxos livres, monoacilgliceróis (MAG) e diacilgliceróis (DAG), hidrocarbonetos (principalmente esqualeno), esteróis, alcoóis alifáticos, vitaminas lipossolúveis (A,D,E e K) e pigmentos, assim como diversos compostos fenólicos e voláteis (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006; Gouveia, 1995)

Os óleos e as gorduras são, juntamente com os hidratos de carbono e as proteínas, nutrientes essenciais para o homem, sendo a maior fonte de energia da dieta humana, com cerca de 9 kcal/g (Seeley, Stephens, & Tate, 2005).

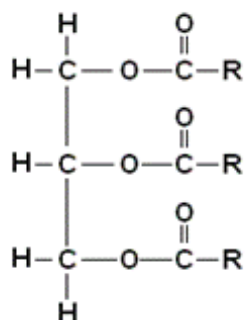
Quimicamente, os constituintes do azeite podem dividir-se em duas frações, uma saponificável, fração que permite a formação de sabões devido à hidrólise em meio alcalino, e uma insaponificável (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

A fração saponificável inclui maioritariamente os triacilgliceróis (TAG), com cerca de 98-99%, e em pequena quantidade di- e monoacilgliceróis e ácidos graxos livres, responsáveis pela acidez do azeite (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

Segundo Gouveia, (1995) Boskou, (2006) a fração insaponificável é solúvel em água, representa cerca de 2% do azeite e inclui várias substâncias, como hidrocarbonetos, fosfolípidos, esteróis, alcoóis alifáticos, ceras, compostos fenólicos, pigmentos, vitaminas, tocoferóis e compostos voláteis e aromáticos. Principal responsável pelas características organolépticas e pelo valor biológico e nutricional do azeite.

### 3.1.1.1 Triacilglicerídeos

Os triacilgliceróis são constituídos por 3 moléculas de ácidos graxos (AG), ligados na forma de ésteres a uma molécula de glicerol (Figura 2).



**Figura 2** - Molécula de um triacilglicerol, onde os R são diferentes ácidos graxos.

Os triacilgliceróis podem ser constituídos por ácidos graxos do mesmo tipo ou por ácidos graxos de diferentes tipos.

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos e podem apresentar cadeia curta, com dois a quatro átomos de carbono, média, com seis a dez átomos de carbono ou longa, com mais de dez átomos de carbono. Podem ser classificados como: saturados (AGS), com ausência de insaturações, e insaturados (AGI), sendo monoinsaturados (AGMI) com apenas uma insaturação ou poliinsaturados (AGPI) com mais do que uma insaturação. As insaturações são usualmente do tipo *Cis*, mas também existem os ácidos graxos com insaturações do tipo *Trans*.

A composição em ácidos graxos depende da zona de produção, latitude, clima, variedade de azeitona e o seu estado de maturação (Cunha, Amaral, & Fernandes, 2006).

A maior parte dos ácidos graxos presentes no azeite são insaturados, havendo ácidos graxos monoinsaturados (AGMI), em proporções que variam entre 55 a 80% dos ácidos graxos totais. Os ácidos graxos poliinsaturados representam 4 a 20% e os ácidos saturados 5 a 15% dos ácidos graxos totais (Gouveia, 1995). Em menor proporção, existem ácidos graxos livres, entre 0,5 e 1% dos ácidos graxos totais (Santos, 2009).

O azeite é constituído por um perfil de ácidos graxos característico, onde predomina o ácido oléico (C18:1), embora o ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoleico (C16:1), ácido esteárico (C18:0) e o ácido linoléico (C18:2) também estejam presentes em quantidades significativas (Santos, 2009). O ácido mirístico (C14:0) é encontrado em pequenas quantidades (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

O estabelecimento de um nível máximo para o ácido linolênico (C14:3) de 1% m/m de ésteres metílicos, como descrito no Quadro 1, é bastante importante, pois é usado como um indicador de adulteração (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

Pelo fato de o azeite virgem ser constituído, maioritariamente, por ácido oléico, faz com que ocupe uma posição única, relativamente aos restantes óleos vegetais, uma vez que este ácido é menos susceptível à oxidação, comparativamente ao ácido linoléico e linolênico (Santos, 2009).

No quadro 1 pode ver-se a composição em ácidos graxos (limites de variação) que o azeite deve apresentar de acordo com a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o *Codex Alimentarius* e o regulamento da Comissão Europeia nº702/07.

**Quadro 1** - Composição do azeite em ácidos graxos (%m/m ésteres metílicos) (ANVISA, Codex e Reg. (CEE) nº 702/07)

Ácidos Graxos		ANVISA (1999)	Codex Alimentarius (2009)	Reg. (CEE) nº 702/07
Nome comum	Representação abreviada			
Mirístico	C14:0	< 0,05	0,0 - 0,05	≤ 0,05
Palmítico	C16:0	7,5 - 20,0	7,5 - 20,0	7,5 - 20,0
Palmitoleico	C16:1	0,3 - 3,5	0,3 - 3,5	0,3 - 3,5
Margárico	C17:0	< 0,3	0,0 - 0,3	≤ 0,3
Margaroléico	C17:1	< 0,6	0,0 - 0,3	≤ 0,3
Estearico	C18:0	0,5 - 5,0	0,5 - 5,0	0,5 - 5,0
Oléico	C18:1	55,0 - 83,0	55,0 - 83,0	55,0 - 83,0
Linoléico	C18:2	3,5 - 21,0	3,5 - 21,0	3,5 - 21,0
Linolénico	C18:3	< 0,9	não especificado	≤ 1,0
Araquídico	C20:0	< 0,6	0,0 - 0,6	≤ 0,6
Gadoléico	C20:1	< 0,4	0,0 - 0,4	≤ 0,4
Beénico	C22:0	< 0,2	0,0 - 0,2	≤ 0,2
Lignocérico	C24:0	< 0,2	0,0 - 0,2	≤ 0,2

A presença de glicerídeos parciais no azeite, pode estar relacionado, quer com a biossíntese incompleta do triacilglicerol ou com reações hidrolíticas. Em azeites virgens, a concentração de diacilgliceróis (DAG) pode variar entre 1 e 2,8% (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

A fração diacilglicerol prevalece, estando a fração monoacilglicerol em quantidades inferiores a 0,25%. As condições de armazenamento afetam a distribuição dos ácidos graxos (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

Inicialmente, o azeite apresenta 1,2-diacilgliceróis, mas que tendem a isomerar-se para 1,3-diacilgliceróis ficando mais estáveis. Este rearranjo dá informações sobre a idade do azeite e as condições de armazenamento (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

### **3.1.1.2 Hidrocarbonetos**

Segundo Boskou 2006, no azeite estão presentes dois hidrocarbonetos em quantidades significativas: o esqualeno e o  $\beta$ -caroteno, embora este último pertença ao grupo dos pigmentos.

O esqualeno é o precursor bioquímico da biossíntese dos esteróis. É o principal constituinte da fração insaponificável, com cerca de 40% desta fração (Santos, 2009).

A quantidade de esqualeno presente no azeite, depende da cultivar das oliveiras, da tecnologia de extração do azeite e é reduzida drasticamente durante o processo de refino (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

### **3.1.1.3 Fosfolípidos**

O azeite jovem pode conter pequenas quantidades de fosfolípidos, entre 40 a 135 mg/kg, os azeites mais velhos apresentam menores quantidades destes compostos (Santos, 2009). O nível de fosfolípidos pode ser importante, pois estes compostos apresentam uma atividade antioxidante (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

### **3.1.1.4 Esteróis**

Os esteróis são lipídeos importantes estando relacionados com a qualidade do azeite.

O azeite contém esteróis comuns, principalmente na forma livre e esterificados (Grob, Lanfranchi, & Mariani, 1990). Os principais esteróis encontrados no azeite são  $\beta$ -sitosterol (75 a 90% do total),  $\Delta$ 5-avenasterol (5 a 20% do total), campesterol (1 a 5% do total) e estigmasterol (0,5 a 2% do total) (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006; Itoh, Tamura, & Matsuoto, 1973).

Em menores quantidades ou até vestigiais, estão presentes o estigmasterol, colesterol, campestanol,  $\Delta$ 7-campestenol, clerosterol,  $\Delta$ 5,24-

estigmastadieno,  $\Delta$ 7-estigmasterol (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006; Santos, 2009; Itoh, Yoshida, Yatsu, Tamura, & Matsumoto, 1981).

Segundo Aparicio e Luna (2002) o teor de esteróis totais em azeites virgens varia principalmente entre 1000 mg/kg, sendo o limite inferior estabelecido pela Comissão da União Europeia (Regulamento UE 61, 2011), e 2000 mg/kg.

### **3.1.1.5 Álcoois alifáticos**

Os álcoois alifáticos estão presentes no azeite em pequenas quantidades. Os alcoóis até 22 átomos de carbono são álcoois graxos e os de cadeia hidrocarbonatada mais longa são álcoois cerosos (Gouveia, 1995).

Os óleos extraídos com solventes apresentam quantidades superiores de ceras e de eritrodíol e uvaol, comparativamente a óleos extraídos a frio. A quantidade destes álcoois no azeite não deve ser superior a 4,5% do total de esteróis e a de ceras deve ser inferior a 350 mg/kg. Valores distintos, podem ajudar na detecção de fraude no azeite (Aued-Pimentel, Takemoto, Kumagai, & Cano, 2008).

### **3.1.1.6 Ceras**

Segundo Gouveia (1995), as ceras são ésteres de alcoóis, com longa cadeia alifática e ácidos graxos.

A grande maioria das ceras está presente na cutícula externa dos frutos. A cera na superfície das azeitonas protege contra a perda de água e danos causados por insetos. Em climas mais secos e quentes, os frutos produzem maior quantidade de cera, com o objetivo de controlar a taxa de respiração (Mailer, Ayton, & Graham, 2010).

O azeite extra virgem é caracterizado pela ausência de ceras com 40-46 átomos de carbono, uma vez que não conseguem ser extraídos por processos mecânicos. Estas ceras são encontradas em grandes quantidades

em óleos refinados e no bagaço de azeitona, sendo a presença destes compostos um bom método para a identificação de óleos ou azeites extraídos por solvente em azeites extra virgens (Mailer, Ayton, & Graham, 2010).

### **3.1.1.7 Compostos fenólicos**

Os azeites virgens são uma rica fonte natural de antioxidantes, pois incluem os carotenóides, tocoferóis e os compostos fenólicos (Morelló, Motilva, Tovar, & Romero, 2004).

Os compostos fenólicos presentes no azeite caracterizam-se normalmente por polifenóis (Santos, 2009).

O principal glicosídeo presente no azeite é a oleuropeína, sendo responsável pelo sabor amargo nas azeitonas verdes. A sua percentagem diminui de forma significativa ao longo da maturação (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

O teor de polifenóis pode variar entre 50 a 200 mg/kg, podendo chegar a 1000 mg/kg em certos azeites (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

A presença de polifenóis no azeite virgem está relacionada com a estabilidade oxidativa e com a sua qualidade sensorial (Santos, 2009).

### **3.1.1.8 Pigmentos**

O azeite pode possuir uma cor que vai desde o verde-amarelado até ao dourado, conforme o estado de maturação dos frutos, composição e quantidade total de pigmentos presentes. É possível verificar a existência de carotenóides e de clorofilas no azeite, sendo as suas quantidades influenciadas pela cultivar, índice de maturação, zona de produção, sistema de extração e condições de armazenamento (Santos, 2009; Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).



Sob a exposição da luz, os pigmentos verdes degradam-se, provocando um branqueamento do azeite (Psomiadou, Tsimidou, & Boskou, 2002).

Os principais carotenóides presentes no azeite a luteína, o  $\beta$ -caroteno, a violaxantina e a neoxantina. A fração de carotenóides pode por vezes incluir várias xantofilas (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

Os carotenóides, em particular o  $\beta$ -caroteno, são eficientes antioxidantes. Geralmente, o teor total de carotenóides varia entre 1 a 20 mg/kg, encontrando-se o  $\beta$ -caroteno em concentrações entre 0,5 e 4 mg/kg (Santos, 2009).

### **3.1.1.9 Vitaminas**

Segundo Gouveia (1995), as vitaminas lipossolúveis também se encontram presentes no azeite, sendo as principais as vitaminas A, D, E ( $\alpha$ -tocoferol) e K.

#### **3.1.1.9.1 Tocoferóis**

Dado que os azeites são fáceis de oxidar, os tocoferóis apresentam grande importância para a sua estabilidade e apresentam um importante papel biológico como antioxidantes naturais (Santos, 2009).

O  $\alpha$ -tocoferol é o tocoferol presente em maior quantidade no azeite, representando geralmente 95% do total dos tocoferóis, podendo ser encontrado na forma livre (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

Segundo Boskou 2006 e Santos 2009 a concentração de tocoferóis presente no azeite é superior a 10 mg/kg, podendo chegar a 300 mg/kg.

Normalmente são encontradas baixas quantidades de  $\beta$ -tocoferol ( $\approx$ 10 mg/kg),  $\delta$ -tocoferol ( $\approx$ 10 mg/kg) e  $\gamma$ -tocoferol ( $\approx$ 20 mg/kg). A concentração de tocoferol pode ser reduzida nos frutos maduros e a refinação ou a

hidrogenação pode provocar a perda dos mesmos (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

### **3.1.1.10 Compostos voláteis e aromáticos**

Na fração volátil dos azeites virgens foram identificados cerca de 280 compostos, entre os quais hidrocarbonetos, alcoóis, aldeídos, ésteres, fenóis e seus derivados. Outros compostos, devido às pequenas concentrações presentes no azeite, têm uma contribuição muito pequena no aroma e no sabor (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006; Santos, 2009).

Apenas 67 compostos foram encontrados em níveis superiores ao limiar de odor, contribuindo para o aroma do azeite. Cerca de 20 destes compostos, contribuem para o sabor dos azeites virgens com defeitos de aroma (Boskou, Blekas, & Tsimidou, 2006).

## 3.2 Produção do Azeite

O azeite é obtido unicamente por processos físicos, em condições, nomeadamente térmicas, que não provocam alterações no azeite. Não é permitida a extração por solvente, nem a reesterificação ou mistura com óleos de outra natureza.

Existem dois possíveis métodos para a extração do azeite, o sistema clássico, sendo mais utilizado em produções caseiras, onde apenas há uma prensagem do fruto e o sistema contínuo de 3 fases utilizado na grande maioria a nível industrial, onde há a separação por centrifugação.

A extração do azeite inicia-se com a lavagem dos frutos, com água corrente da rede (Figura 3), onde são retiradas folhas, poeiras e materiais estranhos, utilizando água à temperatura ambiente para não provocar alterações no fruto. É também realizada uma seleção dos frutos, para retirar os que não estejam conformes, pois podem prejudicar o restante processo.



**Figura 3** - Lavagem dos frutos

No sistema clássico a moenda é efetuada com moinhos de galgas rugosas cilíndricas ou cônicas, dependendo o grau de moenda, do tempo de permanência dos frutos no moinho. No sistema contínuo de 3 fases, são utilizados moinhos de martelos (Figura 4), dependendo o grau de moenda, da abertura do crivo.



**Figura 4** - Extração mecânica por moinhos de martelos

Existem vários fatores condicionantes na operação de moenda, como o **tempo de moenda**, pois se ocorrer uma moagem excessiva, há um aumento da superfície exposta ao ar promovendo oxidações, originando cheiro a ranço, ocorrendo também a libertação de compostos voláteis, promovendo a perda de aromas. A **velocidade de agitação** tem que ser controlada permitindo minimizar a incorporação de oxigênio na massa, evitando reações degradativas. A **qualidade dos frutos** é dos fatores mais importantes, pois a utilização de frutos de baixa qualidade afetam todo o processo.

Se ocorrer uma moagem muito longa, com um grau de moenda fino, com elevada velocidade de agitação, utilização de frutos de baixa qualidade, ocorre a formação de uma emulsão e ocorrem perdas de azeite no bagaço.

De seguida ocorre a termobatedura (Figura 5), operação que relaciona o efeito da agitação com a temperatura, visando o aumento do rendimento de extração. A agitação lenta da massa, a 14 – 18 rpm e a 30 °C, favorece a inversão de fase da emulsão, ou seja, contacto entre as gotas de óleo ligadas aos colóides, formando gotas de óleo maiores. Desta forma é mais fácil extrair uma fase contínua por processos físicos e mecânicos (Boselli, Lecce, Strabbioli, Pieralisi, & Frega, 2009).



**Figura 5 - Termobatedura**

No sistema clássico, após a termobatedura, a massa moída sofre uma prensagem hidráulica, onde ocorre a separação da fase líquida, azeite e águas escuras, da parte sólida, o bagaço. De seguida procede-se a uma decantação para a separação das duas fases líquidas, águas russas e azeite virgem. No sistema contínuo de 3 fases, a massa moída é colocada num decantador centrífugo (Figura 6), onde ocorre a separação das 3 fases, bagaço, águas russas e azeite. Posteriormente o azeite é encaminhado para uma centrífuga de discos, onde são eliminados vestígios de águas russas presentes no azeite, obtendo-se assim o azeite virgem.



**Figura 6 – Decantador Centrifugo**

O azeite é finalmente armazenado em recipientes de materiais impermeáveis, inertes, inócuos e de preferência com fundo cônico, de modo a garantir uma boa conservação do azeite (Figura 7). As paredes e o teto dos depósitos devem proteger os recipientes de temperaturas elevadas e não

devem deixar passar odores estranhos. A temperatura de armazenamento deve estar entre 15 °C e os 18 °C e o local deve ter pouca luminosidade.



**Figura 7** - Deposito de armazenamento

Se os azeites virgens apresentarem defeitos devido a condições climáticas, colheitas tardias, longos períodos de espera até à elaboração do lote ou ocorrerem erros durante o processo têm de ser refinados (Decreto-lei nº 348/88; Esteves, 2006).

### **3.2.1 Produção do Azeite Brasileiro**

Hoje em dia no Brasil não existe tradição olivícola, embora algumas regiões do país apresentem condições bastante favoráveis para o seu cultivo. A fundação da Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG) há pouco mais de trinta anos, iniciou um trabalho de cultivo de propagação de oliveiras, desenvolvido na Fazenda Experimental de Maria da Fé, no estado de Minas Gerais (Figura 8).



**Figura 8** - Localização de Minas Gerais, Maria da Fé, adaptado do Google Earth

Estão plantadas cerca de cinquenta variedades de oliveiras, com destaque para variedades italianas tanto para produção de azeite como para azeitona de mesa.

Hoje em dia, a empresa produz azeite extra virgem em escala comercial, tendo a expectativa de obter 20 mil litros de azeite, a partir de 50 toneladas de azeitonas colhidas na Fazenda de Maria da Fé e em propriedades parceiras.

O método de produção é idêntico ao método clássico, descrito anteriormente. As azeitonas são colhidas quando no estado completo de maturação, altura em que apresentam maior quantidade de óleo. São lavadas, selecionadas e sofrem uma moagem num triturador. De seguida, a massa moída é colocada de forma homogênea em capachos, que são um tipo de tapetes de uma malha porosa, empilhados. Por fim, sofrem uma prensagem com uma prensa hidráulica onde ocorre a separação líquido-sólido. Com isto, obtém-se o azeite. Todo o procedimento é feito em pequena escala.

Este azeite não sofre decantação nem centrifugação, por isso é que apresenta uma cor opaca e com partículas em suspensão e formação de depósito.

### 3.3 Classificação do Azeite

Reserva-se a denominação de "azeite" ao óleo procedente unicamente da azeitona. A sua definição exclui desta denominação todos os óleos obtidos por solventes ou por procedimento de re-esterificação, assim como toda a mistura com um óleo de diferente natureza.

De acordo com a legislação europeia vigente, as designações e definições dos azeites e óleos de bagaço de azeitona são as que se seguem (Regulamento (CE) nº 865/2004 e ANVISA) (Figura 9).

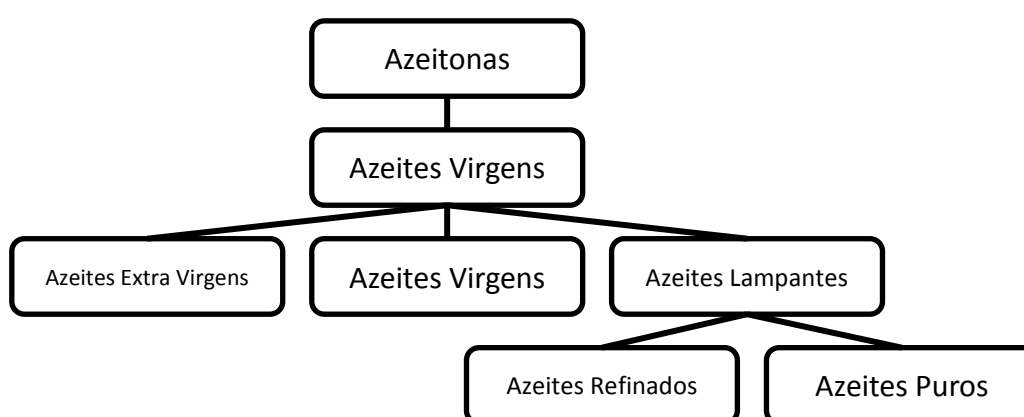


Figura 9 - Principais tipos de azeite

**Azeites Virgens:** Azeites obtidos a partir do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros processos físicos, em condições que não alterem o azeite e que não tenham sofrido outros tratamentos para além da lavagem, decantação, centrifugação e filtração.

Os azeites virgens são classificados e denominados do seguinte modo:

**a) Azeite virgem extra** - No rótulo deve mencionar obrigatoriamente a frase "Azeite de categoria superior obtido diretamente de azeitonas unicamente por processos mecânicos". São considerados os melhores azeites. Para terem esta classificação entre outros parâmetros químicos e organolépticos, o



parâmetro da acidez, expressa em % de ácido oléico, não pode ser superior a 0,8.

**b) Azeite virgem** - Azeite virgem com uma acidez livre, expressa em % de ácido oléico, não superior a 2 e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

No rótulo deve mencionar obrigatoriamente a frase, “Azeite obtido diretamente de azeitonas unicamente por processo mecânicos”. Estes são considerados os azeites da categoria imediatamente seguinte aos azeites virgem extra. Admite-se nesta categoria a existência de defeitos muito ligeiros.

**c) Azeite lampante** - Azeite virgem com uma acidez livre, expressa em ácido oléico, superior a 2% e/ou com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

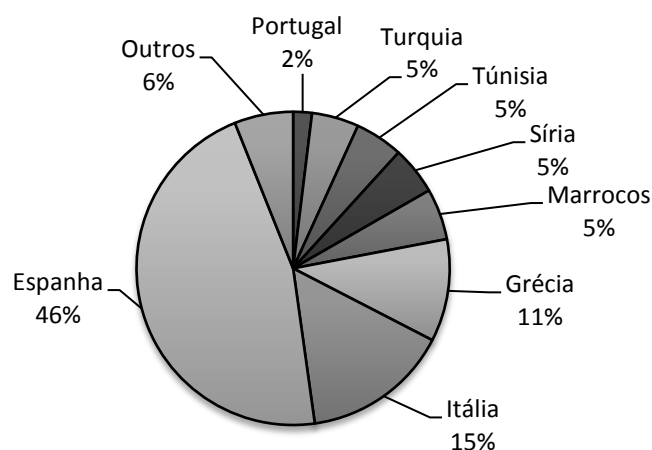
**Azeite refinado:** Azeite obtido pela refinação do azeite virgem, com algumas características organolépticas que devem ser retificadas ou corrigidas pela refinação. Contém uma acidez livre não superior a 0,3%.

**Azeite ou azeite puro:** Azeite obtido por loteamento de azeite refinado e de azeite virgem, com exclusão do azeite lampante. Contém uma acidez livre, não superior a 1%, sendo um azeite de qualidade mais baixa. No rótulo deve estar mencionado obrigatoriamente a frase, “azeite constituído exclusivamente por azeitonas submetidas a um tratamento de refinação e por azeites obtidos diretamente de azeitonas”.

### 3.4 O Azeite na Economia Mundial

#### 3.4.1 Produção

Segundo o International Olive Council (COI), em 2010, a bacia do Mediterrâneo concentrava cerca de 97% da produção mundial de azeite, 74% em países da União Europeia, sendo a Espanha o maior produtor com cerca de 1.396.300 toneladas de azeite produzido, correspondendo a 46%, a Itália com 15% e a Grécia com 11%, como se pode verificar no gráfico 1.

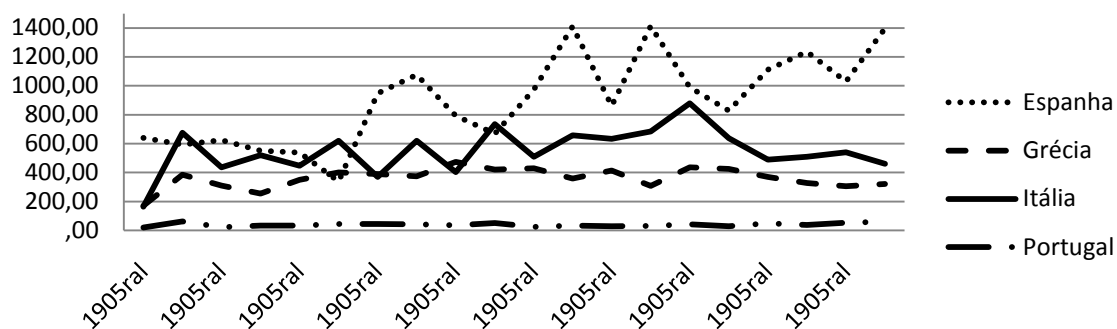


**Gráfico 1** - Maiores Produtores Mundiais de Azeite em 2010

COI, 2011

Atualmente, fora da bacia do Mediterrâneo, o maior produtor é a Austrália, embora tenha iniciado a produção apenas no ano 1998, ultrapassando assim a Argentina.

A produção de azeite nos maiores produtores da União Europeia tem variado nos últimos anos. Os dados relativos à produção de azeite nestes países são apresentados em seguida (Gráfico 2).



**Gráfico 2** - Produção de Azeite na União Europeia (em 1000 ton)

COI, 2011

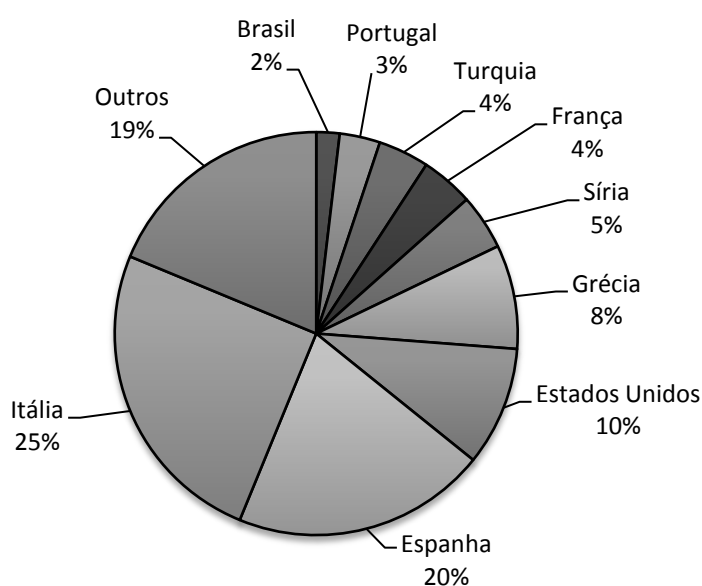
Espanha lidera a produção mundial de azeite, com uma média de 900.800 t/ano de azeite produzido entre os anos 1991 e 2010. Itália é o segundo maior produtor com uma média de 549.500 t/ano, de seguida a Grécia com 360.900 t/ano e por último Portugal com uma média de apenas 38.400 t/ano.

### 3.4.2 Consumo

O consumo mundial de azeite, no ano de 2010 foi de 2.873.000 toneladas, e cerca de 1.826.600 toneladas (aproximadamente 65%) foram consumidos pela União Europeia.

O consumo médio mundial, entre os anos 1991 e 2010 foi de 1.775.800 toneladas, tendo o consumo de azeite vindo a aumentar substancialmente.

No gráfico 3, constata-se que o principal consumidor de azeite é a Itália com 675.000 toneladas (25%), prevendo-se um aumento para 2011.



**Gráfico 3** - Maiores consumidores de azeite em 2010

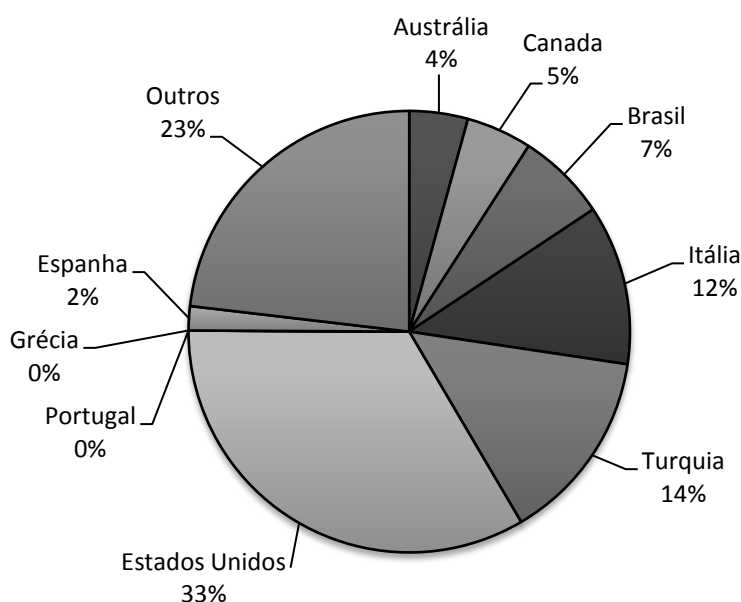
COI, 2011

O segundo maior consumidor de azeite é a Espanha com 550.000 toneladas (20%). Com estes resultados, é interessante observar que os maiores produtores são também os maiores consumidores de azeite. Este fato pode estar relacionado a fatores culturais, econômicos e históricos do país.

### 3.4.3 Importação

No gráfico 4 pode-se verificar que os Estados Unidos da América são os maiores importadores de azeite, importando hoje em dia 258.000 toneladas/ano, cerca de 33% das importações mundiais. Este dado deve-se ao fato dos Estados Unidos ser o terceiro maior consumidor e apenas produzir em média 1.400 toneladas por ano.

O mesmo se verifica com a Itália, que sendo o maior consumidor, tem necessidade de importar cerca de 90.000 toneladas para satisfazer as necessidades internas.



**Gráfico 4** - Maiores importadores de azeite em 2010

COI, 2011

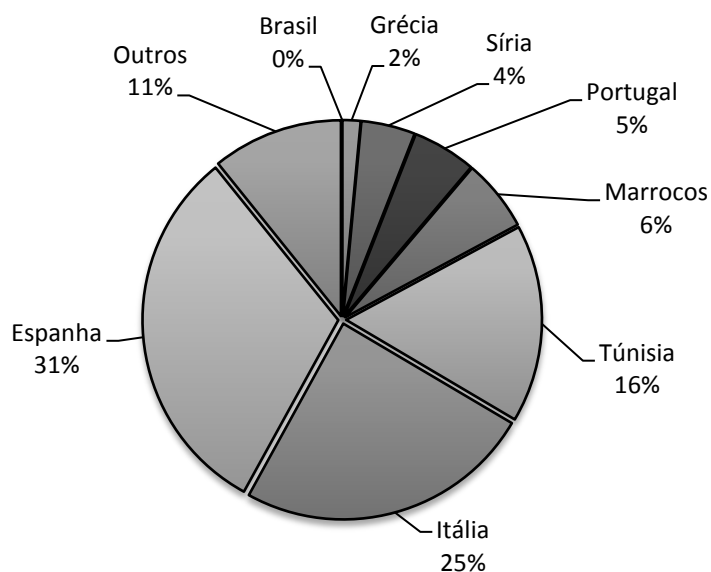
Apenas a Espanha e a Grécia são auto-suficientes em relação ao consumo de azeite, embora a Espanha ainda importe azeite de outros países produtores. Todos os outros países produtores são importadores, uns em maiores quantidades que outros.

O Brasil é o quarto maior importador de azeite do mundo, visto que a sua produção é praticamente nula e tem uma necessidade de 50.500 toneladas de azeite para satisfazer as necessidades do país.

### 3.4.4 Exportações

Relativamente às exportações (Gráfico 5), o maior exportador mundial de azeite é a Espanha com 31%, exportando cerca de 210.000 toneladas de azeite para todo o mundo.

A Itália também é um grande exportador com 25%, exportando cerca de 165.000 toneladas de azeite para todo o mundo.



**Gráfico 5** - Principais exportadores de Azeite em 2010

COI, 2011

O Brasil não exporta, pois não é um país produtor. Tudo o que consome é importado de países produtores, principalmente da Espanha, Itália, Grécia e Portugal.

### 3.5 Importância do azeite para a saúde

A dieta mediterrânea é conhecida pelos seus efeitos benéficos para a saúde e bem-estar, privilegiando o consumo de legumes, fruta, leguminosas, azeite e vinho tinto. Habitantes do Sul da Europa e do Norte de África em redor do Mar Mediterrâneo têm uma expectativa de vida superior e menor risco de doenças crônicas, como doenças cardiovasculares, distúrbios metabólicos e certos tipos de câncer, em comparação a outras regiões do mundo. O papel benéfico da dieta mediterrânea tem sido muito estudado no metabolismo lipídico, pressão arterial, índice de massa corporal e inflamações (Ortega, 2006).

Esta dieta, em alguns países, está inversamente associada ao índice de massa corporal e à obesidade, que são fatores de risco para as doenças cardiovasculares (Huang & Sumpio, 2008).

Alguns componentes da dieta mediterrânea também apresentam efeitos benéficos na melhoria da função cognitiva e de humor (Ortega, 2006)

Os benefícios desta dieta para a saúde fazem com que os efeitos dos seus componentes na saúde, sobretudo do azeite extra virgem, sejam bastante estudados.

Devido ao papel do azeite como principal fonte de ingestão de gordura, a dieta mediterrânea, devido à grande ingestão de azeite, é rica em ácidos graxos monoinsaturados (AGMI), especificamente o ácido oléico e pobre em ácidos graxos saturados (AGS) (Ortega, 2006).

O ácido oléico previne o desenvolvimento de ateromas e subsequentemente de trombos devido ao aumento das razões AGMI/AGPI e AGMI/AGS (Huang & Sumpio, 2008).

Os AGMI com configuração *cis* presentes na dieta têm um maior efeito contra a aterosclerose do que os AGS, sendo estes comparáveis aos AGPI na prevenção do risco de doenças cardiovasculares (Kris-Etherton, 1999; Trautwein, Rickhoff, Kunath-Rau, & Erbersdobler, 1999)

Os ácidos graxos monoinsaturados ajudam a baixar o colesterol *Low-density lipoprotein* (LDL) e a elevar o *colesterol High-density lipoprotein* (HDL), beneficiando a saúde cardiovascular.

Níveis elevados de LDL são fatores importantes para o desenvolvimento da aterosclerose, uma vez que transporta cerca de dois terços dos níveis plasmáticos de colesterol para as artérias, pode infiltrar-se e atrair macrófagos. Além disso, o consumo de AGMI, especialmente de ácido oléico, é associado à diminuição de LDL nos níveis de plasma humano e ao aumento de HDL (Huang & Sumpio, 2008).

Enquanto os ácidos graxos saturados (AGS) de origem animal são relacionados como fatores dietéticos de risco para o desenvolvimento de doenças ateroscleróticas, os ácidos graxos monoinsaturados (AGMI), principalmente o ácido oléico, mostraram um efeito protetor evidente (Rique, Soares, & Meirelles, 2002).

O organismo humano não consegue sintetizar os ácidos graxos essenciais, como o ácido linolênico e o ácido linoléico, estando estes presentes na constituição do azeite. Estes ácidos graxos são usados na produção de outros, tal como o ácido araquidônico, obtido a partir do linoléico (Custódio, 2009).

Os componentes que existem em menor quantidade no azeite extra virgem, como hidrocarbonetos, tocoferóis, flavonóides, esteróides e compostos fenólicos, também protegem contra doenças cardíacas e vasculares. As proporções destes compostos dependem dos processos de fabrico, sendo difícil quantificar a sua ingestão (Huang & Sumpio, 2008).

Os polifenóis, principalmente o  $\alpha$ -tocoferol ou vitamina E, são altamente resistentes à oxidação, protegendo a integridade de diversos componentes celulares, nomeadamente das lipoproteínas que transportam o colesterol no sangue e ajudando desta forma a prevenir problemas cardiovasculares (Huang & Sumpio, 2008).

Os tocoferóis são o maior grupo de antioxidantes primários presentes nas gorduras vegetais e animais. No azeite virgem, aproximadamente 95% do



teor total de tocoferóis é o  $\alpha$ -tocoferol. A vitamina E está correlacionada com a ação preventiva contra as espécies reativas de oxigênio, radicais livres, presentes no plasma, membranas e tecidos (Cunha, Amaral, & Fernandes, 2006).

Apesar de todos os benefícios para a saúde, o azeite é um óleo vegetal e, por isso, tem um elevado valor energético, sendo o consumo excessivo de azeite propício a um aumento de peso, devendo ser evitado, assim como o uso excessivo de sal e bebidas alcoólicas (Rique, Soares, & Meirelles, 2002).

### **3.6 Reações de degradação no azeite**

O azeite virgem é um produto característico pelo seu aroma, gosto, cor e propriedades nutritivas, distinguindo-se assim de outros óleos vegetais. Por estas razões, torna-se bastante importante para a indústria do azeite, tentar preservar estas características positivas (Morelló, Motilva, Tovar, & Romero, 2004).

O desenvolvimento do ranço é conhecido como a causa predominante de deterioração do azeite durante o armazenamento. Esta reação ocorre entre ácidos graxos insaturados e o oxigênio (Morelló, Motilva, Tovar, & Romero, 2004).

Todas as reações de degradação que ocorrem no azeite causam alterações significativas na sua composição química, propriedades sensoriais e nutritivas (Velasco & Dobarganes, 2002).

A oxidação no azeite é um fenômeno espontâneo e inevitável, que traz como consequências a alteração no valor comercial do mesmo. Com a oxidação, existe a formação de compostos voláteis de odor desagradável, destruição de ácidos graxos essenciais e até mesmo a formação de compostos de potencial toxicidade (Júnior, 2010).

Os dois compostos constituintes do azeite que determinam a sua susceptibilidade à oxidação, são os ácidos graxos e os antioxidantes (Morelló, Motilva, Tovar, & Romero, 2004).

O azeite oxida-se quando entra em contato com o oxigênio, existindo assim várias substâncias presentes no tecido celular dos frutos que retardam a oxidação, como os antioxidantes. O teor de ácidos graxos essenciais, como o ácido linoléico e linolênico e de certas vitaminas lipossolúveis diminui quando o azeite se oxida (Santos, 2009).

Existem quatro fatores que podem favorecer o processo de oxidação, sendo eles, o contato com o ar, a temperatura, a luz e a presença de metais.

O azeite, quando em contato com o ar, oxida-se, e quanto maior for o tempo de contato entre os dois, maior a degradação do azeite. Isto pode

acontecer durante a agitação, as trasfegas, o enchimento dos depósitos e a superfície de contacto no espaço de cabeça nos recipientes de armazenamento. Inicialmente o processo é lento devido à presença de antioxidantes no azeite, mas a partir de determinado nível de peróxidos a velocidade da reação acelera e origina o cheiro a ranço. Este é dos fatores mais difíceis de controlar, sendo permitido no máximo 5% de volume de ar nos depósitos de armazenamento (Santos, 2009).

A temperatura, quando superior a 20 °C, acelera o processo de auto-oxidação, favorecendo a formação de peróxidos. A luz favorece de igual forma a reação entre o azeite e o oxigênio (Santos, 2009).

A presença de metais é facilmente controlável, com a utilização de materiais em aço inoxidável e com uma limpeza eficiente dos equipamentos. Evita-se assim a auto-oxidação, pois os metais apresentam efeito catalisador (Santos, 2009).

O azeite virgem apresenta uma grande resistência à deterioração oxidativa, devido, em primeiro lugar, à sua composição em ácidos graxos caracterizada por uma elevada razão entre ácidos graxos monoinsaturados e poliinsaturados, e em segundo lugar a grande variedade de compostos menores com atividade antioxidante, como os polifenóis (Velasco & Dobarganes, 2002).

A oxidação enzimática, a foto-oxidação e a auto-oxidação são os três principais processos de oxidação do azeite (Velasco & Dobarganes, 2002).

- Oxidação enzimática

Durante a oxidação enzimática, ocorre a degradação dos lípidos presentes nos tecidos das plantas. A decomposição dos ácidos graxos insaturados surge devido a atuação de diferentes reações enzimáticas (Santos, 2009).

A reação inicia-se com a hidrólise de vários glicéridos por lipases, acil-hidrolipases lipolíticas e fosfolipases, libertando-se os ácidos graxos

poliinsaturados. As lipoxigenases convertem os ácidos graxos insaturados em hidroperóxidos, principalmente isómeros 9 e 13, os quais são bastante instáveis. Na última fase, as liases isomerases e desidrogenases transformam os hidroperóxidos numa grande variedade de produtos, sendo alguns destes voláteis. Alguns destes compostos são responsáveis pelo “flavour” desagradável originado pela oxidação enzimática (Santos, 2009).

A oxidação enzimática começa a ocorrer no momento em que ocorre algum dano no tecido do fruto, em qualquer uma das etapas de maturação ou de processamento das azeitonas. As enzimas responsáveis pelo processo de oxidação, podem-se encontrar naturalmente na azeitona (Santos, 2009).

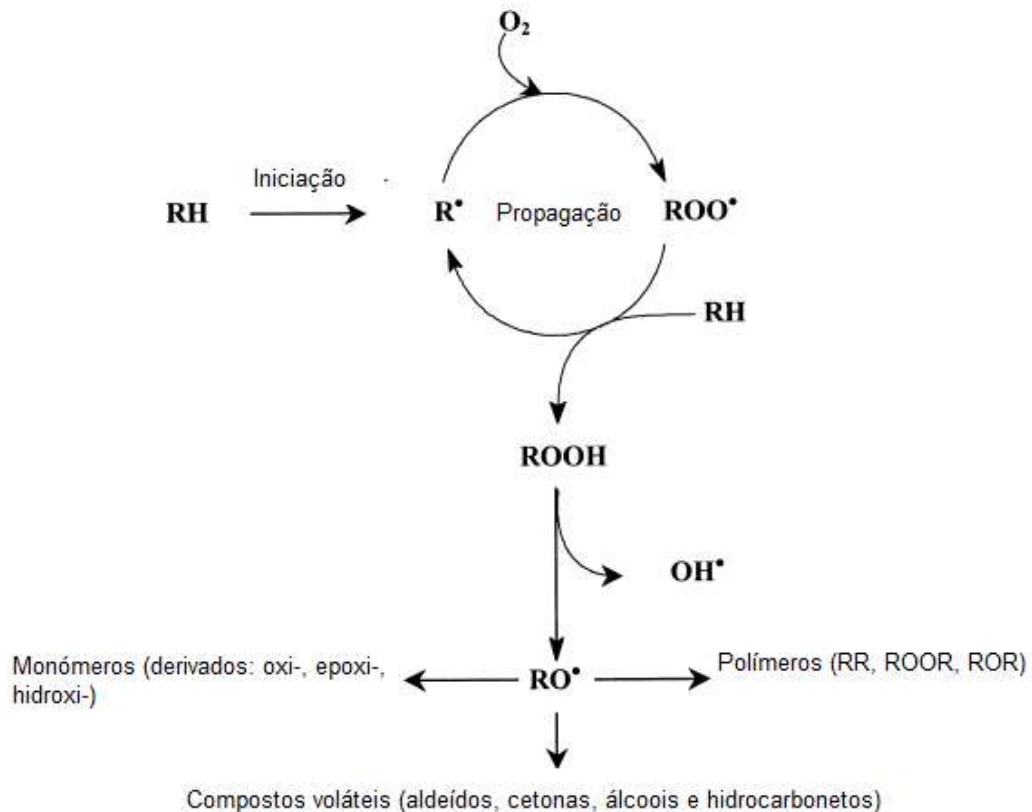
- Foto-oxidação

A exposição do azeite à luz pode promover a formação de hidroperóxidos, quando este está presente tanto do oxigênio como da luz. Mais tarde, pode-se iniciar pela decomposição fotolítica dos peróxidos e hidroperóxidos presentes no azeite. A propagação está dependente das reações dos radicais livres, formando-se isómeros similares aos dos hidroperóxidos formados durante a auto-oxidação na ausência da luz (Santos, 2009; Júnior, 2010).

- Auto-oxidação

Segundo Boskou 2006, a auto-oxidação é uma reação entre os ácidos graxos insaturados e o oxigênio.

O mecanismo da auto-oxidação dos lipídios pode-se descrever como um processo de três etapas: iniciação, propagação e terminação (Figura 10) (Velasco & Dobarganes, 2002).



**Figura 10** - Esquema simplificado da auto-oxidação, adaptado de Velasco (2002)

Esta reação começa pela remoção de um átomo de hidrogênio de um ácido gordo, gerando um radical alquil lipídico ( $\text{R}^\bullet$ ), conhecida como a fase de iniciação, sendo assim, fortemente influenciada pelo calor, luz e por metais catalisadores (Júnior, 2010).

Na propagação ocorre a transformação em peróxidos, os quais se ligam ao hidrogênio pertencente a outras moléculas lipídicas e se transformam em hidroperóxidos ( $\text{ROOH}$ ) (Santos, 2009).

Na terminação ocorre a destruição dos hidroperóxidos, por serem compostos bastante instáveis e reativos, decompondo-se rapidamente sob o efeito da luz, do calor ou na presença de catalisadores metálicos, formando-se assim os produtos secundários da oxidação. Estes compostos secundários são estáveis, de natureza variada, que podem ser álcoois cetonas, aldeídos e hidrocarbonetos (Santos, 2009; Gouveia, 1995).

Estes compostos secundários são responsáveis pelas alterações de odor, sabor, cor, viscosidade e composição lipídica (Júnior, 2010). A detecção e quantificação destes compostos secundários, ocorre através de sua reação com reagentes específicos resultando na formação de compostos cromogênicos, posteriormente quantificados por espectrofotometria.

O método que indica o nível de aldeídos presentes no óleo utiliza a p-anisidina que no meio acético forma com estes, compostos de cor amarela. O índice de p-anisidina (IpA) costuma ser relacionado ao índice de peróxidos (IP), gerando um valor total de oxidação (VTO) considerado o produto de duas vezes o IP somado ao IpA. Tal índice permite uma avaliação do potencial de alterações de caráter organoléptico, relacionadas aos peróxidos, além das representativas de deterioração efetiva do óleo, relativas à presença de aldeídos (Gunstone, 2004).

O IpA tem sido bastante utilizado na avaliação de deterioração ocorrida em decorrência do processo de fritura, por sua boa correlação com o tempo de exposição do óleo a esse processo e com análises sensoriais e de produtos de degradação, porém não demonstrou correlação com o nonanal, aldeído resultante do processo de degradação do ácido oléico (Tompkins & Perkins, 1999)

Segundo Velasco (2002), o azeite é considerado um produto excelente para processamentos que envolvem altas temperaturas. Em particular, os seus ácidos graxos preenchem todos os requisitos para que seja considerado um óleo de fritura estável e saudável, isto porque é rico em ácidos graxos monoinsaturados, baixo em ácidos graxos saturados e poliinsaturados e não contém praticamente ácidos graxos trans. Além disso, o azeite é considerado

um óleo de fritura *premium*, com vantagens adicionais ligadas ao seu ponto de fusão relativamente baixo.

### 3.7 Análises Térmicas

Nas últimas décadas, as técnicas termoanalíticas adquiriram importância crescente em todas as áreas de conhecimento na química básica e aplicada. O crescimento da utilização dessa metodologia, realmente dotada de grande potencialidade, foi favorecido pela disponibilidade de instrumentos controlados por microprocessadores, capazes de fornecer informações quanto ao comportamento térmico dos materiais de forma precisa e num tempo relativamente curto (Faria & Silva, 2009)

Segundo a Confederação Internacional de Análises Térmicas (ICTA), Análise Térmica é definida como um grupo de técnicas onde as propriedades físicas ou químicas de uma substância e/ou dos seus produtos de reação são monitoradas em função do tempo ou da temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (Matos, 2011).

Durante a análise térmica, na termogravimetria, podem ocorrer diversos fenômenos físico-químicos: fusão, transição de fases, sublimação, decomposição, transição vítrea, oxidação, combustão, volatilização e catálise (Matos, 2011).

A análise termogravimétrica (TGA) é um processo contínuo onde é medida a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante. O resultado da análise é normalmente apresentado sob a forma de gráfico, cuja abcissa contém os registros de temperatura e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho, ao invés da massa total, proporcionando assim uma fácil comparação entre várias curvas (Segovia & Dutra, 2009; Matos, 2011).



#### **4. Metodologia**

Todas as amostras de azeites foram armazenadas a  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  e protegidas contra a luz e o ar externo no laboratório de Tecnologia de Alimentos da Escola de Química/UFRJ.

Foram feitos dois ensaios de aquecimento dos azeites. No primeiro ensaio, os azeites Português e Brasileiro foram sujeitos a três frituras consecutivas a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . No segundo ensaio, os azeites Português e Brasileiro foram sujeitos a 10, 20 e 30 horas de aquecimento em estufa a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Foram feitas as seguintes determinações nos azeites antes e depois dos ensaios de aquecimento: análises visuais, determinação do índice de acidez e de peróxidos, quantificação dos ácidos graxos, análise térmica e determinação da formação de produtos derivados da oxidação (p-anisidina e VTO) dos azeites extra virgens.

## 5. Características das matérias-primas

Neste trabalho foram analisados 2 azeites virgem extra, pertencentes a 2 países distintos, Portugal (Figura 11) e Brasil (Figura 12).

As amostras de azeites extra virgem Português e Brasileiro foram adquiridos no comércio local, nas embalagens originais, em bom estado de conservação e dentro do prazo de validade. Foram adquiridas 3 garrafas de cada uma das amostras.



**Figura 11** - Azeite extra virgem Vineves, Portugal – A1



**Figura 12** - Azeite extra virgem EPAMIG, Brasil – A2

As características dos azeites, de acordo com as informações do rótulo, são indicadas no tabela 1.

**Tabela 1** - Informações de rotulagem dos azeites analisados

<b>Código</b>	<b>Azeite</b>	<b>Região</b>	<b>Variedade</b>	<b>Acidez do rótulo</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Preço</b>
<b>A1</b>	Azeite extra virgem Oliveira da Serra	Portugal	-	0,7%	500 mL	10,90 Reais
<b>A2</b>	Azeite extra virgem EPAMIG	Maria da Fé, Minas Gerais, Brasil	Grappolo	-	250 mL	30 Reais

Como as azeitonas, para a produção do azeite português provêm de várias localidades do país, podemos afirmar que a produção deste azeite ocorre numa região com uma latitude entre 36° e 40° N e longitude entre 6° e 9° W.

Portugal está situado no extremo sudoeste da Europa e apresenta um clima mediterrânico. É dos países europeus com clima ameno, com uma temperatura média anual de 13 °C, podendo atingir 40 °C no Verão e temperaturas negativas no Inverno. Os Verões são amenos e o Outono e Inverno são tipicamente ventosos, chuvosos e frescos. A precipitação total anual média varia entre 600 e 3000 mm (Wiki, 2011).

As azeitonas para a produção do azeite brasileiro provêm de Maria da Fé, em Minas Gerais região com uma latitude de 22° N e longitude de 45 ° W.

Maria da Fé é conhecida como a cidade mais fria do Estado de Minas Gerais, sendo que no Inverno as temperaturas mínimas podem descer abaixo de 0 °C. No verão tem uma temperatura média entre 20 e 23 °C (Wiki, 2011).

## **6. Análises efetuadas**

### **6.1 Preparação das matérias-primas**

As amostras do azeite português e brasileiro foram retiradas da congelação e deixadas à temperatura ambiente durante tempo suficiente para atingir o estado líquido. Inicialmente foram feitas avaliações visuais, em seguida realizadas os ensaios de aquecimento em estufa e fritura, para comparar o efeito do tempo e condição de aquecimento sobre o azeite extra virgem.

Para o aquecimento, as amostras de azeite extra virgem permaneceram na estufa a 180 °C, durante 10 horas. Durante a noite foram resfriadas em exsiccador. O mesmo ocorreu nos dois dias seguintes, tendo amostras com 20 e 30 horas de aquecimento. Os azeites aquecidos foram armazenados em recipientes de vidro fechados, protegidos da luz, a -18 °C.

Para o ensaio de aquecimento de azeite sobre a condição de fritura, em fritadeira elétrica, cada porção de azeite (500 mL) realizou a fritura de três porções de 100 g de batatas congeladas pré-fritas, adquirida em comércio local, que foram descongeladas e escurrido o excesso de água. Antes da primeira fritura os azeites foram aquecidos durante 10 minutos a 180 °C. Foi realizada a primeira fritura durante 5 minutos e recolhida uma amostra de azeite. Em seguida um aquecimento de 10 minutos para a segunda fritura, sendo o mesmo efetuado para terceira fritura, recolhendo amostras após cada fritura.

Em cada amostra que sofreu aquecimento nas condições descritas, foram avaliados o índice de acidez, índice de peróxidos, ácidos graxos, oxidação (p-anidisina e TBA). Para determinar a estabilidade térmica, dos azeites extra virgem (português e brasileiro) foram realizadas as análises térmicas.

Para as análises de determinação dos ácidos graxos no CG, as amostras sofreram uma esterificação segundo método Hartman & Lago (1973). Após as mesmas foram armazenadas em congelador.



## 6.2 Análises Químicas

### 6.2.1 Determinação da Acidez

A acidez define-se como a quantidade em mg de hidróxido de sódio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra. O índice de acidez é um bom indicativo do estado de conservação do óleo ou gordura (Lutz, 1985).

A determinação da acidez foi realizada de acordo com a técnica do Instituto Adolfo Lutz (1985) e AOAC (1990), com as seguintes modificações: pesaram-se 0,5 g de amostra num Erlenmeyer, e adicionou-se 15 mL de solução éter-etílico – etanol (2:1). A titulação foi efectuada com a solução de hidróxido de sódio 0,01N, independentemente da acidez prevista, até o aparecimento de uma coloração rosada. Todas as amostras foram analisadas em duplicado e foi realizado um ensaio em branco.

A percentagem de acidez e o índice de acidez foram calculadas segundo as fórmulas:

$$IA \text{ (mg NaOH/g)} = \frac{v \times f \times 0,561}{p}$$

Em que:

IA = Índice de acidez em mg NaOH / g de amostra

v = volume (mL) de hidróxido de sódio 0,01 N gasto na titulação

f = fator da solução de hidróxido de sódio 0,01 N

p = peso da amostra em gramas

## 6.2.2 Determinação de Peróxidos

O índice de peróxidos é um parâmetro para determinação do grau de oxidação de um óleo ou gordura. A presença de peróxidos indica que, de alguma forma, o óleo ou gordura recebeu um tratamento inadequado.

A determinação de peróxidos foi realizada segundo a AOAC (1990), com as seguintes modificações: depois de pesar 5 g de amostra num Erlenmeyer, adicionou-se 10 mL de solução ácido acético – clorofórmio (3:2). De seguida adicionou-se 0,5 mL de solução de iodeto de potássio. Adicionou-se 10 mL de água destilada e 1 mL de solução de amido indicadora e independentemente do valor de índice de peróxidos previsto, titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, com constante agitação até ao desaparecimento total da coloração azul. Todas as amostras foram analisadas em duplicado e foi realizado um ensaio em branco. Os resultados foram expressos em miliequivalentes de oxigênio por kg de amostra.

Os índices de peróxidos foram calculados segundo a fórmula:

$$IP (meq O_2/Kg) = \frac{v \times f \times N \times 1000}{p}$$

Em que:

IP = Índice de peróxidos

v = volume (mL) de tiosulfato de sódio 0,01 N gasto na titulação

f = fator da solução de tiosulfato de sódio 0,01 N

p = peso da amostra em gramas

N = normalidade da solução

### 6.2.3 Índice de p-anisidina (IpA)

A p-anisidina (p-metoxi-anilina) reage com produtos secundários de degradação de óleos e gorduras, produzindo compostos que absorvem radiação a um comprimento em 350nm. O índice de p-anisidina tem por definição o valor resultante de 100 vezes a absorvância detectada em solução de 1 grama de amostra em mistura de solvente e reagente, em cuvette de 1 cm.

O teste de p-anisidina foi realizado conforme o método Cd 18b90 (AOAC, 2004). Todas as amostras foram analisadas em duplicado.

O índice de p-anisidina é calculado segundo a fórmula:

$$IpA = \frac{25 \times (1,2 \times As - Ab)}{Ma}$$

Em que:

IpA = Índice de p-anisidina

Ab = Leitura da absorvância da solução de amostra antes da reação com a p-anisidina

As = Leitura da absorvância da solução de amostra após da reação com a p-anisidina

Ma = Massa da amostra em gramas

### 6.2.4 Valor Total de Oxidação

Pode-se calcular o valor total de oxidação (VTO), relacionando o resultado obtido no teste anterior com o índice de peróxidos, conforme a equação seguinte:

$$VTO = 2 \times IP + IpA$$

Em que:

VTO = Valor total de oxidação

IP = Índice de peróxidos

IpA = Índice de p-anisidina



## 6.3 Análises Cromatográficas

### 6.3.1 Determinação dos Ácidos Graxos (GC)

Após a esterificação dos azeites extra virgem, determinou-se a composição dos seus ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa. A separação e a quantificação dos ésteres metílicos foram realizadas no laboratório da Escola de Química da UFRJ, em cromatógrafo a gás da marca Shimadzu GC-2014, equipado com detector de ionização de chama, injetor split na razão de 1:20, coluna capilar marca Carbowax 20M, com fase estacionária de polietileno glicol com, 30 m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro interno x 0,25  $\mu\text{m}$ . O equipamento está associado a um software para monitoramento da análise GC Solution (Figura 13).



**Figura 13** - Cromatógrafo Gasoso

A coluna tem uma temperatura isotérmica de 200 °C. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio, com uma pressão de 59,8 kPa, com um fluxo de coluna de 1 mL/mi. A temperatura do detector é de 250 °C e a temperatura do injetor é de 250 °C. A identificação dos diferentes ácidos graxos foi realizada por comparação com os tempos de retenção dos ácidos graxos da amostra com os tempos de retenção dos padrões de ácidos graxos.

A quantificação dos ácidos graxos foi calculada em relação a área de cada pico de ácido gordo em comparação com a área total. Cada experimento foi feito em duplicado.

## 6.4 Análises Térmicas

As amostras de azeite extra virgem foram analisadas termicamente pelo TGA (Thermogravimetric Analyzer), figura 14.

Os ensaios de análise térmica foram realizadas no laboratório de análises térmicas, no Instituto de Macromoléculas - IMA, em um TGA da marca T.A. Instruments, modelo Q-500. O equipamento está associado a um software para monitoramento das análises, T.A. Universal Analyses.

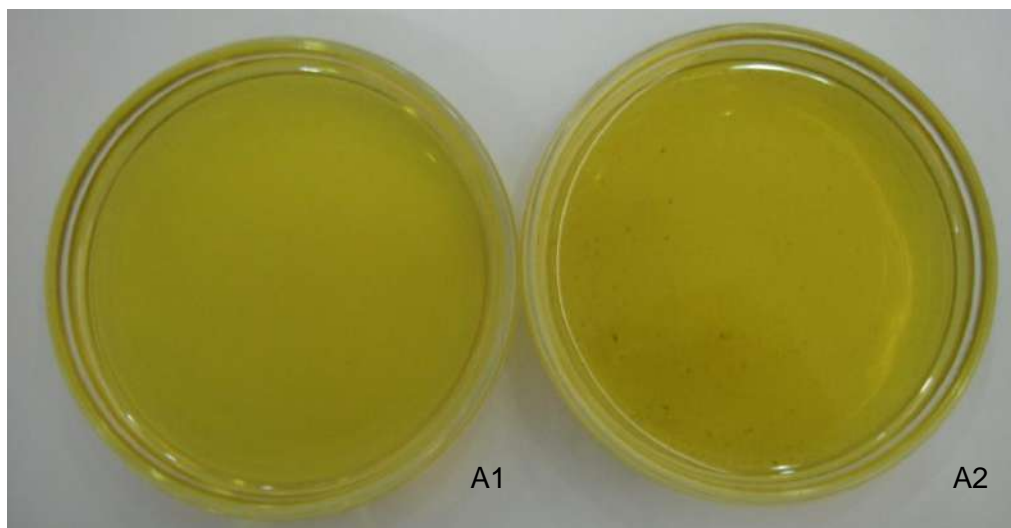


**Figura 14** - TGA (Thermogravimetric Analyzer)

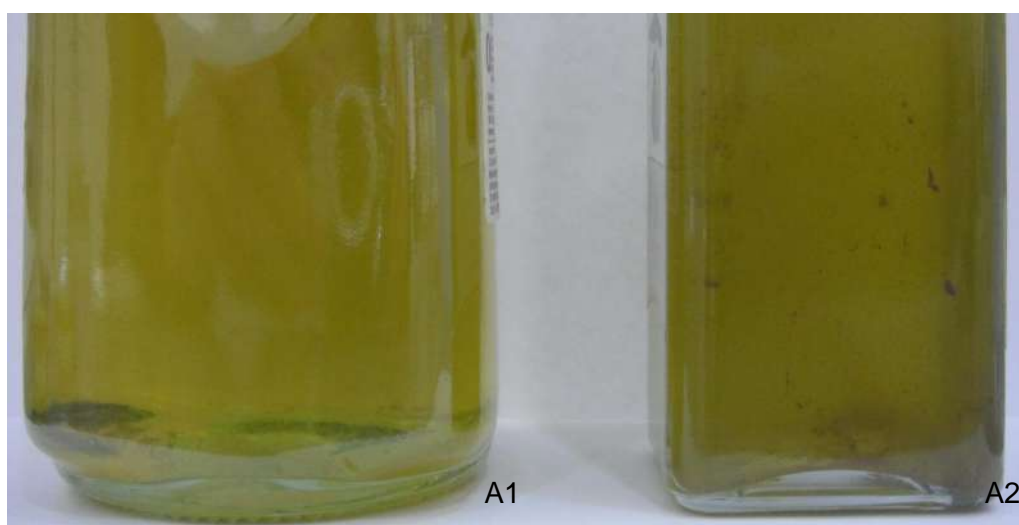
Durante o ensaio, o material é submetido a uma variação de temperatura numa taxa de 20 /min na faixa de 30 e 800 °C. É utilizada uma atmosfera inerte de nitrogênio, com fluxo da balança ou vazão do nitrogênio de 40 ml/min e a vazão da amostra de 60 ml/min. O peso da amostra foi em torno de 29 mg, medido em cápsulas de platina.

## 7. Resultados e Discussão

### 7.1 Análises visuais



**Figura 15** - Aspeto visual dos azeites Portugêses (A1) e Brasileiro (A2)



**Figura 16** - Aspeto da embalagem dos azeites Portugêses (A1) e Brasileiro (A2)

Segundo as observações visuais das fotos é possível perceber que o azeite português apresenta coloração mais límpida (translúcida) e menos viscosa. Por outro lado o azeite brasileiro apresenta uma coloração esverdeada opaca, além de depósitos de partículas sólidas de coloração castanha escura.

As condições do processo de obtenção do azeite pode ser um dos fatores determinantes, não só nas características visuais, como também nos resultados das avaliações químicas descritas conforme seguem.

## 7.2 Análises Químicas

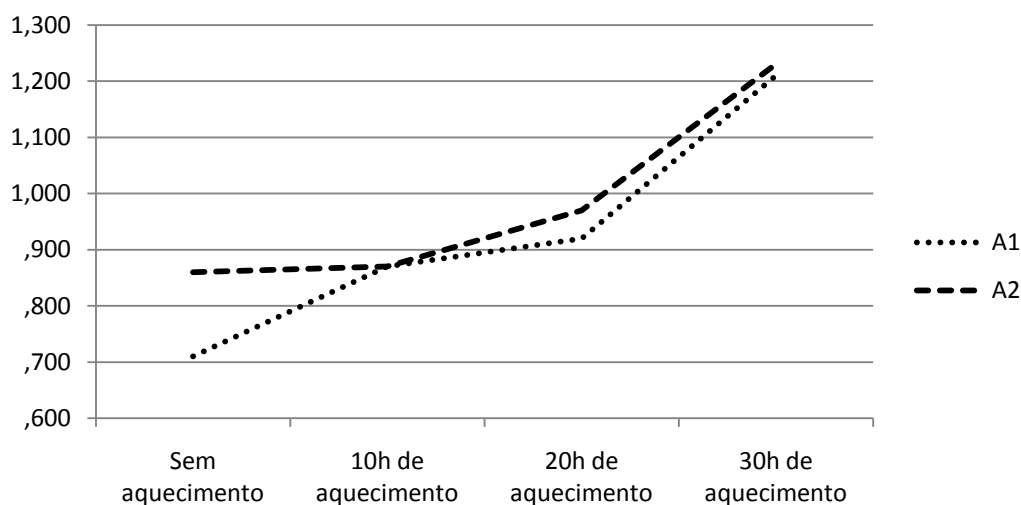
### 7.2.1 Determinação da Acidez

Na tabela 2 são apresentados os valores médios de acidez dos azeites após o ensaio de aquecimento, representados de seguida na forma de gráfico (Gráfico 6).

**Tabela 2** - Tabela da análise de determinação de acidez em ácido oléico (g/100g), no ensaio de aquecimento.

Amostra	Padrão	10h de aquecimento	20h de aquecimento	30h de aquecimento
<b>A1</b>	0,71 ± 0,04	0,87 ± 0,03	0,92 ± 0,03	1,21 ± 0,01
<b>A2</b>	0,86 ± 0,03	0,87 ± 0,04	0,97 ± 0,04	1,23 ± 0,11

**A1** Azeite Português **A2** Azeite Brasileiro



**Gráfico 6** – Comportamento do Índice de Acidez das amostras ao longo dos aquecimentos.

A análise de acidez do azeite extra virgem português apresentou um valor conforme descrito no rótulo (0,7% de ácido oléico), no entanto não atende ao Regulamento (CE) nº 865/2004 do Conselho de 29 de Abril de 2004, no que diz respeito à obrigatoriedade de mencionar a frase “Azeite de categoria superior obtido diretamente de azeitonas unicamente por processos mecânicos”. Por outro lado o azeite brasileiro apresentou um índice de acidez superior ao indicado pela legislação para o termo azeite extra virgem (informação contida no rótulo). Segundo o resultado, trata-se de um azeite

classificado como “virgem”, pois a sua acidez está acima de 0,8% e inferior a 2% de ácido oléico (ANVISA, 2005).

A diferença de acidez entre o azeite português e o azeite brasileiro, pode ser um indicativo de que as condições do processo do azeite brasileiro ainda necessitam de aperfeiçoamento, a pesar da pouca escala de produção.

Com aumento do tempo de aquecimento a acidez aumentou nos dois azeites analisados, conforme o esperado, devido à ocorrência de hidrólise dos ácidos graxos, durante o aquecimento, consequência do aumento da exposição a elevadas temperaturas.

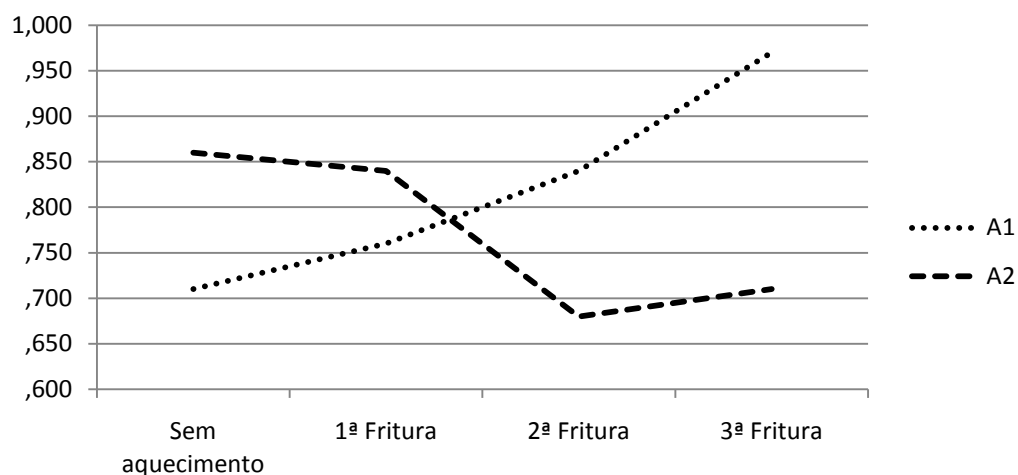
Apesar do aumento proporcional da acidez com o passar do tempo de aquecimento, os azeites continuam a serem adequados para o consumo, pois não ultrapassam os 2% ácido oléico, referente ao azeite virgem.

Na tabela 3 são apresentados os valores médios de acidez dos azeites após o ensaio de fritura, representados de seguida na forma de gráfico (Gráfico 7).

**Tabela 3** - Tabela da análise de determinação de acidez em ácido oléico (g/100g), no ensaio de fritura.

<b>Amostra</b>	<b>Padrão</b>	<b>1ª Fritura</b>	<b>2ª Fritura</b>	<b>3ª Fritura</b>
<b>A1</b>	0,71 ± 0,04	0,76 ± 0,04	0,84 ± 0,00	0,97 ± 0,04
<b>A2</b>	0,86 ± 0,03	0,84 ± 0,00	0,68 ± 0,00	0,71 ± 0,04

**A1** Azeite Português **A2** Azeite Brasileiro



**Gráfico 7** - Comportamento do Índice de Acidez das amostras ao longo das frituras.

No gráfico 7 são apresentados os valores de acidez das amostras após sofrerem o processo de fritura.

Observa-se que a acidez aumenta ao longo do processo de fritura para o azeite português. Resultados semelhantes foram encontrados pelos autores Andrikopoulos, *et al.* (2002) e Damy & Jorge (2003).

O mesmo não se verifica no azeite brasileiro. Talvez os resultados obtidos, neste azeite, foram devido ao processo produtivo, especialmente a inadequada etapa de filtração, aliado à metodologia analítica, uma vez que ao agitar a solução de hidróxido de sódio houve a formação de uma solução de aspecto leitoso, característico de altos teores de fosfolípidos. Por este motivo, nestas análises foram realizadas 5 repetições (diferentemente das outras análises que foram realizadas em duplicado), embora se tenha observado a mesma situação em todas as repetições.

Deve-se salientar que a acidez livre encontrada nos azeites não reflete apenas os ácidos graxos formados durante o processo de aquecimento ou de fritura, como também aqueles que inicialmente já se encontravam presentes no azeite (Damy & Jorge, 2003).

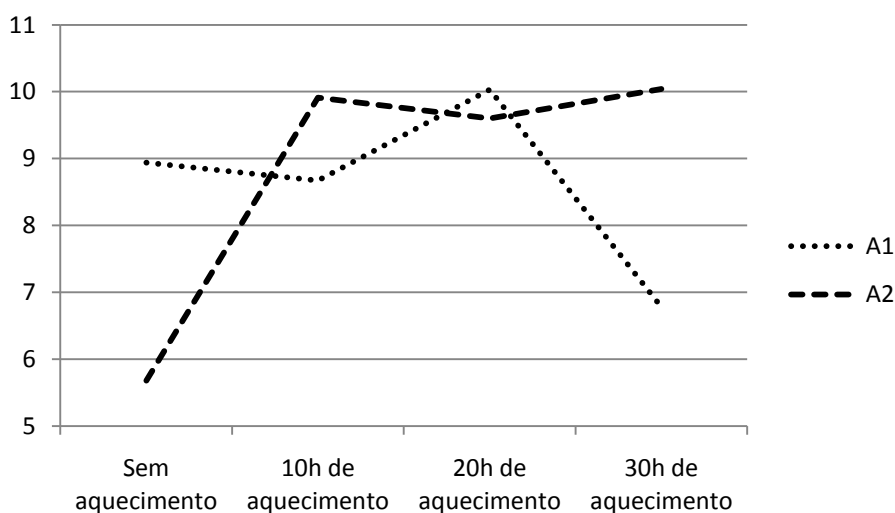
## 7.2.2 Determinação de Peróxidos

Na tabela 4 são apresentados os valores médios de peróxidos dos azeites após o ensaio de aquecimento, representados de seguida na forma de gráfico (Gráfico 8).

**Tabela 4** - Tabela da análise de determinação de Peróxidos em miliequivalentes de oxigênio por kg de amostra (meq O<sub>2</sub>/kg), no ensaio de aquecimento.

Amostra	Padrão	10h de aquecimento	20h de aquecimento	30h de aquecimento
A1	8,94 ± 0,40	8,67 ± 0,00	10,03 ± 1,13	6,78 ± 1,89
A2	5,68 ± 0,01	9,91 ± 0,22	9,6 ± 0,19	10,04 ± 1,17

A1 Azeite Português A2 Azeite Brasileiro



**Gráfico 8** - Comportamento do Índice de Peróxidos das amostras ao longo dos aquecimentos.

O maior teor de peróxidos encontrado no azeite português pode ser advindo da maior presença de lipases e de metais, os quais são catalisadores do processo de formação destes, além das condições ambientais e de processo, relacionados à temperatura e luz.

A rápida taxa de decomposição do índice de peróxidos, na avaliação de aquecimento a 180 °C, entre 20 e 30 horas no azeite português, se justifica pelo fato destes serem precursores da formação de novos compostos

poliméricos, nesta condição de aquecimento, conforme observado por Velasco e Dobarganes (2002).

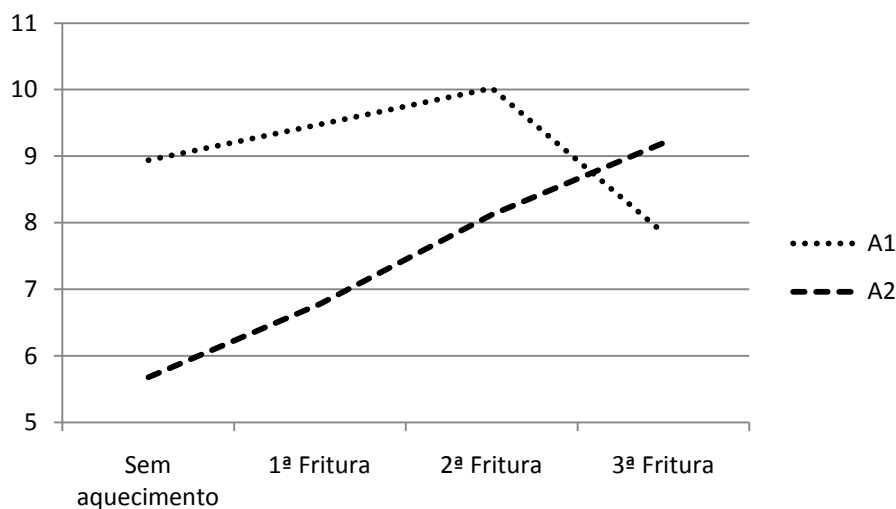
O mesmo não ocorreu no azeite brasileiro, talvez pelo baixo teor de peróxidos inicial. Provavelmente, se o tempo de aquecimento fosse maior, seria mais tarde observada esta queda.

Na tabela 5 são apresentados os valores médios de peróxidos dos azeites após o ensaio de aquecimento, representados de seguida na forma de gráfico (Gráfico 9).

**Tabela 5** - Tabela da análise de determinação de Peróxidos em miliequivalentes de oxigênio por kg de amostra (meq O<sub>2</sub>/kg), no ensaio de fritura.

Amostra	Padrão	1ª Fritura	2ª Fritura	3ª Fritura
<b>A1</b>	8,94 ± 0,40	9,48 ± 0,41	10,02 ± 0,37	7,85 ± 0,37
<b>A2</b>	5,68 ± 0,01	6,78 ± 0,00	8,12 ± 0,01	9,20 ± 0,40

**A1** Azeite Português **A2** Azeite Brasileiro



**Gráfico 9** - Comportamento do Índice de Peróxidos das amostras ao longo das frituras.

Na fritura, devido à utilização de batatas, que naturalmente contêm altos teores de umidade, apesar do pouco tempo de fritura (10 min cada fritura), o processo de formação e decomposição do índice de peróxidos é significativamente mais rápido, no azeite português, em comparação às



condições de aquecimento. Este comportamento também foi observado por Damy & Jorge (2003), quando avaliou a fritura de batatas em óleo de soja e gordura vegetal.

Por outro lado, como previsto nas condições de aquecimento, o índice de peróxidos no azeite brasileiro foi aumentando a cada fritura, no entanto não atingiu o tempo para a degradação de peróxidos e formação de compostos poliméricos, ou seja, não houve tempo suficiente para observar a sua degradação.

Damy (2003) afirma que o índice de peróxidos avaliado isoladamente, não é um bom indicador do estado de alteração do azeite. No entanto, nas condições avaliadas, com acompanhamento do tempo em diferentes processos (aquecimento e fritura), passou a ser um muito bom indicador. Isto é observado na 3ª fritura, onde o índice de peróxido do azeite português é menor do que azeite brasileiro, no entanto isto acontece porque já ocorreu a decomposição dos peróxidos e a formação de compostos secundários, enquanto no azeite brasileiro, o alto índice de peróxidos, no tempo avaliado, ainda não indicava a sua decomposição.

Apesar dos aquecimentos e das frituras, no que diz respeito ao índice de peróxidos, nenhuma das amostras ultrapassa o valor legislado ( $\leq 20$  meq  $O_2/kg$ ) (ANVISA, 2005).

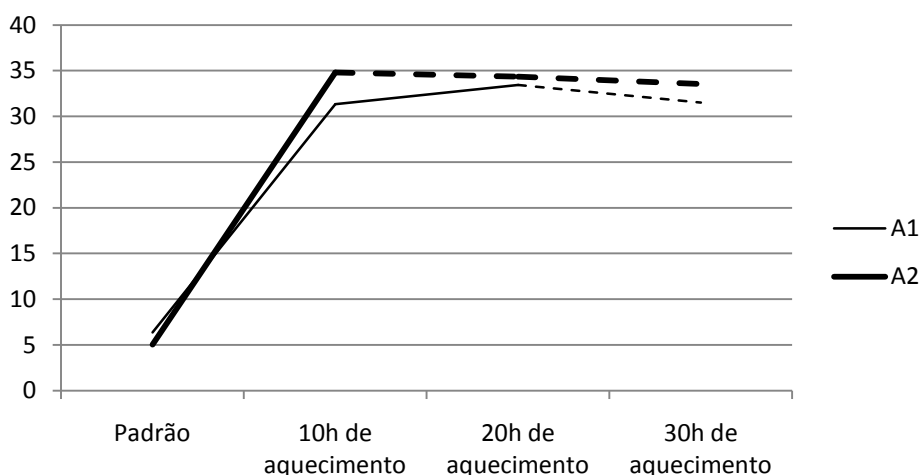
### 7.2.3 Índice de p-anisidina (IpA)

Na tabela 6 são apresentados os valores médios de p-anisidina dos azeites após o ensaio de aquecimento, representados de seguida na forma de gráfico (Gráfico 10).

**Tabela 6** - Tabela da análise de determinação do índice de p-anisidina, no ensaio de aquecimento.

Amostra	Padrão	10h de aquecimento	20h de aquecimento	30h de aquecimento
A1	6,35 ± 0,32	31,32 ± 0,00	> 33,45 ± 0,00	> 31,51 ± 0,00
A2	5,04 ± 0,04	> 34,81 ± 0,00	> 34,35 ± 0,00	> 33,53 ± 0,00

A1 Azeite Português A2 Azeite Brasileiro



**Gráfico 10** - Comportamento do índice de p-anisidina das amostras ao longo dos aquecimentos.

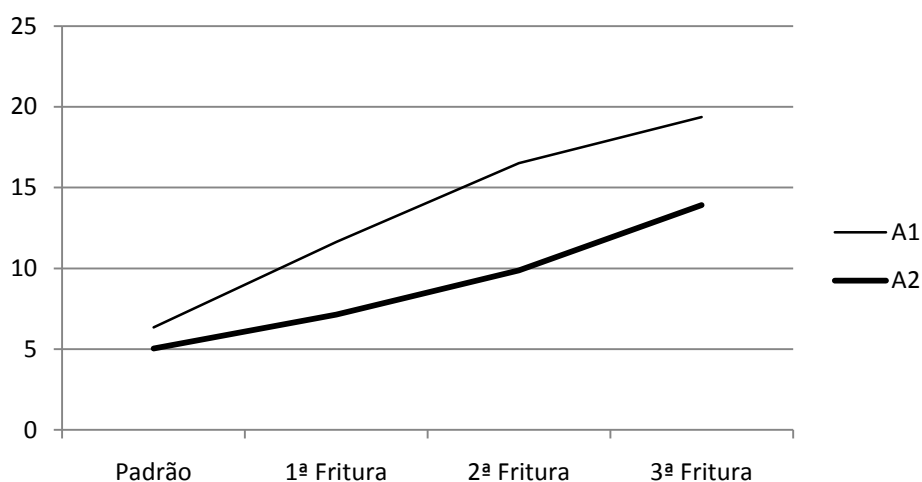
Nas primeiras 10 horas de aquecimento dos azeites, os resultados do índice de p-anisidina mostraram que houve um significativo aumento na concentração de aldeído, em ambos os azeites, atingindo a saturação do método de análise. A partir deste ponto não foi possível acompanhar a formação destes compostos.

Na tabela 7 são apresentados os valores médios de p-anisidina dos azeites após o ensaio de fritura, representados de seguida na forma de gráfico (Gráfico 11).

**Tabela 7** - Tabela da análise de determinação do índice de p-anisidina, no ensaio de fritura.

Amostra	Padrão	1ª Fritura	2ª Fritura	3ª Fritura
<b>A1</b>	6,35 ± 0,32	11,64 ± 0,22	16,51 ± 0,02	19,37 ± 0,25
<b>A2</b>	5,04 ± 0,04	7,14 ± 0,00	9,88 ± 0,68	13,91 ± 0,08

**A1** Azeite Português **A2** Azeite Brasileiro



**Gráfico 11** - Comportamento do índice de p-anisidina das amostras ao longo das frituras.

Os ensaios do índice de p-anisidina, no método de fritura apresentaram valores muito próximos nos azeites sem aquecimento. Estes valores aumentam ao longo das frituras. O azeite brasileiro mostrou menores concentrações de aldeídos do que o azeite português, sendo assim mais estável.

Este ensaio corrobora com a avaliação do índice de peróxidos, uma vez que o azeite português indica a formação de compostos secundários, entre eles aldeídos, primeiramente ao azeite brasileiro.

Considerando que os parâmetros tempo e temperatura interferem na formação de aldeídos, este método parece ser adequado quando se utiliza pouco tempo de aquecimento.

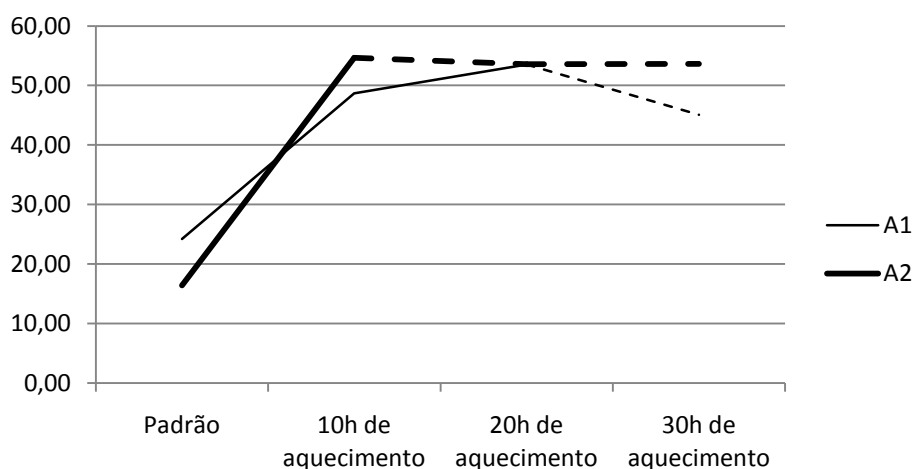
### 7.2.3.1 Valor total de oxidação

Na tabela 8 são apresentados os valores médios do valor total de oxidação dos azeites após o ensaio de aquecimento, representados de seguida na forma de gráfico (Gráfico 12).

**Tabela 8** - Tabela da análise de determinação do valor total de oxidação, no ensaio de aquecimento.

Amostra	Padrão	10h de aquecimento	20h de aquecimento	30h de aquecimento
<b>A1</b>	24,23 ± 0,32	48,66 ± 0,00	> 53,51 ± 0,00	> 45,07 ± 0,00
<b>A2</b>	16,40 ± 0,04	> 54,63 ± 0,00	> 53,55 ± 0,00	> 53,61 ± 0,00

A1 Azeite Português A2 Azeite Brasileiro



**Gráfico 12** - Comportamento do valor total de oxidação das amostras ao longo dos aquecimentos.

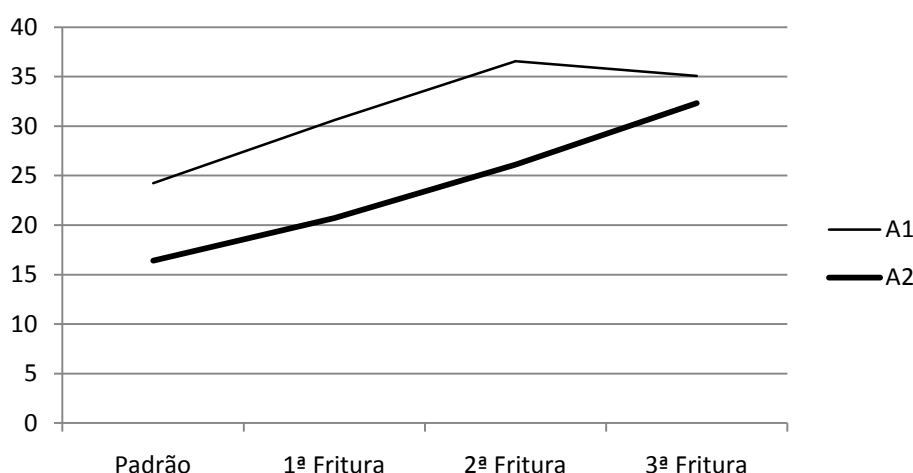
Como o valor total de oxidação é obtido a partir do produto de duas vezes o IP somado ao IpA, obtêm-se assim uma relação entre os dois parâmetros.

Em ambos os azeites, nas 10 horas de aquecimento ocorreu um acréscimo acentuado deste valor, atingindo, como esperado, a saturação do método de análise. No gráfico observou-se que houve um decréscimo do valor total de oxidação nas 30 horas de aquecimento, no azeite português, devido à diminuição brusca no índice de peróxidos. No caso do azeite brasileiro, esta variação não foi aparente, pois não houve queda no índice de peróxidos, nos tempos estudados.

Na tabela 9 são apresentados os valores médios do valor total de oxidação dos azeites após o ensaio de fritura, representados de seguida na forma de gráfico (Gráfico 13).

**Tabela 9** - Tabela da análise de determinação do valor total de oxidação, no ensaio de fritura.

<b>Amostra</b>	<b>Padrão</b>	<b>1ª Fritura</b>	<b>2ª Fritura</b>	<b>3ª Fritura</b>
<b>A1</b>	24,23 ± 0,32	30,60 ± 0,22	36,55 ± 0,02	35,07 ± 0,25
<b>A2</b>	16,40 ± 0,04	20,70 ± 0,00	26,12 ± 0,68	32,31 ± 0,08



**Gráfico 13** - Comportamento do valor total de oxidação das amostras ao longo das frituras.

O mesmo resultado anteriormente descrito se pode comprovar no ensaio de fritura para o azeite português. Na 3ª fritura ocorreu uma diminuição do índice de peróxidos, o que levou a uma diminuição do valor total de oxidação. Relativamente aos dois azeites, aparentemente o azeite brasileiro é mais estável à oxidação que o azeite português.

## 7.3 Análises cromatográficas

### 7.3.1 Determinação dos Ácidos Graxos (GC)

Nas tabelas 10 e 11 estão apresentados os resultados para a composição em ácidos graxos das amostras de azeites após ensaio de aquecimento, bem como os totais de ácidos graxos saturados (AGS), ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e os ácidos graxos poliinsaturados (AGPI). Alguns cromatogramas podem ser visualizados no Anexo 1.

**Tabela 10** - Composição em ácidos graxos do azeite Português após o ensaio de aquecimento

		<b>Padrão</b>	<b>10 Horas de aquecimento</b>	<b>20 Horas de aquecimento</b>	<b>30 Horas de aquecimento</b>
C14:0	Mirístico	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
C16:0	Palmítico	11,28 ± 0,04	11,36 ± 0,15	10,90 ± 0,21	12,91 ± 0,16
C16:1	Palmitoleico	0,96 ± 0,01	0,96 ± 0,01	0,84 ± 0,00	0,94 ± 0,02
C18:0	Estearico	3,27 ± 0,00	3,34 ± 0,02	3,72 ± 0,07	3,76 ± 0,01
C18:1	Oléico	76,58 ± 0,04	76,74 ± 0,19	78,21 ± 0,25	77,33 ± 0,13
C18:2	Linoléico	6,64 ± 0,01	6,35 ± 0,01	4,71 ± 0,01	3,93 ± 0,02
C18:3	Linolénico	0,63 ± 0,00	0,58 ± 0,00	0,29 ± 0,00	0,20 ± 0,00
C20:0	Araquídico	0,37 ± 0,00	0,37 ± 0,00	0,42 ± 0,00	0,37 ± 0,00
C20:1	Gadoléico	0,22 ± 0,00	0,24 ± 0,01	0,26 ± 0,00	0,37 ± 0,01
C22:0	Beénico	ND	ND	0,50 ± 0,02	0,06 ± 0,00
C24:0	Lignocérico	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,00
C24:1	Nervonato	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,13 ± 0,01	0,09 ± 0,01
	<b>AGS</b>	14,95 ± 0,04	15,11 ± 0,17	15,57 ± 0,26	17,15 ± 0,15
	<b>AGMI</b>	77,78 ± 0,03	77,96 ± 0,17	79,44 ± 0,26	78,73 ± 0,12
	<b>AGPI</b>	7,27 ± 0,01	6,93 ± 0,01	5,00 ± 0,01	4,13 ± 0,02

**Tabela 11** - Composição em ácidos graxos do azeite Brasileiro após o ensaio de aquecimento

		<b>Padrão</b>	<b>10 Horas de aquecimento</b>	<b>20 Horas de aquecimento</b>	<b>30 Horas de aquecimento</b>
C14:0	Mirístico	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00
C16:0	Palmítico	14,81 ± 0,04	12,78 ± 0,07	15,34 ± 0,03	16,03 ± 0,03
C16:1	Palmitoleico	1,89 ± 0,05	1,55 ± 0,02	1,80 ± 0,00	1,88 ± 0,03
C18:0	Esteárico	1,39 ± 0,01	1,47 ± 0,03	1,50 ± 0,01	1,57 ± 0,01
C18:1	Oléico	72,18 ± 0,08	77,25 ± 0,11	73,46 ± 0,02	73,58 ± 0,09
C18:2	Linoléico	8,41 ± 0,04	5,64 ± 0,06	6,79 ± 0,03	5,79 ± 0,00
C18:3	Linolénico	0,57 ± 0,00	0,52 ± 0,00	0,36 ± 0,01	0,26 ± 0,00
C20:0	Araquídico	0,30 ± 0,00	0,31 ± 0,00	0,31 ± 0,01	0,32 ± 0,01
C20:1	Gadoléico	0,27 ± 0,00	0,34 ± 0,01	0,27 ± 0,00	0,38 ± 0,01
C22:0	Beénico	0,09 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,04 ± 0,00
C24:0	Lignocérico	0,09 ± 0,02	0,04 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,05 ± 0,00
C24:1	Nervonato	ND	0,06 ± 0,02	0,07 ± 0,00	0,09 ± 0,01
<b>AGS</b>		16,69 ± 0,07	14,64 ± 0,05	17,25 ± 0,01	18,01 ± 0,05
<b>AGMI</b>		74,33 ± 0,03	79,20 ± 0,12	75,59 ± 0,02	75,93 ± 0,04
<b>AGPI</b>		8,98 ± 0,04	6,16 ± 0,07	7,15 ± 0,03	6,06 ± 0,00

Os teores de ácidos graxos dos azeites português e brasileiro encontram-se dentro dos limites das referências ANVISA (1999), Codex Alimentarius (2009) e Reg. (CEE) nº 702/07, exceto o ácido lignocérico, sendo o limite superior 0,02. Nas amostras avaliadas foram encontrados valores na faixa de 0,03 até 0,09, sem justificativa aparente.

Inicialmente, os azeites são ricos em ácidos graxos monoinsaturados. Ao longo dos aquecimentos, devido às reações de degradação, os ácidos graxos poliinsaturados diminuíram, dando origem a ácidos graxos monoinsaturados e saturados.

Os valores de ácidos graxos monoinsaturados aumentam ao longo do aquecimento, devido à degradação das ligações duplas dos ácidos graxos poliinsaturados. Porém, a ligação dupla destes ácidos graxos também se quebrou, originando ácidos graxos saturados. Os valores destes ácidos graxos,

aumentou ao longo dos aquecimentos porque a deterioração dos poliinsaturados foi superior à degradação dos ácidos graxos monoinsaturados, uma vez que a energia de ativação necessária para a quebra das ligações duplas nos poliinsaturados é menor relativamente aos monoinsaturados.

Nas tabelas 12 e 13 estão apresentados os resultados para a composição em ácidos graxos das amostras de azeites após ensaio de fritura, bem como os totais de ácidos graxos saturados (AGS), ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e os ácidos graxos poliinsaturados (AGPI). Alguns cromatógramas podem ser visualizados no Anexo 1.

Tabela 12 - Composição em ácidos graxos do azeite Português após o ensaio de fritura

		<b>Padrão</b>	<b>1ª Fritura</b>	<b>2ª Fritura</b>	<b>3ª Fritura</b>
C14:0	Mirístico	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,00
C16:0	Palmítico	11,28 ± 0,04	11,67 ± 0,02	80,4 ± 0,09	11,95 ± 0,01
C16:1	Palmitoleico	0,96 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,52 ± 0,01	0,93 ± 0,03
C18:0	Estearico	3,27 ± 0,00	3,27 ± 0,00	4,05 ± 0,03	3,32 ± 0,02
C18:1	Oléico	76,58 ± 0,04	76,19 ± 0,02	79,68 ± 0,12	76,04 ± 0,01
C18:2	Linoléico	6,64 ± 0,01	6,60 ± 0,01	5,17 ± 0,01	6,53 ± 0,00
C18:3	Linolénico	0,63 ± 0,00	0,62 ± 0,00	0,37 ± 0,00	0,59 ± 0,00
C20:0	Araquídico	0,37 ± 0,00	0,37 ± 0,00	0,56 ± 0,00	0,37 ± 0,00
C20:1	Gadoléico	0,22 ± 0,00	0,22 ± 0,00	0,40 ± 0,00	0,22 ± 0,00
C22:0	Beénico	ND	ND	1,02 ± 0,00	ND
C24:0	Lignocérico	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,00
C24:1	Nervonato	0,03 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,16 ± 0,01	0,01 ± 0,00
	<b>AGS</b>	14,95 ± 0,04	15,36 ± 0,02	13,70 ± 0,13	15,68 ± 0,04
	<b>AGMI</b>	77,78 ± 0,03	77,43 ± 0,01	80,75 ± 0,12	77,19 ± 0,03
	<b>AGPI</b>	7,27 ± 0,01	7,22 ± 0,01	5,54 ± 0,01	7,13 ± 0,00



**Tabela 13** - Composição em ácidos graxos do azeite Brasileiro após o ensaio de fritura

		<b>Padrão</b>	<b>1ª Fritura</b>	<b>2ª Fritura</b>	<b>3ª Fritura</b>
C14:0	Mirístico	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,00
C16:0	Palmítico	14,81 ± 0,04	12,26 ± 0,07	7,85 ± 0,01	12,75 ± 0,05
C16:1	Palmitoleico	1,89 ± 0,05	1,54 ± 0,01	0,84 ± 0,02	1,50 ± 0,02
C18:0	Esteárico	1,39 ± 0,01	1,38 ± 0,00	1,66 ± 0,01	1,48 ± 0,00
C18:1	Oléico	72,18 ± 0,08	77,26 ± 0,10	82,13 ± 0,04	77,15 ± 0,09
C18:2	Linoléico	8,41 ± 0,04	5,97 ± 0,00	5,49 ± 0,01	5,85 ± 0,08
C18:3	Linolénico	0,57 ± 0,00	0,72 ± 0,01	0,59 ± 0,00	0,68 ± 0,01
C20:0	Araquídico	0,30 ± 0,00	0,30 ± 0,00	0,43 ± 0,01	0,30 ± 0,01
C20:1	Gadoléico	0,27 ± 0,00	0,39 ± 0,01	0,49 ± 0,00	0,34 ± 0,00
C22:0	Beénico	0,09 ± 0,00	0,09 ± 0,00	0,38 ± 0,00	ND
C24:0	Lignocérico	0,09 ± 0,02	0,04 ± 0,00	ND	ND
C24:1	Nervonato	ND	0,04 ± 0,00	0,15 ± 0,02	0,12 ± 0,08
	<b>AGS</b>	16,69 ± 0,07	14,08 ± 0,07	10,33 ± 0,02	14,36 ± 0,06
	<b>AGMI</b>	74,33 ± 0,03	79,23 ± 0,08	83,60 ± 0,00	79,11 ± 0,03
	<b>AGPI</b>	8,98 ± 0,04	6,69 ± 0,01	6,08 ± 0,01	6,53 ± 0,10

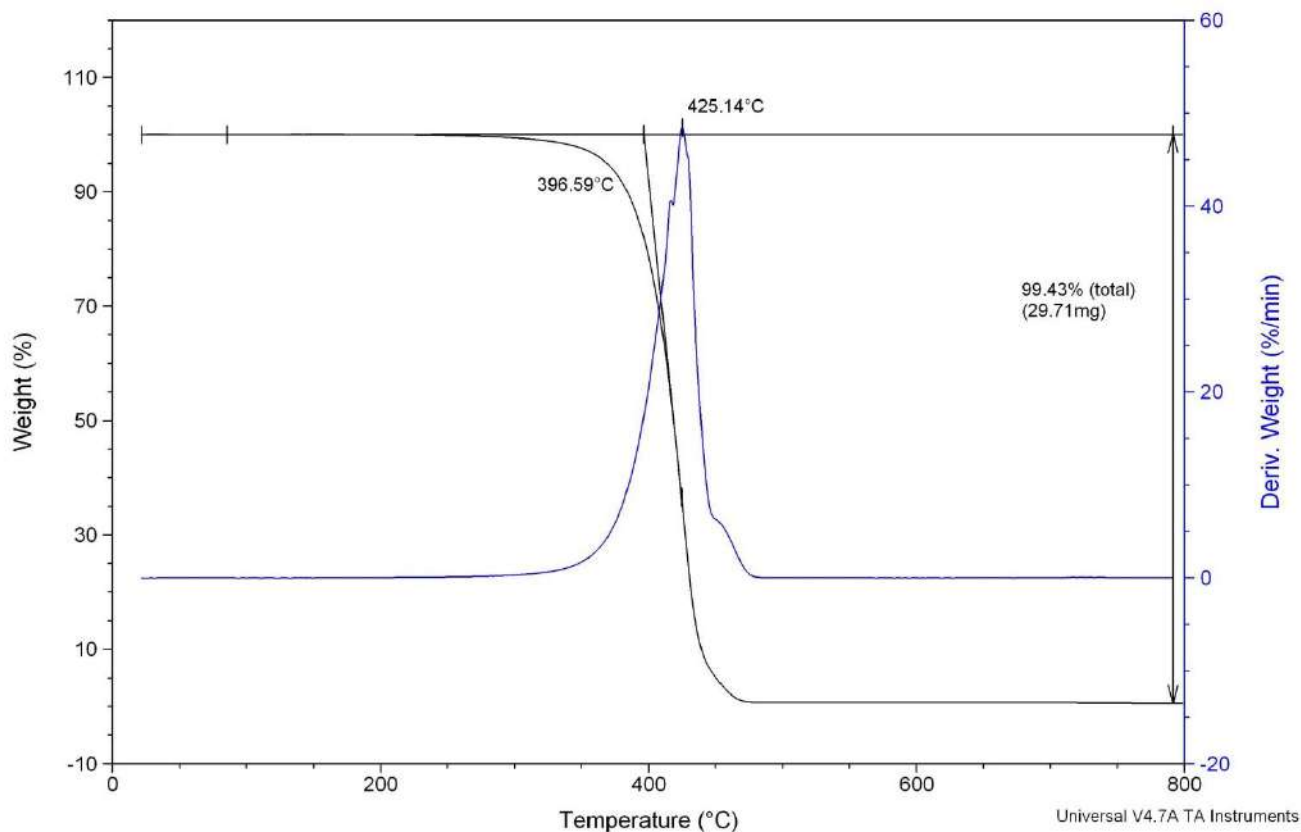
No ensaio de fritura, o azeite português teve o mesmo comportamento que o ensaio de aquecimento, com a diminuição dos valores de ácidos graxos poliinsaturados e aumento dos valores dos ácidos graxos monoinsaturados e saturados.

Relativamente ao azeite brasileiro, apresentou diminuição dos ácidos graxos saturados, podendo ser devido à hidrólise dos triglicéridos. Apenas da segunda para a terceira fritura ocorreu um aumento dos ácidos graxos saturados, refletindo a diminuição dos ácidos graxos monoinsaturados.

Como relatado por Andrikopoulos *et al.*, 2002, a diminuição dos ácidos graxos insaturados e poliinsaturados já era prevista, mantendo uma concentração de ácido graxo oleico. Não foi avaliado a quantidade de ácidos graxos *trans* gerados.

## 7.4 Análises térmicas

Na figura 17 está representado o gráfico da análise térmica para o azeite português em aquecimento.

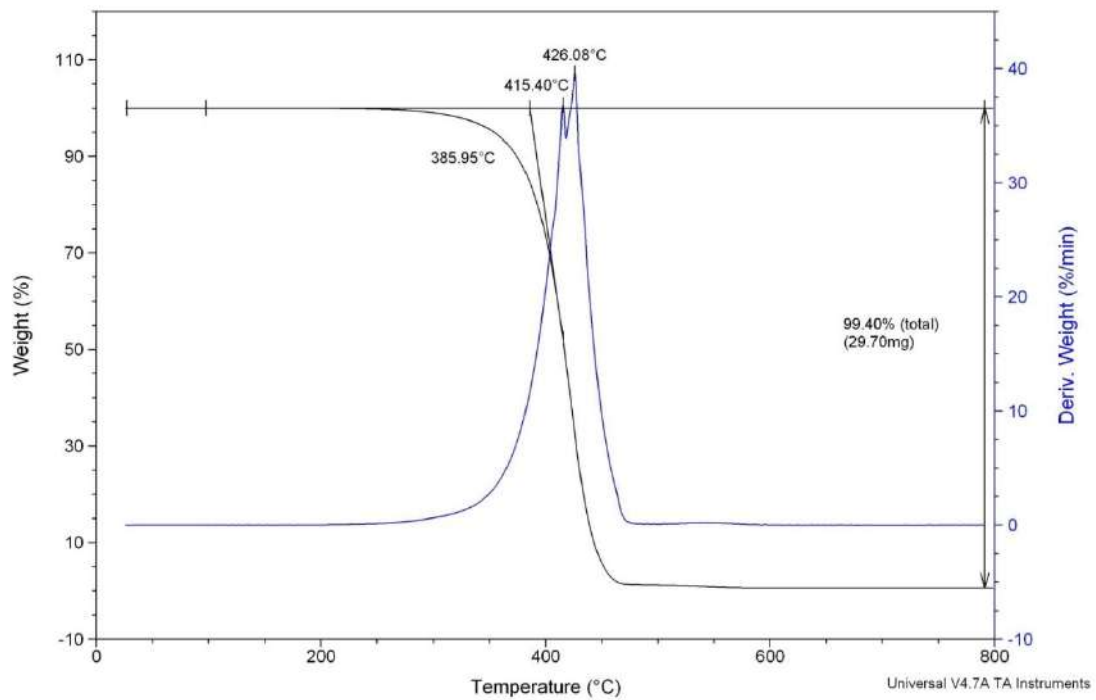


**Figura 17** – Curva de TGA do azeite português sem aquecimento.

A avaliação do gráfico mostra que o azeite português é homogêneo, composto majoritariamente por triglicéridos (99,43%), apresentando apenas uma curva de degradação.

No final da degradação (450°C) é observada uma variação na curva da derivada, representando componentes presentes no azeite mais resistentes termicamente que a massa total.

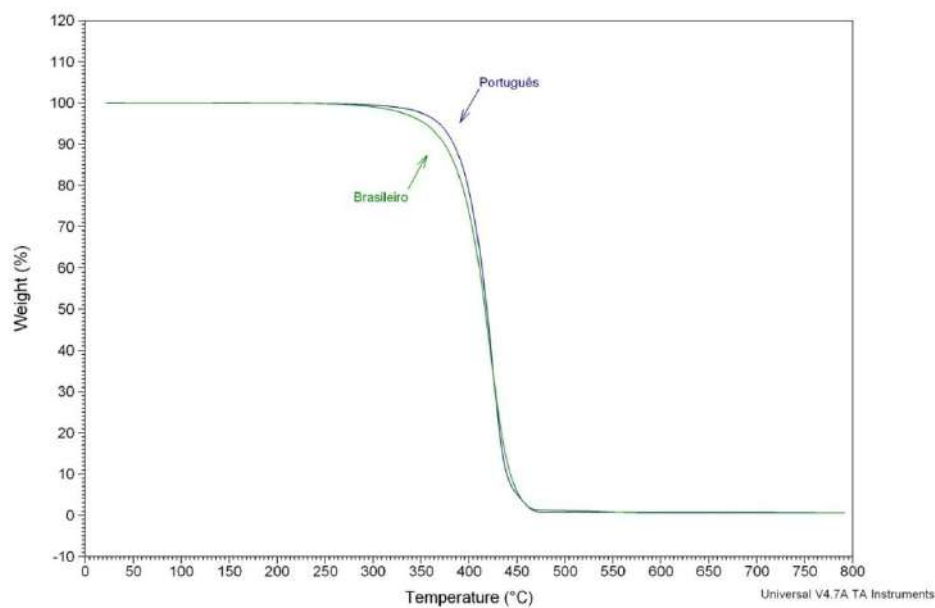
O azeite português é termicamente resistente até 396,59°C, temperatura a qual se começa a degradar, sendo a velocidade máxima de degradação em 425,14°C.



**Figura 18** - Curva de TGA do azeite brasileiro sem aquecimento.

Identicamente, na figura 18, observa-se que o azeite brasileiro é homogêneo, cuja composição é majoritariamente triglicéridos (99,40%). A curva da derivada apresenta dois picos, o que dificulta na identificação da velocidade máxima de degradação do azeite, pois há no meio, uma substância não identificada, termicamente diferente.

O azeite brasileiro é termicamente resistente até 385,95°C, temperatura a qual se começa a degradar.



**Figura 19** - Comparação da análise térmica entre os dois azeites.

Na figura 19 podemos comparar o azeite português e brasileiro, verificando que o azeite português é termicamente mais resistente em 10 °C que o azeite brasileiro. Este valor, em termos de processo de fritura e de aquecimento não se torna muito relevante.

## 8. Conclusão

Ambos os azeites, português e brasileiro, apresentaram falhas nas dizes de rotulagem. Enquanto um não apresenta frase exigida pelo Regulamento (CE) nº 865/2004, o outro se autodenomina como azeite extra virgem, no entanto com base nos nossos resultados, trata-se de um azeite virgem.

Os tempos de aquecimento e de fritura influenciaram significativamente nos resultados nos índices de acidez e de peróxidos. Enquanto a acidez tem um comportamento crescente com o tempo de aquecimento, o índice de peróxidos cresce até certo tempo, conforme o processo (aquecimento ou fritura) e decresce advindo da provável formação de compostos secundários. O acompanhamento destes parâmetros indicou uma maior estabilidade do azeite brasileiro em comparação ao azeite português. Nas condições avaliadas, os azeites permanecem dentro dos parâmetros exigidos pela legislação.

O índice de p-anidissina é adequado para avaliar a formação de compostos secundários, especialmente de aldeídos. O azeite brasileiro, neste ensaio, mostrou maior estabilidade, frente ao azeite português, nas condições de fritura, enquanto tempos superiores a 10 horas de aquecimento ultrapassaram a sensibilidade do método.

Os dados coletados relativos a VOT indicam que o azeite brasileiro é aparentemente mais estável que o azeite português.

Em geral, tanto no ensaio de aquecimento como de fritura, ocorreu uma diminuição dos ácidos graxos insaturados, nomeadamente o oléico e linoléico. Estes ensaios apresentam uma desvantagem na perda de ácidos graxos essenciais (linoléico e linolênico) e possível formação de ácidos graxos *trans*.

Na análise térmica, o azeite português mostrou-se termicamente mais resistente, embora em apenas 10 °C, que o azeite brasileiro. Ambos são homogênea e predominantemente ricos em triglicéridos.

As oliveiras brasileiras são novas em relação às oliveiras centenárias existentes em Portugal. As diferenças dos valores encontrados nas várias análises realizadas entre os azeites podem ter sido influenciadas por fatores como a variedade de azeitona utilizada, a influência ambiental e geográfica, processo de cultivo, processos de obtenção do azeite ou mesmo a presença de maior ou menor quantidade de antioxidantes naturais.

## **8.1 Considerações Finais**

Devido às características benéficas para a saúde proporcionada pelo azeite, estudos relativos à identificação e quantificação da formação de compostos de degradação dos ácidos graxos e dos antioxidantes naturais, prioritariamente ácidos fenólicos e tocoferóis, se fazem necessários. Além disto, poderá dar continuidade a este trabalho a determinação de compostos voláteis responsáveis pelo aroma de cada um dos azeites e também a influência da variação dos parâmetros do processo na obtenção do azeite.

## 9. Referências bibliográficas

- Andrikopoulos, N., Kalogeropoulos, N., Falirea, A., & Barbagianni, M. (2002). Performance of virgin olive oil and vegetable shortening during domestic deep-frying and pan-frying of potatoes. *International Journal of Food Science and Technology* , pp. 177 - 190.
- Aued-Pimentel, S., Takemoto, E., Kumagai, E., & Cano, C. (2008). Determinação da diferença entre o valor real e o teórico do triglicerídeo ECN 42 para a detecção de adulteração em azeites de oliva comercializados no Brasil. *Quim. Nova* , Vol. 31, No. 1, pp. 31 - 34.
- Baccouri, O., Guerfel, M., Baccouri, B., Cerretani, L., Bendini, A., Lercker, G., et al. (18 de Janeiro de 2008). Chemical composition and oxidative stability of Tunisian monovarietal virgin olive oils with regard to fruit ripening. *Food Chemistry* , pp. 743 - 754.
- Boselli, E., Lecce, G., Strabbioli, R., Pieralisi, G., & Frega, N. (2009). Are virgin olive oils obtained below 27 °C better than those produced at higher temperatures? *LWT. Food Science and Technology* .
- Boskou, D., Blekas, G., & Tsimidou, M. (2006). *Olive Oil Chemistry and Tecnology*. Thessaloniki, Greece: AOCS Press.
- Cunha, S. C., Amaral, J. S., & Fernandes, J. O. (2006). Quantification of Tocopherols and Tocotrienols in Portuguese Olive Oils using HPLC with three different detection systems. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* .
- Custódio, T. A. (2009). *Azeites extra-virgem comerciais: composição em compostos voláteis e relação com parâmetros químicos de qualidade*. Porto: Faculdade de Farmácia Universidade do Porto.
- Damy, P., & Jorge, N. (2003). Determinações Físico-Químicas do Óleo de Soja e da Gordura Vegetal Hidrogenada durante o Processo de Fritura Descontínua. *Brazilian Journal or Food Tecnology* , pp. 251 - 257.
- (30 de Setembro de 1988). *Decreto-lei nº348/88*.
- Faria, E., & Silva, M. (2009). *A Química do Chocolate - Uma actividade laboratorial proposta*. Minho: Escola de Ciências, Departamento de Química - Universidade do Minho.
- Gouveia, J. (1995). *Azeites virgens do Alto Alentejo – Comportamentos químico, tecnologico e sensorial*. U.T.L., I.S.A., Lisboa: Dissertação para obtenção do grau de Doutor.
- Grob, K., Lanfranchi, M., & Mariani, C. (1990). Evaluation of olive oils through the fatty alcohols, the sterols and their esters by coupled LC-GC. *JAOCS* , pp. 626 - 634.
- Gunstone, F. (2004). *The Chemistry of Oils and Fats - Sources, Composition, Properties and Uses*. Blackwell Publishing Ltd., CRC Press.
- Huang, C. L., & Sumpio, B. E. (2008). Olive Oil, the Mediterranean Diet, and Cardiovascular Health. *Collective Reviews* , pp. 407 - 416.

- Itoh, T., Tamura, T., & Matsumoto, T. (1973). Sterol Composition of 19 Vegetable oils. *College of Science & Technology* , 122 - 125.
- Itoh, T., Yoshida, K., Yatsu, T., Tamura, T., & Matsumoto, T. (1981). Triterpene Alcohols and Sterols of Spanish Olive Oil. *JAOCS* , pp. 545-550.
- Júnior, S. (2010). *Caracterização físico-química, qualidade e estabilidade oxidativas do óleo de Dipteryx alata vog. (Baru)*. Rio de Janeiro: Dissertação de Mestrado.
- Kris-Etherton, P. (1999). Monounsaturated Fatty Acids and Risk of Cardiovascular Disease. *AHA Science Advisory* , pp. 1253 - 1258.
- Lutz, A. (1985). *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz* (Vol. 1). São Paulo: IMESP.
- Mailer, R., Ayton, J., & Graham, K. (2010). The Influence of Growing Region, Cultivar and Harvest Timing on the Diversity of Australian Olive Oil. *JAOCS* , pp. 877-884.
- Matos, P. (2011). *Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes*. Brasília: Universidade de Brasília, Instituto de Química.
- Morelló, J., Motilva, M., Tovar, M., & Romero, M. (2004). Changes in commercial virgin olive oil (cv Arbequina) during storage, with special emphasis on the phenolic fraction. pp. 357-364.
- Oliveira, A., Vieira Neto, J., Gonçalves, E., Villa, F., & Oliveira da Silva, L. (2010). PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS PRIMEIROS AZEITES DE OLIVA BRASILEIROS EXTRAÍDOS EM MARIA DA FÉ, MINAS GERAIS. *Scientia Agraria* , pp. 255-261.
- Ortega, R. (2006). Importance of functional foods in the Mediterranean diet. *Public Health Nutrition* , pp. 1136-1140.
- Percussi, L. (2007). *Azeite: História, Produtores, Receitas*. São Paulo: Senac São Paulo.
- Psomiadou, E., Tsimidou, M., & Boskou, D. (2002). Stability of Virgin Olive Oil. 2. Photo-oxidation Studies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , pp. 722-727.
- ( 29 de Abril de 2004). *Regulamento (CE) nº 865/2004 do Conselho* .
- (24 de Janeiro de 2011). *Regulamento CE 61, 2011 da comissão* .
- Rique, A., Soares, E., & Meirelles, C. (2002). Nutrição e Exercício na prevenção e controle das doenças cardiovasculares. São Paulo: Revista Brasileira Medicina no Esporte.
- Santos, M. (2009). *A influência da utilização de gás inerte na estabilidade oxidativa dos azeites virgens nos depósitos de armazenamento*. U.T.L., I.S.A., Lisboa: Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Alimentar – Tecnologia dos Produtos Vegetais .
- Seeley, R., Stephens, T., & Tate, P. (2005). *Anatomia e Fisiologia*. 6ª edição. Lusociência - Edições Técnicas e Científicas, Lda - direitos reservados para a língua portuguesa.



Segovia, D., & Dutra, W. (2009). *Análise Térmica - Termogravimetria (TGA), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)*. Universidade Federal Do Espírito Santo.

Tompkins, C., & Perkins, E. (1999). The evaluation of frying oils with the p-anisidine value. *JAACS* , 945 - 947.

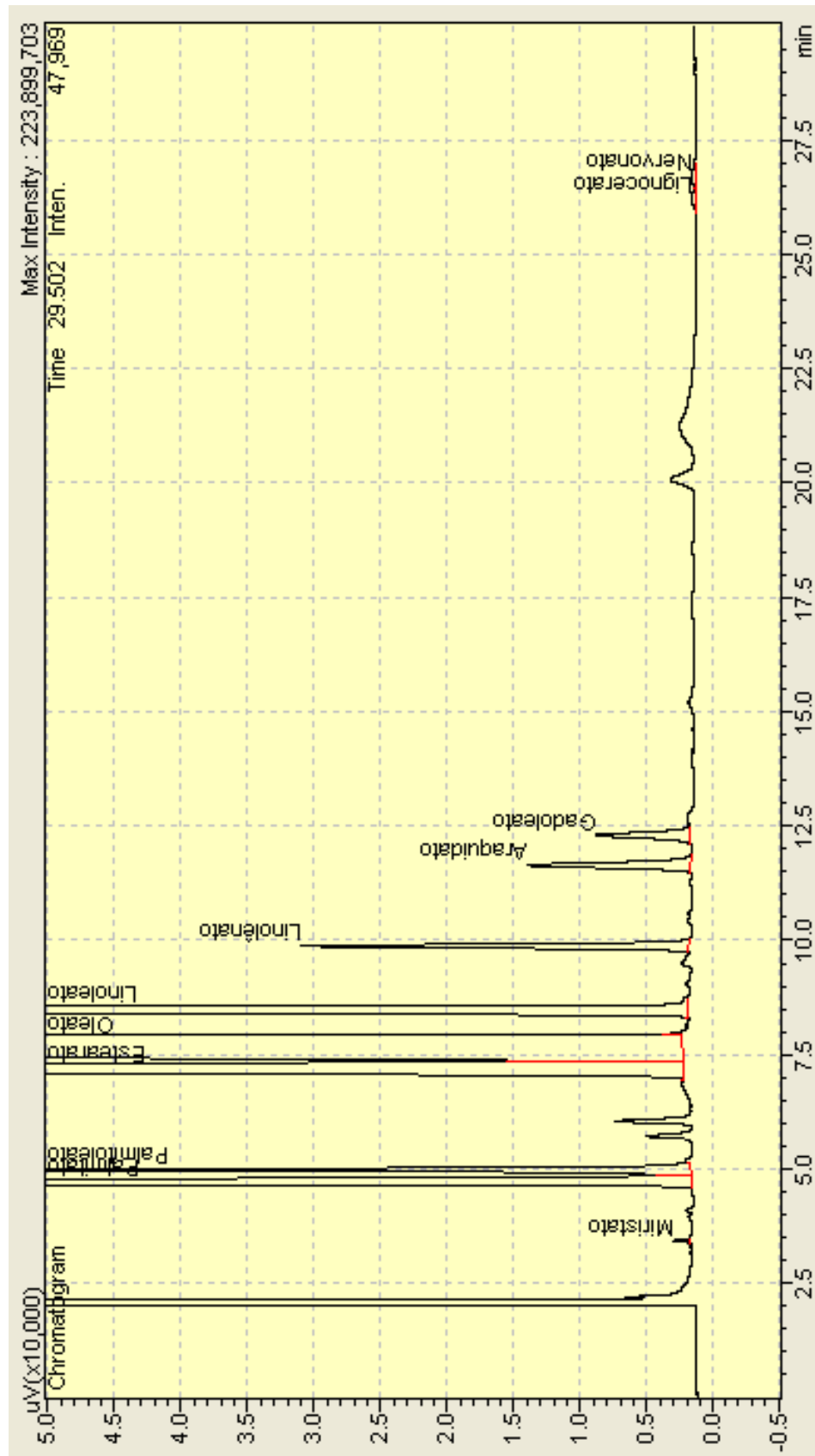
Trautwein, E., Rickhoff, D., Kunath-Rau, A., & Erbersdobler, H. (1999). Replacing saturated fat with PUFA-rich (sunflower oil) or MUFA-rich (rapeseed, olive and high-oleic sunflower oil) fats resulted in comparable hypocholesterolemic effects in cholesterol-fed hamsters. *Annals of Nutrition and Metabolism* , pp. 159 - 172.

Velasco, J., & Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *Instituto de la Grasa (CSIC)* , pp. 661 - 676.

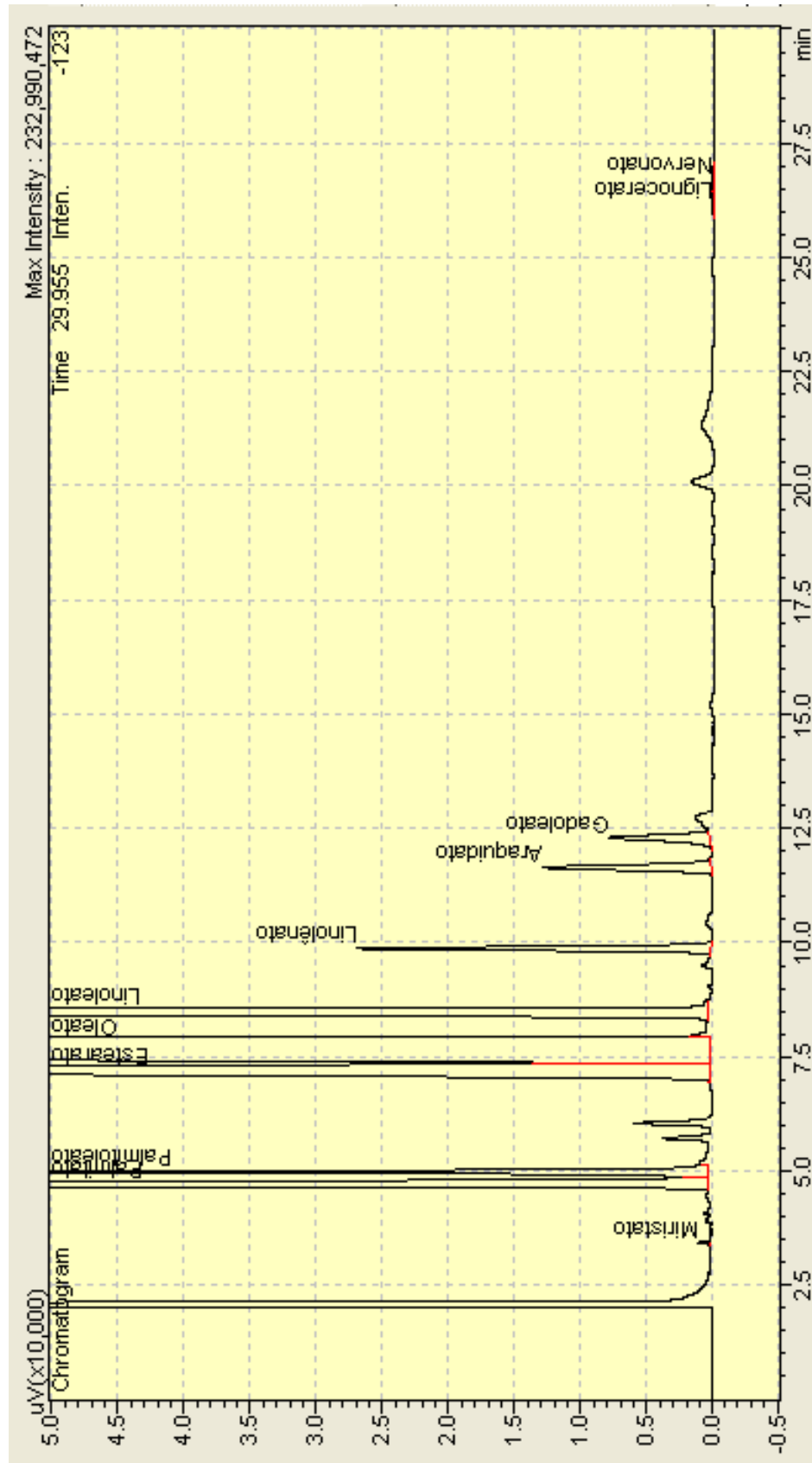
Wiki. (2011). Acesso em 1 de Julho de 2011, disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki>

# Anexo 1 – Cromatogramas

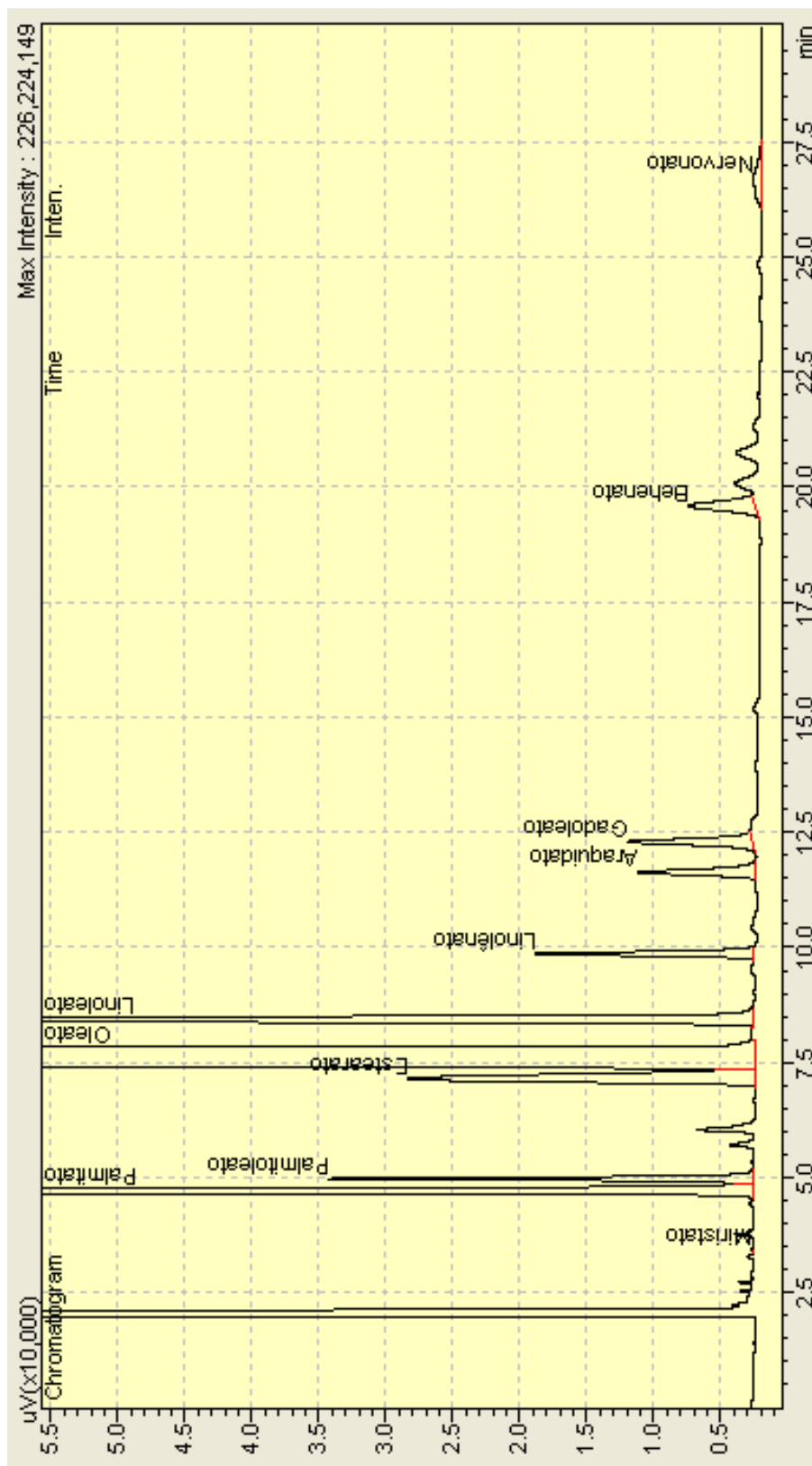
## Azeite Português 1ª Fritura



## Azeite Português 10 Horas de Aquecimento



## Azeite Brasileiro 2ª Fritura



## Azeite Brasileiro 10 Horas de Aquecimento

