

COMPORTAMENTO DO AZEITE DE OLIVA EXTRAVIRGEM EM TEMPERATURAS ELEVADAS

Data de aceite: 01/02/2024

Emília Akil

Gabriel Dantas

Ana Lúcia Vendramini

INTRODUÇÃO

A azeitona é o fruto da oliveira, cujo nome científico é *Oleo europae*. A oliveira é uma das plantas mais antigas cultivadas pelo homem. A azeitona pode ser comercializada na forma de conserva para consumo em mesa (azeitonas verdes, colhidas antes da maturação e as azeitonas pretas, quando totalmente maduras). Do fruto da oliveira é extraído o azeite, denominado azeite de oliva (PERCUSSI, 2007; OLIVEIRA, 2010).

O azeite de oliva é o produto obtido somente do fruto da oliveira, por prensagem mecânica, excluído todo e qualquer óleo obtido pelo uso de solvente, por processo de reesterificação ou pela mistura com outros óleos, independentemente de suas proporções (BRASIL, 2012).

Os arqueólogos encontraram evidências da oliveira de 60 mil anos, porém há registros que a 8000 a.C. a Síria foi o primeiro produtor de azeite, sendo então percorrido até a Península Ibérica em 1500 a.C. Em 5000 a.C. o antigo Egito foi a primeira civilização a realizar regularmente a extração do azeite de oliva, por meio de procedimentos mecânicos para iluminar templos e palácios. Em 3000 a. C. a extração do azeite de oliva chegou a Palestina (LUCHETTI, 2003).

O azeite de oliva não era utilizado para fim alimentar. Desde a Síria, os cultivos dos campos de oliva se estendiam por todo o Mediterrâneo e com o decorrer dos tempos os gregos foram os primeiros a exportar o azeite de oliva (BLÁZQUEZ, 2006; LUCHETTI, 2003).

O azeite de oliva antes de ser usado na alimentação teve uma diversidade de usos como: Bandagem das múmias; Isolante térmico para o corpo; Analgésico e bálsamo dos gladiadores, também utilizado como remédio nas guerras; Hidratante; Perfume; Prêmios para os campeões dos

jogos esportivos (azeite grego); Iluminar lâmpadas dos templos e palácios; Proteção contra o frio.

Como produto de exportação, o azeite de oliva era trocado por mercadorias valiosas. A oliveira era considerada pelos gregos e romanos o principal cultivo do mediterrâneo. Em 400 a.C. o azeite tomou uma proporção enorme.

Na segunda metade do século XX, uma pesquisa pioneira descobriu que o consumo regular do produto na dieta alimentar ajuda a prevenir doenças cardíacas. A partir daí, os pesquisadores da área da saúde vêm pesquisando o assunto, identificando um grande número de benefícios do azeite de oliva em relação à saúde (OLIVEIRA, 2010).

O azeite de oliva possui elevados teores de ácido graxo monoinsaturado (ácido oleico) e antioxidantes. Isso faz com que, consumidos com frequência, conferem benefícios à saúde humana. Devido a essas características, o azeite de oliva é considerado para a ciência como um alimento funcional, tendo forte expressão nas indústrias alimentícias (BEVILACQUA, 2007).

Estudos comprovam que o consumo frequente do azeite de oliva proporciona vários benefícios à saúde do homem, ocorrendo assim menos prevalência de enfermidades cerebrovasculares, cardiovasculares, obesidade, hipertensão arterial, diabetes mellitus e câncer (BENEDICO, 2002; BEVILACQUA, 2007).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A oliveira

A oliveira (*Olea europaea*) começa a frutificar entre o quinto e o décimo ano após o plantio, mas só alcança o desenvolvimento após vinte anos. Durante a antiguidade clássica, nenhuma outra árvore foi muito útil, valiosa e importante e tão venerada pelos mediterrâneos como a oliveira. Era considerada símbolo de riqueza, paz, abundância e glória para os povos (LUCHETTI, 2003; PERCUSSI, 2007).

Para se desenvolver bem, a oliveira exige verões quentes e secos, invernos chuvosos e não muito rigorosos. Por essa razão, a faixa climática mais apropriada para o seu cultivo é a típica do clima mediterrâneo. A temperatura média ideal para seu desenvolvimento é em torno de 20°C. As condições climáticas de uma determinada região, caracterizada pela interação destes fatores, são de grande importância para o sucesso da cultura da oliveira, pois elas irão determinar os padrões de crescimento das plantas, sua área de distribuição e os limites para sua sobrevivência. O solo ideal é aquele que seja bem arejado e que possua adubação correta, ocorrendo intervalos de adubação orgânica e química (OLIVEIRA, 2006).

O Brasil produz azeite de oliva na região de Maria de Fé, no Estado de Minas Gerais. Esta região apresenta condições favoráveis para o cultivo de oliveiras. O município de Maria de Fé apresenta um relevo com 88% como montanhoso. As temperaturas,

durante o ano, apresentam uma média de 17°C, sendo a média das máximas de 23,3°C e das mínimas de 10°C (OLIVEIRA, 2006)

O cultivo da oliveira possui especial relevância em todo o mundo, pelo fato do azeite de oliva ser benéfico à saúde humana, com comprovada eficácia na proteção de várias enfermidades, incluindo as cardiovasculares (OLIVEIRA, 2001). O fruto fresco da oliveira contém grande quantidade de água (40% a 45%), glicídios (10% a 20%) e 80% de lipídios (BRUNETON, 1991).

Segundo PERCUSSI (2007), as oliveiras podem ser classificadas em três grandes tipos:

- Para azeite, que produzem azeitonas pequenas, de polpa pouco espessa em relação ao caroço. As variedades desse tipo devem ter rendimento constante em quantidade e qualidade, com o peso do azeite obtido representado pelo menos 17% do peso das azeitonas;
- Para mesa, para o consumo direto. As azeitonas devem ser de tamanho médio a grande, com polpa espessa, tendo rendimento de azeite inferior a 17%. Há espécies destinadas à produção de azeitonas verdes, ou seja, colhidas antes do amadurecimento, e outras de azeitonas pretas, colhidas depois de completamente maduras;
- Aqueles cujas azeitonas podem ser tanto para produção de azeite e para consumo direto, possuindo bom tamanho e polpa espessa, apresentando um rendimento de azeite entre 18 e 20%.

Cronologia da oliveira

A produção do azeite de oliva começa com a seleção das azeitonas, que devem ser firmes e não ter nenhum dano físico, pois não é válido dominar a técnica de produção de azeite quando a extração se faz com frutos imperfeitos, que resultam em um produto de qualidade inferior (LUCHETTI, 2003; BLÁZQUEZ, 2006).

A seguir observa-se na Tabela 2-1, que representa um esquema resumido do ciclo da colheita da azeitona com a finalidade de se obter o azeite de oliva.

Ciclo da colheita da azeitona	Meses											
	NOV	DEZ	JAN	FEV	MAR	ABR	MAI	JUN	JUL	AGO	SET	OUT
Colheita	■	■	■	■								
Poda				■	■							
Repouso						■						
Vitaminação (solo)					■	■						
Parasitas							■					
Surgimento de flores							■	■	■			
Surgimento de frutos										■	■	■

Tabela 2-1: Ciclo da colheita da azeitona para obtenção de azeite de oliva.

Obtenção e classificação do azeite de oliva

O azeite de oliva é o óleo extraído do fruto maduro da azeitona, por processos unicamente físicos, não sendo utilizada a sua extração por solventes e sem passar pelo processo de refino.

Há dois métodos na extração do azeite: sistema clássico e por centrifugação. O método clássico ocorre apenas uma prensagem da azeitona e é um processo mais tradicional, utilizando moinhos menores. O método por centrifugação é a extração do azeite de oliva na azeitona a nível industrial, onde a prensagem da azeitona pode ser realizada mais de uma vez.

Na Figura 2-1, observa-se um esquema de extração do azeite de oliva à nível industrial.

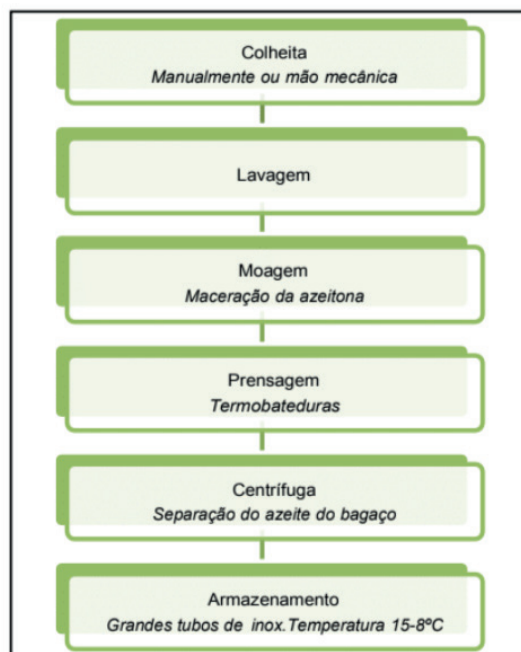


Figura 2-1: Organograma do processo de obtenção do azeite de oliva.

Após o processo de maceração, há a fase de prensagem, onde todo o azeite é extraído da azeitona. Esta prensa é realizada em termobatedura, onde a massa fica toda homogênea visando o rendimento da extração do azeite. Geralmente esta prensa é lenta, em torno de 14 a 18 rpm a 27°C.

Após sua extração, o azeite de oliva é avaliado por um profissional (catador), onde ocorrem as seguintes avaliações: aroma, análise gustativa, tátil e visual. O Catador atribui nota para cada item, sendo de 0 (zero) a 10 (dez). Se a nota de todos os itens for maior que

6,5, o azeite de oliva analisado será, provavelmente, um azeite de oliva extravirgem. Caso pelo menos um dos itens receba nota entre 5,0 e 6,5, ele será um azeite de oliva virgem.

Em seguida é analisado o índice de acidez do azeite de oliva. A acidez sendo até 0,8% e possuindo todas as notas acima de 6,5, é classificado como um azeite de oliva extravirgem. O azeite é classificado como virgem, até 2,0% de acidez, quando recebe pelo menos uma nota entre 5,0 e 6,5.

O azeite de oliva corrente não é consumido diretamente, ele passa por um processo de refino tornando-se o azeite de oliva refinado ou então azeite de oliva, que é a mistura do azeite de oliva refinado com o azeite de oliva extravirgem ou virgem.

Classificação segundo BRASIL (2012):

- Azeite de oliva extravirgem (acidez até 0,8%);
- Azeite de oliva virgem (acidez até 2,0%);
- Azeite de oliva corrente → azeite de oliva refinado (até 0,5%)
→ azeite de oliva (até 1,5%).

Segundo o INMETRO (2000), são vários fatores que influenciam a qualidade do azeite de oliva, porém os principais são: condições climáticas, tipo de solo, variedade da oliveira, práticas de cultivo, estado de maturação do fruto, acidez e tempo de processamento das azeitonas após a colheita.

A diferença no termo “azeite” para “óleo” está em questão que a extração do azeite se faz por um fruto a partir de processos mecânicos, podendo ser consumido na sua forma virgem. Os óleos vegetais são extraídos das sementes, por solvente a quente e posterior refino (BOSKOU, 2000; ANGELIS, 2001).

A adulteração do azeite de oliva é bastante elevada. Geralmente esta fraude ocorre com a mistura do azeite de oliva com outros óleos vegetais refinados, pois possuem menor valor comercial. Há também a fraude com a mistura entre os tipos de azeite de oliva, adicionando classificações mais inferiores com o azeite extravirgem e então, sendo vendida apenas como azeite de oliva extravirgem. Outras fraudes que ocorrem são em relação a produção do azeite de oliva. O azeite de um determinado país pode, na verdade, estar sendo misturado com azeites de regiões próximas ao país, porém sendo embalado oriundo de um único país de origem (OLIVEIRA, 2006).

Economia mundial do azeite de oliva

De acordo com o International Olive Council (IOC, 2011), 97% da concentração mundial de azeite de oliva é decorrente da bacia do Mediterrâneo, sendo 74% desta produção oriundo dos países da União Europeia. A Espanha está em 1º lugar no ranking mundial produzindo 1.396.300 toneladas que corresponde a 46%, Itália com 15% e Grécia com 11% da produção mundial (Figura 2-2).

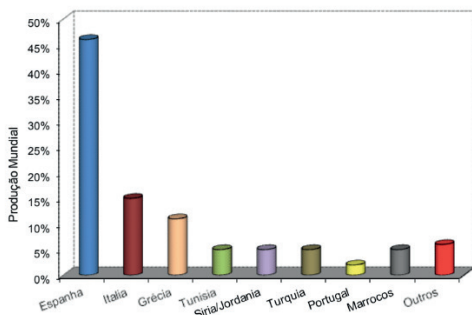


Figura 2-2: Maiores produtores mundiais de azeite de oliva em 2010 (IOC, 2011).

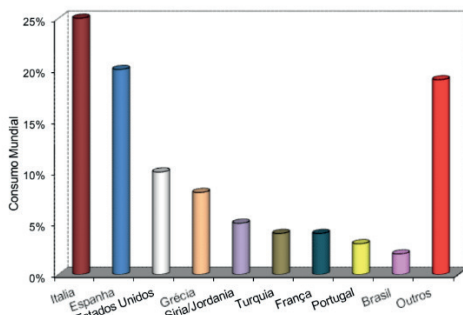


Figura 2-3: Gráfico de maiores consumidores mundiais de 2010 (IOC, 2011).

O consumo de azeite de oliva no ano de 2010 foi de 2.872.000 toneladas, sendo 65% da união europeia. Da mesma forma que a União Europeia possui os maiores produtores, também são os maiores consumidores, sendo a Itália em primeiro lugar e Espanha em segundo. No caso do Brasil, o consumo foi de 2%, apresentando um percentual baixo em comparação com os maiores consumidores (Figura 2-3) (IOC, 2011).

Os Estados Unidos são os maiores importadores de azeite de oliva, sendo em torno de 33% da importação mundial em 2010 (Figura 2-4) (IOC, 2011). O Brasil é o quarto maior importador de azeite de oliva (IOC, 2011). A produção de azeite de oliva brasileiro originário do município de Maria de Fé (Minas Gerais) ainda é baixa, não estando presente no mercado nacional.

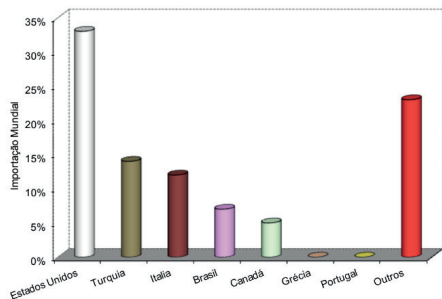


Figura 2-4: Gráfico de maiores importadores mundiais de 2010 (IOC, 2011).

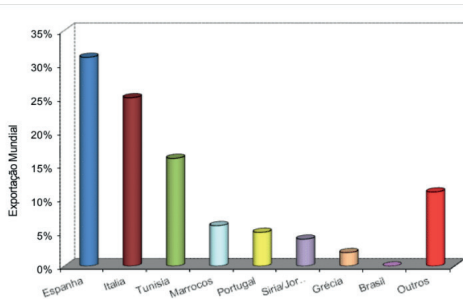


Figura 2-5: Gráfico de maiores exportadores mundiais de 2010 (IOC, 2011).

Espanha e Itália são os maiores exportadores de azeite de oliva, sendo 31% (210.000 toneladas) e 25% (165.000 toneladas) respectivamente, sendo a Tunísia em terceiro lugar (Figura 2-5).

Composição química do azeite de oliva e seus benefícios

Perfil lipídico e suas propriedades nutricionais

Os óleos e gorduras são, juntamente com os carboidratos e as proteínas, nutrientes essenciais para o homem, sendo as maiores fontes de energia de nossa dieta (9 Kcal/g). Estes nutrientes solubilizam e ajudam na absorção de vitaminas lipossolúveis e são precursores dos hormônios prostaglandinas. São constituídos, principalmente por triacilgliceróis que são moléculas resultantes da condensação de três moléculas de ácidos graxos com o glicerol. Os triacilgliceróis podem ser simples – quando são constituídos por ácidos graxos do mesmo tipo – ou mistos – quando os ácidos graxos que o constituem são diferentes (SHILLS, 2003; KRAUSE, 2005).

Os triacilgliceróis são insolúveis em água e a temperatura ambiente e podem apresentar consistência líquida (óleos) ou sólida (gorduras). Além dos triacilgliceróis, os óleos e gorduras apresentam outros constituintes minoritários: monoacilgliceróis, diacilgliceróis, ácidos graxos livres, tocoferóis, esteróis, fosfolípidos, vitaminas lipossolúveis, alcoóis graxos, cerídeos, carotenóides, entre outros (SHILLS, 2003; KRAUSE, 2005).

Os ácidos graxos podem ser saturados (sem dupla ligação) ou insaturados (com duplas ligações). Os ácidos graxos insaturados apresentam isomeria espacial e suas estruturas são conhecidas como isômeros cis e trans. Eles podem ser mono, di e triinsaturados, dependendo da quantidade de duplas ligações. O aumento do número de insaturação de um ácido graxo ocasiona na redução do seu ponto de ebulição. Quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo, menor será sua estabilidade a oxidação (KRAUSE, 2005; SHILLS, 2003).

A dieta do mediterrâneo, que contém o azeite de oliva como um dos principais componentes, favorece na redução dos maiores fatores de risco para doenças cardiovasculares, como perfil lipídico, pressão sanguínea e metabolismo da glicose (GARCIA, 2001). Lembrando sempre que, as propriedades profiláticas da dieta do Mediterrâneo não são atribuídas apenas ao maior consumo de azeite de oliva; ela se caracteriza também pelo maior consumo diário de cereais, legumes, frutas, verduras e produtos proteicos, como pescados e leite, baixo consumo de carnes vermelhas e de gorduras de origem animal (GARCIA, 2001).

O azeite de oliva, por ser constituído majoritariamente por ácido oleico, ocupa uma posição única, relativamente aos restantes óleos vegetais, uma vez que este ácido é menos susceptível à oxidação (RIQUE, 2002; PEREIRA, 2004; MARGARI, 2001; BESTER

2007; CHIAVARO, 2008; SANTOS, 2009; CALVO, 2012). Waitzberg (2000) e Calvo (2012) afirmam que o fato da estrutura molecular do ácido oleico ter somente uma dupla ligação confere ao azeite de oliva maior proteção contra a oxidação lipídica, conseqüentemente maior estabilidade.

O ácido oleico se forma mediante a ação catalítica de enzimas desaturases ($\Delta 9$ – acil CoA desaturase), além de poder ser formado a partir do ácido graxo esteárico (C18:0), após sua ingestão, é rapidamente convertido em ácido oleico e possuindo seu efeito benéfico no organismo (VISIOLI, 2002; COSTA, 2003; VALSTA, 2005).

Os ácidos graxos essenciais (linoleico e linolênico) atuam no processo inflamatório no organismo, onde o ácido linoléico (família w-6) atua na formação de mediadores pró-inflamatórios (eicosanoides da série par) e o ácido linolênico (família w-3) atua na formação de mediadores anti-inflamatórios (eicosanoides da série ímpar). A proposta é que ocorra uma boa relação de equilíbrio destes ácidos graxos. O Institute of Medicine (2002) propõe uma relação 5 de w6 para 1 de w3, sendo que a realidade da alimentação contemporânea é, em torno de, 20:1 (GARÓFALO, 2006).

Os óleos refinados de soja e girassol são ricos em ácidos linoleico e linolênico, diferente do azeite de oliva. Porém, a relação de w-6 e w-3 é elevada nos óleos vegetais, principalmente no óleo de girassol (GARÓFALO, 2006).

A Instituição Normativa nº1 de 30 de janeiro de 2012, do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, e o Codex Alimentarius (2009) são duas regulamentações que determinam o perfil e limitação da quantificação dos ácidos graxos presentes

No estudo de ANTONIASSI (1998), foram analisadas quarenta e duas amostras de azeite de oliva extravirgem e foi identificada a presença dos seguintes ácidos graxos em todas as amostras: ácido palmítico (C16:0), palmitoleico (C16:1), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3). Os seguintes ácidos graxos não foram detectados em todas as amostras de azeite de oliva ou foram detectados apenas como traços (quantidade inferior a 0,1%): mirístico (C14:0), margárico (C17:0), Heptadecenóico (C17:1), araquídico (C20:0), eicosenóico (C20:1), behênico (C:22:0) e Lignocérico (C24:0).

Na estão apresentados os limites de mínimo e máximo dos ácidos graxos presentes no azeite de oliva extravirgem, conforme a legislação nacional (BRASIL, 2012) e Codex Alimentarius (2009).

A Tabela 2-2 apresenta a composição de ácidos graxos majoritários em azeite de oliva, óleo de soja e girassol em seis referências bibliográficas.

Ácidos Graxos	Símbolo	Azeite 1*	Azeite 2*	Azeite 3*	Azeite 4*	Óleo de Soja**	Óleo de Girassol**	BRASIL (2012)	Codex Alimentarius (2009)
Mirístico	C14:0	0,01	0,01	-	-	-	-	traços	< 0,1
Palmitico	C16:0	12,76	13,81	11,80	11,00	10,84	6,66	7,5 - 20,0	7,5 - 20,0
Palmitoléico	C16:1	1,14	1,53	0,80	0,90	0,07	0,08	0,3 - 3,5	0,3 - 3,5
Margárico	C17:0	0,06	0,05	-	-	-	-	< 0,3	< 0,5
Heptadecenóico	C17:1	0,11	0,11	-	-	-	-	< 0,6	< 0,6
Estearico	C18:0	3,21	2,28	3,10	2,60	3,32	4,32	0,5 - 5,0	0,5 - 5,0
Oléico	C18:1	75,35	72,74	74,10	76,00	21,25	21,09	55,0 - 83,0	55,0 - 83,0
Linoléico	C18:2	5,74	7,97	6,90	7,50	55,11	67,78	3,5 - 21,0	3,5 - 21,0
Linolênico	C18:3	0,63	0,77	0,70	0,80	4,79	0,15	< 0,9	< 1,5
Araquídico	C20:0	0,48	0,34	-	-	0,35	-	< 0,6	< 0,3
Eicosenóico	C20:1	0,30	0,26	-	-	-	-	< 0,4	-
Behênico	C22:0	0,15	0,10	-	-	0,43	-	< 0,2	< 0,3
Lignocérico	C24:0	0,06	0,03	-	-	0,15	-	< 0,2	< 1,0

*BESTER, 2008; CHIAVARO, 2008; CHIAVARO, 2009.

** SANIBAL, 2004; JORGE, 2005.

Tabela 2-2: Composição de ácidos graxos de azeites de oliva, óleo de soja e girassol em seis referências bibliográficas e seus limites de acordo com BRASIL (2012) e o Codex Alimentarius (2009).

Observa-se na Tabela 2-2 que o ácido graxo em destaque é o ácido oléico, com teor de 72,14%, 74,10%, 75,34% e 76,00%. O ácido graxo saturado predominante é o palmítico com teor de 11,00%, 11,80%, 12,76% e 13,80%. Entre os ácidos graxos saturados, o ácido palmítico é um dos principais envolvidos no aumento da LDL, sendo considerado um fator e risco de doenças coronárias (LIMA, 2000; CHIAVARO, 2009).

O ácido linolênico, entre os ácidos graxos poliinsaturados, é aquele que apresenta menor concentração no azeite de oliva. Segundo a regulamentação da Codex Alimentarius (2009), uma amostra que apresente limite superior a 21% de ácido linoléico pode estar fraudada com óleos de outra natureza, principalmente aqueles de menor valor comercial (PEIXOTO, 1998; AUED-PIMENTEL, 2002).

Oxidação lipídica

Há alguns anos aumentou o interesse sobre os efeitos fisiológicos dos óleos aquecidos a elevadas temperaturas. Deve-se ainda considerar que parte do óleo utilizado para a transferência de calor é absorvida pelo alimento e torna-se parte da dieta, exigindo óleos de boa qualidade no preparo dos alimentos e que permaneçam estáveis por longos períodos de tempo. Durante o aquecimento do óleo no processo de fritura, uma complexa série de reações produz numerosos compostos de degradação, afetando não só a qualidade nutricional dos óleos, mas também a integridade e segurança dos alimentos, através da formação de compostos poliméricos potencialmente tóxicos (RAMALHO, 2006).

A oxidação lipídica é um fenômeno espontâneo e inevitável, que traz como consequência alterações no valor comercial dos óleos, seja pela formação de compostos voláteis de odor desagradável, destruição dos ácidos graxos poliinsaturados, ou até mesmo pela geração de compostos de potencial toxicidade (JUNIOR, 2010).

Há três caminhos que o óleo pode sofrer oxidação, são elas: foto-oxidação, rancificação hidrolítica e auto-oxidação (VELASCO, 2004b). Estas reações são complexas e envolvem diversos mecanismos, relacionadas com espécies reativas, constituição química do lipídio ao ambiente em que se encontram e ao processo que estão submetidos, de modo que vão promover, acelerar ou retardar o processo oxidativo (DENISOV, 2005; RAMALHO, 2009).

A foto-oxidação ocorre através de reações envolvendo a interação entre ligações duplas e oxigênio reativo, produzido pelo efeito de luz (principalmente ultravioleta) na presença de sensibilizadores como a clorofila (GUPTA, 2000).

Ocorre a quebra do triacilglicerol formando dímeros, monômeros de triacilglicerol ou ácidos graxos livres (VELASCO, 2004b).

A estabilidade oxidativa de um óleo é definida como a sua resistência à oxidação durante o processamento e armazenamento, e pode ser expressa como o período de tempo necessário para se atingir o ponto crítico de oxidação, seja esta uma mudança sensorial ou uma aceleração súbita do processo oxidativo (HAMILTON, 1994). Na auto-oxidação, quanto maior o grau de insaturação de um ácido graxo maior será a velocidade das reações (GUNSTONE, 2004).

A fase inicial do processo da auto-oxidação é lenta em baixas temperaturas, aumentando conforme o aquecimento do óleo. A oxidação mediada pelo oxigênio singlete é dependente da presença de luz, com isso não é recomendado o armazenamento de óleos em embalagens transparentes (KOCHEVAR, 2000).

A presença do ar com o óleo interfere na sua estabilidade. Os ácidos graxos livres estão mais susceptíveis à auto-oxidação do que aqueles ácidos graxos esterificados, por possuírem uma porção polar e apolar em sua molécula, fazendo com que reduza a tensão superficial do óleo e aumentando a taxa de difusão do oxigênio (MISTRY, 1988).

Os metais de transição (ferro e cobre) podem interferir como catalisadores no processo da auto-oxidação, produzindo radical aquil lipídico (RAL). Os metais reduzem a energia de ativação inicial do processo oxidativo, facilitando a iniciação no processo da oxidação, e aceleram o processo da auto-oxidação pela decomposição dos hidroperóxidos. Além disso, o íon Fe^{+3} causa a decomposição de compostos fenólicos, fazendo com que ocorra a redução da capacidade antioxidante do azeite de oliva e sua estabilidade oxidativa (MIN, 2002a).

Clorofila, pigmento presente no azeite de oliva, assim como seus produtos de degradação, feofitinas e feoforbídeos, agem como fotossensibilizadores, promovendo a excitação do oxigênio e gerando o oxigênio singlete. Logo, na presença da luz agem como

pró-oxidantes, embora passem a ter papel de antioxidantes (doação de hidrogênio aos radicais livres) quando o azeite é armazenado em ambiente escuro (MIN, 2002a).

A auto-oxidação é um processo de natureza química, complexo e dinâmico que evolui ao longo do tempo, mas que se inicia de maneira espontânea a partir da formação de um RAL. Essa condição se mostra necessária para que a oxidação ocorra, uma vez que ocorre a reação do oxigênio atmosférico em seu estado reativo singlete com um ácido graxo. Esta reação começa pela remoção de um átomo de hidrogênio de um ácido graxo gerando um RAL, geralmente representado pelo símbolo R^\bullet e, portanto, é fortemente influenciado pelo calor, luz (visível e ultravioleta) e por metais catalisadores, sendo conhecido como fase de iniciação ou de indução (MIN, 2002a).

A posição deste átomo de hidrogênio na molécula do ácido graxo é fortemente influenciada na energia necessária para sua remoção. Se a sua posição estiver a um carbono adjacente a uma dupla ligação, a sua remoção é favorecida demandando menos energia, sendo ainda mais fácil a sua remoção se estiver ligado a um carbono localizado entre duplas ligações (MIN, 2002a).

O RAL formado, extremamente instável, reage com o oxigênio atmosférico, formando radical peroxi-lipídico (RPL ou $R-O-O^\bullet$). A reação segue em ataque a outras cadeias de ácidos graxos gerando os hidroperóxidos (e novos radicais RAL) que são clivados formando $R-O-O^\bullet$, se propagando velozmente até que comece a ocorrer a neutralização dos radicais formados e término das reações. A ilustração deste processo está representada na Figura 2-6 (MIN, 2002a, SCHAICH, 2005).

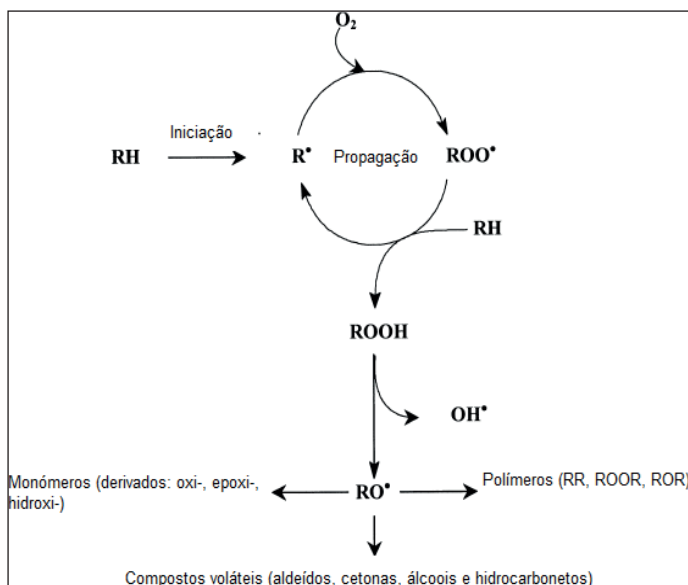


Figura 2-6: Fases do processo auto-oxidação (VELASCO, 2004b).

Os hidroperóxidos resultantes da auto-oxidação dos ácidos graxos podem se decompor em radical hidroxil e alcoxil. O radical alcoxil e rearranjos com o radical hidroxil formando aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres, alcoóis e hidrocarbonetos de cadeia curta, moléculas que podem influenciar fortemente nas características sensoriais e de toxicidade dos óleos. A reação em cadeia tem seu momento final quando ocorre à interação entre os radicais livres formados se neutralizando mutuamente. Esta fase é conhecida como fase terminal e caracteriza-se por várias alterações no odor, sabor, cor, viscosidade e composição do lipídio (formação de polímeros, dímeros e monômeros de triacilglicerol oxidados) (SIKORSKI, 2003; COULATE, 2004).

A Figura 2-7 ilustra um esquema simplificado dos estágios de deterioração dos óleos através da oxidação, em relação ao processo que são formados os hidroperóxidos, que são classificados como compostos de oxidação primária, e a formação dos compostos secundários da oxidação a partir da degradação dos hidroperóxidos, que são responsáveis pelo *off-flavours* nos óleos.

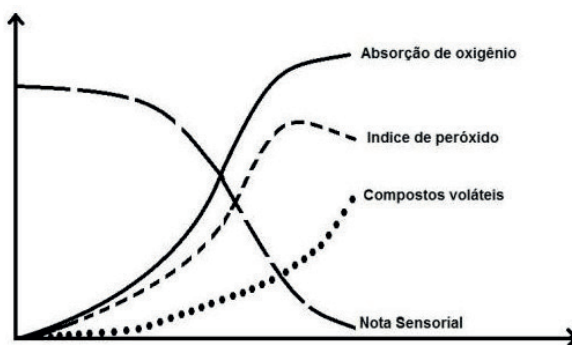


Figura 2-7: Estágios de deterioração de óleos através da oxidação (VELASCO, 2004b).

Avaliação do grau de oxidação lipídica

A produção do azeite de oliva, assim como qualquer outro óleo, em maiores escalas envolve a necessidade de caracterização de seu nível de oxidação. Vários métodos analíticos foram desenvolvidos com essa finalidade, porém cada um fornece informações relacionadas a um estado em particular desse processo (GUNSTONE, 2004).

Muitas técnicas químicas são usadas para monitorar a oxidação dos lipídios e para avaliar a eficácia dos antioxidantes presentes. Conforme ocorre a oxidação lipídica, modificações podem ser detectadas como a degradação de ácidos graxos insaturados, formação de hidroperóxidos e níveis de acidez com a quebra dos triacilgliceróis. As modificações secundárias podem ser detectadas pela presença de voláteis, como os aldeídos (NOGALA-KALUCKA, 2005).

O índice de acidez (IA) é a análise que está relacionada com a qualidade e o grau de pureza dos lipídios. Um grau de acidez elevado é ocasionado pelo mau estado de conservação do fruto e tratamento inadequado do óleo. O índice de acidez representa o teor de ácido graxo livre na amostra, resultado da quebra do triacilglicerol presente nos óleos (HAMMOND, 2005).

O índice de peróxido (IP) é um método clássico para determinar os níveis de hidroperóxidos, produtos primários da oxidação. É uma técnica de baixo custo, sem necessitar da utilização de equipamentos caros. Os hidroperóxidos provenientes da oxidação dos ácidos graxos atuam sobre o iodeto de potássio e é geralmente expresso em termos de miliequivalentes de oxigênio por quilograma de óleo. O limite do índice de peróxido para que o azeite seja considerado próprio para o consumo humano é de 20 meq de O₂/kg (PEIXOTO, 1998; BENEDICO, 2002)

Importante ressaltar que os peróxidos são instáveis, sendo então classificados como produtos de oxidação primárias, sendo os produtos que vão levar a formação dos compostos secundários da oxidação, que são responsáveis pelo *off-flavors*. Logo, é possível concluir que o IP possui um valor máximo em um determinado momento da oxidação. Conforme avança o processo oxidativo, o IP declina gradativamente, ocasionando a sua degradação e promovendo a formação de aldeídos, sendo um exemplo de produto secundário da oxidação (HAMMOND, 2005).

METODOLOGIA

As cinco amostras de origem européia foram gentilmente cedidas pela empresa Alma Brasilis (produtores de azeites espanhóis La Rambla). São elas: Espanhol 1, variedade Arbequina (marca Borges®) - ESP 1; Espanhol 2, variedade Picual (marca Borges®) - ESP 2; Italiano (marca Colavita®) - ITA; Grego (marca Sparta Gold®) - GR; Português (marca Vineves®) - PT; Brasileiro (produzido em Maria de Fé, Minas Gerais, com azeitonas nacionais. Este azeite foi comprado diretamente do produtor) - BR.

As amostras de óleo refinado de soja e de girassol (marca Liza®) foram adquiridas em comércio local. Todas as amostras estavam dentro do prazo de validade e armazenadas sob atmosfera de nitrogênio, refrigeração (-18°C) e protegidas da luz.

Todas as amostras foram armazenadas a -18°C, protegidas da luz e protegidas do ar atmosférico em nitrogênio no laboratório de Tecnologia de Alimentos (E-105) da Escola de Química / UFRJ.

Foram realizados dois ensaios de aquecimento: todos os azeites de oliva e óleos vegetais foram submetidos a aquecimento em estufa a 180°C durante 45 minutos (E45), 10 horas, 20 horas e 30 horas;

Foram realizadas as seguintes determinações nas amostras antes e depois dos ensaios de aquecimento: índice de acidez (IA), índice de peróxido (IP) e quantificação dos principais ácidos graxos

Análises químicas

As análises químicas realizadas foram: Índice de acidez (IA); Índice de Peróxido (IP)

A acidez tem como definição a quantidade em mg de hidróxido de potássio necessária para em neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra (LUTZ, 1985). Está relacionada na quantificação de ácidos graxos livres em relação ao ácido oleico total (MORETTO, 1998; PEIXOTO, 1998).

O índice de acidez (IA) foi realizado em duplicata seguindo as normas da AOCS (1990), com adaptações: 0,5g de em 15 ml de solução éter-etílico:etanol (2:1) e titulada com a hidróxido de sódio 0,01N. O índice de acidez foi expresso em porcentagem de ácido oleico (m/m).

Cálculo:

$$IA\% = \frac{(V_a - V_b) \times F_c \times 0,282}{M_a}$$

Em que:

A% = Acidez percentual em ácido oleico.

V_a = Volume (mL) consumido de hidróxido de sódio 0,01N de sódio na titulação da amostra.

V_b = Volume (mL) consumido de hidróxido de sódio 0,01N na titulação branco.

F_c = Fator de correção da solução de NaOH.

M_a = Massa da amostra em gramas.

O índice de peróxido (IP) é a determinação da deterioração oxidativa nos primeiros momentos dos óleos. Baseia-se no poder oxidativo dos peróxidos orgânicos sobre o iodeto de potássio, sendo expresso em miliequivalentes de oxigênio por kg de amostra (Lutz, 1985).

Para determinação do IP, foram adotadas as normas da AOCS, Cd 18-20, (2004), em duplicata, utilizando 2,5g de amostra e solução de tiosulfato de sódio 0,01N.

Cálculo:

$$IP = \frac{(V_a - V_b) \times F_c \times 0,01}{M_a} \times 1000$$

Em que:

IP = Índice de peróxidos

V_a = Volume (mL) consumido de tiosulfato de sódio 0,01N na titulação da amostra.

V_b = Volume (mL) consumido de tiosulfato de sódio 0,01N na titulação branco

F_c = Fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,01 N

M_a = Massa da amostra em gramas

Análises cromatográficas

Determinação dos ácidos graxos

Todas as amostras foram quantificadas conforme composição principal de ácidos graxos presentes no azeite de oliva por meio da técnica de cromatografia gasosa (CG).

O processo de metilação dos ácidos graxos das amostras foi realizado de acordo com a metodologia de Hartman e Lago (1973). Condições cromatográficas para a análise dos ésteres de ácidos graxos: cromatógrafo gasoso marca Varian CP3800, detector de ionização em chama (FID), em coluna capilar de sílica fundida (Carbowax 20M) 30m x 0,53mm e 1,0 μ m de espessura de fase. Injetor a 220°C e detector FID a 260°C. A corrida foi programada para coluna em temperatura inicial de 60°C, aquecendo até 180°C em uma taxa de 10°C/min até a temperatura final da coluna de 230°C, em modo split, com razão de 1:10. A vazão do gás inerte (H₂) foi de 4,0ml/min (método 344/IV, INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

A análise foi realizada em duplicata para cada amostra, sendo caracterizada qualitativamente pela comparação dos respectivos tempos de retenções de padrões de ésteres metílicos (AccuStandard®) dos ácidos graxos com os tempos de retenção presentes nas amostras. A quantificação dos ácidos graxos foi calculada por normalização de área integrada.

Análise estatística

Os resultados das análises do presente trabalho são expressos como média \pm desvio-padrão de duas repetições independentes. Os resultados receberam tratamento estatístico pelo método de Anova. As médias foram comparadas utilizando Teste de Fisher, com nível de significância de 5%. Para este estudo, foi utilizado o software Statistica 8.0 (StatSoft®, Oklahoma, USA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Índice de acidez (IA)

Os índices de acidez (IA) das amostras de azeite de oliva extravirgem sem aquecimento variaram entre 0,17 e 0,86%. O azeite espanhol 2 apresentou o menor valor e o brasileiro o maior valor. No estudo de Bester (2007) e Malheiro (2009), que também analisaram azeite de oliva extravirgem de algumas regiões da Europa, o IA dos azeites também apresentou valores abaixo de 0,8%, (0,29 a 0,38%). Segundo a legislação nacional (BRASIL, 2012), uma das exigências para que o azeite de oliva seja classificado como extravirgem é sua acidez ser menor que 0,8%. Com exceção do azeite brasileiro, as amostras de azeite de oliva se enquadram no que a legislação preconiza.

Os valores distintos de acidez para cada amostra são estabelecidos devido aos diferentes tipos de azeite de oliva, tipo da azeitona, processo de maturação, processo de obtenção do azeite, estocagem, presença de pragas nas azeitonas e presença de danos físicos (PEIXOTO, 1998).

É esperado que o IA nos óleos vegetais seja menor em comparação ao azeite de oliva, pois se deve ao processo de refino que os óleos são submetidos. A neutralização é uma das etapas no processo de refino do óleo onde ocorre a remoção dos ácidos graxos livres, reduzindo a acidez do óleo. O refino do óleo bruto também remove proteínas, fosfatídeos, pigmentos (como a clorofila e carotenos), substâncias voláteis (hidrocarbonetos, aldeídos, cetonas, etc.), substâncias inorgânicas, metais, vitaminas e umidade (COULATE, 2004; MALHEIRO; 2009). O óleo de girassol não apresentou valor de acidez muito baixo como no óleo de soja.

A Figura 4-1 apresenta a evolução no processo de aquecimento por estufa a 180°C por 10, 20 e 30 horas.

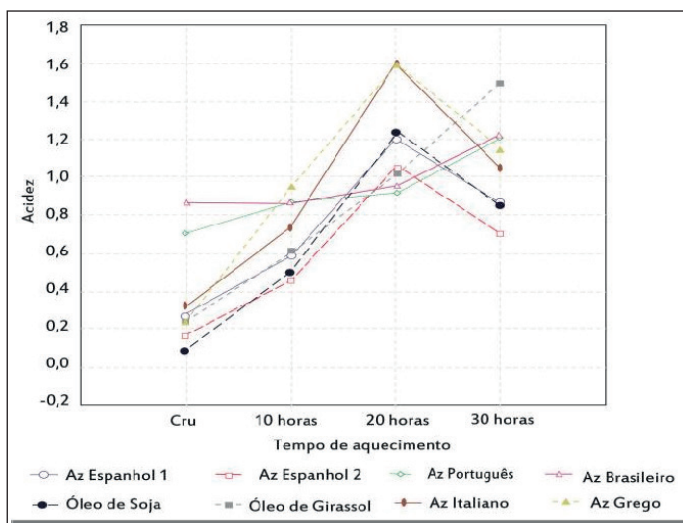


Figura 4-1: Evolução do índice de acidez (IA) nas amostras de azeite de oliva extravirgem e de óleos de soja e de girassol em aquecimento por estufa a 180°C durante 10, 20 e 30 horas.

A Figura 4-1 apresenta a evolução do índice de acidez dos azeites e dos óleos de soja e de girassol com o tempo de aquecimento em estufa. Houve o aumento estatisticamente significativo ($P < 0,05$) nos valores da acidez, da amostra *in natura* até 30 horas de aquecimento. Não houve diferença estatisticamente significativa ($P < 0,05$) no azeite brasileiro em até 10 horas de aquecimento em estufa, diferentemente das outras amostras. Todas as amostras, com exceção do óleo de girassol e dos azeites brasileiro e português, sofreram queda da acidez após 20 horas de aquecimento em estufa, apresentando que o maior IA ocorreu em 20 horas de aquecimento em estufa a 180°C. Esse acontecimento

pode ser decorrente do fato do processo de oxidação superar a hidrólise dos triacilgliceróis presentes na amostra (BESTER, 2008; MALHEIRO, 2009). Com relação ao IA após 30 horas de aquecimento, o óleo de girassol apresentou maior valor de IA (1,5%), seguido do azeite brasileiro (1,23%). Porém, os azeites brasileiro e português apresentaram menores elevações na evolução da acidez.

As Tabela 4-1 e 5-3 apresentam o aumento absoluto e relativo do IA das amostras ao final do aquecimento em estufa por 45 min (E45) e 30 horas.

Amostras	Modo e tempo de aquecimento	
	Aumento absoluto (Cru/30h)	Aumento absoluto (Cru/E45)
Brasileiro	0,37	0,09
Português	0,50	0,09
Espanhol 1	0,60	0,02
Espanhol 2	0,53	0,22
Italiano	0,72	*
Grego	0,90	*
Soja	0,77	0,36
Girassol	1,26	0,72

*Amostras não submetidas ao aquecimento em estufa por 45 min (E45). Aquecimento em estufa a 180°C.

Tabela 4-1: Aumento absoluto do índice de acidez (IA) ao final do aquecimento em estufa por 30 horas, 45 min (E45).

Amostras	Modo e tempo de aquecimento	
	Aumento relativo (Cru/30h)	Aumento relativo (Cru/E45)
Brasileiro	43%	10%
Português	70%	13%
Espanhol 1	214%	7%
Espanhol 2	312%	129%
Italiano	218%	*
Grego	360%	*
Soja	856%	400%
Girassol	525%	300%

*Amostras não submetidas ao aquecimento em estufa por 45 min (E45). Aquecimento em estufa a 180°C.

Tabela 4-2: Aumento relativo do índice de acidez (IA) ao final do aquecimento em estufa por 30 horas, 45 min (E45).

Do ponto de vista do aumento relativo, a amostra de óleo de soja foi aquela que apresentou maior elevação do IA, acarretando uma elevação de 856% no aquecimento em estufa por 30 horas - mesmo apresentando redução do IA em 20 horas de aquecimento - de 400% em estufa por 45 min. O óleo de girassol obteve o segundo pior desempenho, possuindo uma elevação do IA de 525% em estufa por 30 horas, de 300% em estufa por 45 min (Tabela 4-2).

Porém, do ponto de vista do aumento absoluto, o óleo de girassol apresentou maior elevação do IA, em seguida do azeite grego e o óleo de soja no aquecimento em estufa por 30 horas, porém os azeites apresentaram queda do valor de IA em 20 horas de aquecimento e o óleo de girassol apresentou um aumento contínuo. Os azeites brasileiro e português apresentaram melhores desempenhos. No caso do aquecimento em estufa por 45 min, os óleos de girassol e de soja apresentaram os piores desempenhos.

É válido ressaltar que na análise de IA, o mais importante é acompanhar a evolução deste índice ao longo de todo o aquecimento e não analisar somente os valores da amostra *in natura* e o último tempo de aquecimento, pois em algumas amostras no aquecimento em estufa por 30 horas houve a redução do IA em um determinado momento nas horas intermediárias de aquecimento (20 horas). Logo, é possível concluir que para ter uma noção verdadeira do que está ocorrendo com a amostra, é importante analisar o valor de IA inclusive dos tempos intermediários (Figura 4-1).

Em relação à análise do IA, os azeites brasileiro e português foram aqueles que sofreram menos influência dos processos de aquecimento de uma forma em geral, no aquecimento em estufa por 30 horas, além de não ter apresentado diferença significativa no valor de IA em 10 horas de estufa. Porém é importante ressaltar que o azeite brasileiro apresentou maior valor de IA na amostra *in natura*. Os óleos de girassol e de soja e o azeite grego foram as amostras que apresentaram maiores aumentos de IA devido aos processos de aquecimento, ressaltando que o óleo de soja apresentou menor valor de IA na amostra *in natura*.

Índice de peróxido (IP)

Os índices de peróxido (IP) das amostras de azeite de oliva extravirgem sem aquecimento variaram entre 4,0 e 8,9 mEq O₂/kg. O azeite espanhol 1 apresentou menor valor e o português o maior valor. Os estudos de Reda (2004), Chiavaro (2008) e Bester (2007), analisaram azeites de oliva extravirgem e encontraram os seguintes índices 9,7; 11,5; 18,3 e 8,02, respectivamente. A legislação nacional (BRASIL, 2012) estabelece que os óleos prensados a frio sem sofrer refino podem apresentar IP de até 15 mEq O₂/kg; logo todas as amostras de azeite de oliva estão abaixo deste limite.

É possível observar que os valores de IP dos óleos de soja e girassol, 4,8 e 3,7 mEq O₂/kg, estão dentro do limite segundo a legislação para óleos refinados, que é no

máximo 10 meq/kg (BRASIL, 2012). Segundo Jorge (2005), apesar dos óleos refinados apresentarem menores valores de IP, estes óleos são mais instáveis durante o processo de fritura em comparação com o azeite de oliva. Porém, no presente trabalho, os azeites espanhóis 1 e 2 apresentaram menores valores de IP (4,0 e 4,3 mEq O₂/kg) nas amostras cruas em comparação ao óleo de soja (4,8 mEq O₂/kg).

A Figura 4-2 apresenta a evolução no processo de aquecimento por estufa a 180°C por 10, 20 e 30 horas.

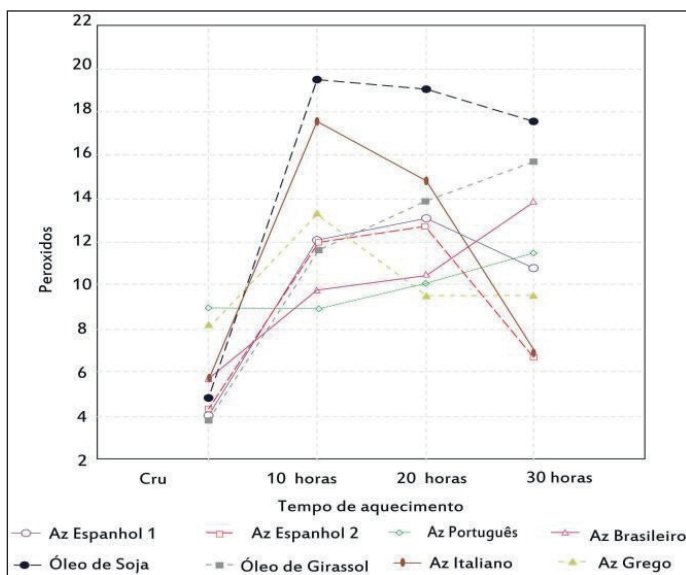


Figura 4-2: Evolução do índice de peróxido (IP) nas amostras de azeite de oliva extravirgem e de óleos de soja e de girassol em aquecimento por estufa a 180°C durante 10, 20 e 30 horas.

Houve aumento estatisticamente significativo ($P < 0,05$) do IP ao longo de 30 horas de aquecimento, porém não houve o aumento estatisticamente significativa no azeite português no primeiro momento de aquecimento (10 horas). Um fato peculiar que merece destaque é a queda do IP após 10 horas para algumas amostras (italiano, grego e soja) e 20 horas para outros (espanhol 1 e 2). Quando se observa que o valor de IP reduz conforme o aquecimento, significa que os tores dos compostos secundários da oxidação estão ultrapassando os hidroperóxidos; composto de oxidação primária (MIN, 2002a; JORGE, 2005; BESTER, 2008). Não foi observado queda do IP nos azeites português e brasileiro e óleo de girassol, porém o azeite português apresentou menor evolução do aumento do IP. O óleo de soja foi uma das amostras que apresentou menores valores de IP na amostra *in natura* (4,8 mEq O₂/kg), porém apresentou o maior valor em todas as etapas do aquecimento, mostrando acentuado pico em 10 horas.

As Tabela 4-3 e 5-6 e e 5-9 apresentam o aumento absoluto e relativo do IP das amostras ao final do aquecimento em estufa por 45 min (E45), 30 horas e em fritura por 45 (F45).

Amostras	Modo e tempo de aquecimento	
	Aumento absoluto (Cru/30h)	Aumento absoluto (Cru/E45)
Brasileiro	8,21	3,27
Português	2,55	-2,12
Espanhol 1	6,77	7,25
Espanhol 2	2,34	6,25
Italiano	1,30	*
Grego	1,39	*
Soja	12,76	10,67
Girassol	11,94	5,98

*Amostras não submetidas ao aquecimento em estufa por 45 min (E45). Aquecimento em estufa a 180°C.

Tabela 4-3: Aumento absoluto do índice de peróxido (IP) ao final do aquecimento em estufa por 30 horas, 45 min (E45) e em fritura por 45 min (F45).

Amostras	Modo e tempo de aquecimento	
	Aumento relativo (Cru/30h)	Aumento relativo (Cru/E45)
Brasileiro	145%	58%
Português	29%	-24%
Espanhol 1	169%	181%
Espanhol 2	54%	145%
Italiano	23%	*
Grego	17%	*
Soja	266%	222%
Girassol	232%	162%

*Amostras não submetidas ao aquecimento em estufa por 45 min (E45). Aquecimento em estufa a 180°C.

Tabela 4-4: Aumento relativo do índice de peróxido (IP) ao final do aquecimento em estufa por 30 horas, 45 min (E45) e em fritura por 45 min (F45).

Do ponto de vista do aumento absoluto e relativo, merece destaque o azeite português que apresentou uma redução do IP, mostrando que ocorre a degradação de uma parte dos hidroperóxidos antes de finalizar os 45 minutos. Importante estar atento com este valor negativo de evolução do IP para não gerar uma má interpretação, pois o

que ocorre é que a formação dos compostos secundários da oxidação do óleo superou a degradação dos hidroperóxidos. Merece destaque o óleo de soja que apresentou pior desempenho no aquecimento em estufa por 30 horas, lembrando que o IP no óleo de soja apresentou uma redução a partir de 10 horas. Importante ressaltar que na análise de IP o mais importante é acompanhar evolução deste índice ao longo de todo o aquecimento e não analisar somente a amostra *in natura* e o último tempo de aquecimento. Um exemplo deste fato são os valores do aumento absoluto e relativo dos azeites grego e italiano em 30 horas de aquecimento em estufa, pois estas amostras apresentaram queda do IP já em 10 horas de aquecimento, justificando seus baixos valores do aumento absoluto e relativo. Este raciocínio é válido para todas aquelas amostras que apresentaram redução do IP ao longo do aquecimento.

Em relação à análise de IP, o azeite português foi aquele que sofreu menos influência dos processos de aquecimento em estufa por tempos prolongados, além de não ter apresentado diferença significativa no valor de IP em 10 horas de estufa e melhor evolução do aumento de IP em estufa por 30 horas, não apresentando redução do seu valor de IP em nenhum momento. O óleo de soja foi a amostra que apresentou maior influência dos processos de aquecimento, apresentando maior IP nos primeiros e últimos momentos no aquecimento em estufa por tempos elevados.

Determinação dos ácidos graxos

Na Tabela 4-5, estão apresentados os resultados para composição dos principais ácidos graxos das amostras de azeite de oliva extravirgem e de óleo refinado de soja e de girassol, nas condições sem aquecimento, bem como percentuais de ácidos graxos saturados (AGS), de ácidos graxos monoinsaturados (AGMI) e de ácidos graxos poliinsaturados (AGPI).

Amostras	Ácidos Graxos									
	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	AGS	AGMI	AGPI	
Brasilero	14,80 ± 0,04	1,88 ± 0,05	1,38 ± 0,01	72,17 ± 0,08	7,18 ± 0,04	0,56 ± 0,00	16,81	74,05	8,97	
Português	11,27 ± 0,04	0,95 ± 0,01	3,27 ± 0,00	76,58 ± 0,03	6,63 ± 0,01	0,63 ± 0,00	14,54	77,53	7,26	
Esaphhol 1	10,94 ± 0,04	0,83 ± 0,06	3,04 ± 0,01	77,15 ± 0,20	7,10 ± 0,10	0,56 ± 0,05	13,98	77,98	7,66	
Espanhol 2	10,52 ± 0,02	1,08 ± 0,01	3,13 ± 0,01	74,95 ± 0,05	8,48 ± 1,87	0,91 ± 0,02	13,65	76,03	9,39	
Italiano	9,76 ± 0,07	0,70 ± 0,02	2,84 ± 0,00	76,66 ± 0,01	7,60 ± 0,02	0,86 ± 0,00	12,60	77,36	8,46	
Grego	9,63 ± 0,05	0,87 ± 0,00	3,06 ± 0,00	75,65 ± 0,02	8,16 ± 0,00	0,83 ± 0,00	12,69	76,52	8,99	
Soja	11,86 ± 1,75	0,13 ± 0,07	4,10 ± 0,08	24,90 ± 0,11	54,74 ± 2,20	6,59 ± 0,98	15,96	25,03	58,98	
Girassol	5,49 ± 0,07	0,08 ± 0,00	3,47 ± 0,00	32,48 ± 0,03	57,14 ± 0,04	0,13 ± 0,00	8,96	32,56	57,27	

Valores expressos em média ± desvio padrão. AGS: ácidos graxos saturados; AGMI: ácidos graxos monoinsaturados; AGPI: ácidos graxos poliinsaturados.

Tabela 4-5: Composição dos principais ácidos graxos dos azeites de oliva extravirgem e de óleos de soja e de girassol, sem aquecimento.

Foram identificados seis ácidos graxos predominantes presentes no azeite de oliva extravirgem: ácido oleico (C18:1) de 72,17% a 77,15%; linoleico (C18:2) de 6,63% a 8,48%; esteárico (C18:0) de 1,38% a 3,27%; palmitoleico (C16:1) de 0,70% a 1,88%; linolênico (18:3) de 0,56% a 0,91%; palmítico (C16:0) de 9,63% a 14,80%. Os óleos de soja e de girassol contêm valores bem inferiores de ácido oleico em comparação com os azeites de oliva; seu ácido graxo predominante é o linoleico (C18:2).

O teor de ácidos graxos monoinsaturados foi superior aos das demais classes de ácidos graxos nas amostras de azeite de oliva. Os teores dos ácidos graxos dos azeites de oliva extravirgem do presente trabalho encontram-se semelhantes em comparação com outros estudos e estão de acordo com a legislação (BRASIL, 2012).

A Tabela 4-6 a seguir apresenta valores dos ácidos graxos de azeite de oliva de alguns estudos, assim como os limites de ácidos graxos para azeites de oliva extravirgem presente na legislação nacional (BRASIL, 2012).

Ácidos Graxos	Símbolo	Sales (2005)	Chiavaro (2008)	Bester (2007)	Legislação (BRASIL, 2012)
Palmitico	C16:0	14,19	11,80	13,80	7,50 - 20,0
Esteárico	C18:0	2,40	3,10	2,83	0,50 - 5,00
Palmitoléico	C16:1	0,79	0,80	1,53	0,30 - 3,50
Oléico	C18:1	72,16	75,10	73,00	55,00 - 83,00
Linoléico	C18:2	10,03	6,90	7,96	3,50 - 21,00
Linolênico	C18:3	0,42	0,77	0,77	<0,9

Tabela 4-6: Teores de ácidos graxos em azeites de oliva extravirgem deste trabalho de estudos anteriores e os limites para a legislação nacional.

Comparando os teores dos ácidos graxos dos azeites de oliva do presente trabalho (Tabela 4-5) e os teores dos ácidos graxos das literaturas mencionadas acima (Tabela 4-6), é possível concluir que os teores são bem próximos, além de estarem de acordo com o que a legislação preconiza.

Os ácidos graxos presentes nos azeites de oliva e nos óleos vegetais refinados sofreram alterações quando submetidos ao aquecimento. A Figura 4-3 e apresenta as alterações dos ácidos graxos nos ensaios de aquecimento em estufa por 10, 20 e 30 horas.

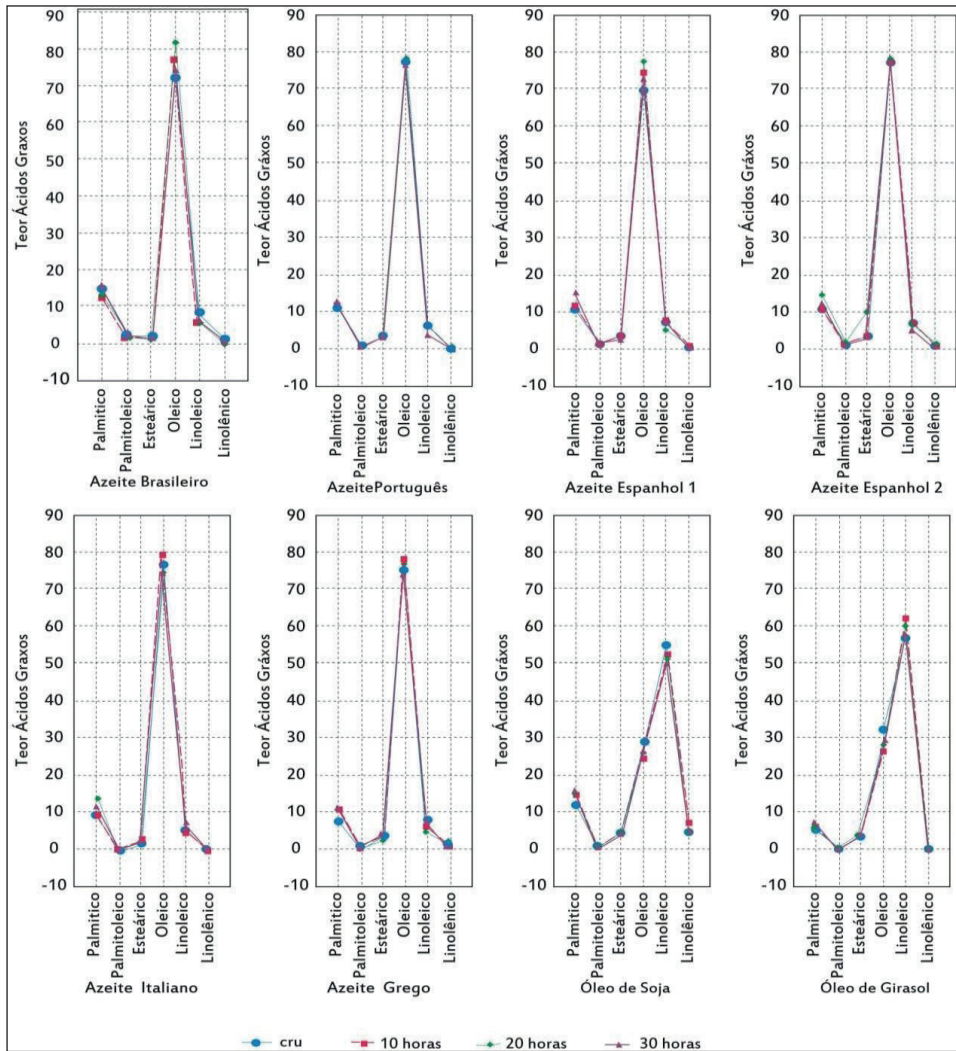


Figura 4-3: Comportamento dos ácidos graxo das amostras de azeite de oliva extravirgem e óleos de soja e de girasol em aquecimento por estufa a 180°C durante 10, 20 e 30 horas.

A composição dos ácidos graxos nos óleos vegetais e azeites de oliva apresentaram alterações nas quantificações dos ácidos graxos frente ao aquecimento. A concentração do ácido oleico nas amostras de azeite de oliva *in natura* ficou em torno de 72% a 77%. Houve alterações estatisticamente significativas ($P < 0,05$) do ácido oleico nas amostras de azeites frente aos processos de aquecimento, porém em termos numéricos, esta alteração não foi muito elevada, levando em consideração a alta concentração deste ácido graxo. Conforme na Tabela 4-5, a sua concentração ficou na faixa de 70-80%, apresentando a mesma faixa de concentração nas amostras sem aquecimento. Isto mostra a estabilidade deste ácido graxo frente aos processos de aquecimento.

Os ácidos graxos insaturados (C18:1, C18:2 e C18:3) apresentaram alterações estatisticamente significativas ($P < 0,05$) nos aquecimentos. Pelas concentrações em valores absolutos dos ácidos graxos linoléico (C18:2) e do linolênico (C18:3) na maior parte das amostras serem muito baixas, em comparação com o 18:1, fica mais perceptível as alterações relacionadas as degradações relativas. Portanto, os ácidos graxos C18:2 e C18:3 apresentaram maiores alterações, principalmente no aquecimento em estufa por longo período de tempo (30 horas), com exceção nos óleos de soja e girassol, em que está alteração foi menor na soja em comparação com o aquecimento em estufa por 45 min (E45) e igual no óleo de girassol com o aquecimento em estufa (E45). Diante o aquecimento E45, o azeite espanhol 2 apresentou maior redução do ácido graxo C18:2 e os azeites português e brasileiro se destacaram apresentando menores reduções do ácido graxo C18:3.

É esperado a estabilidade do ácido graxo oleico (18:1) em comparação com os outros dois ácidos graxos insaturados (C18:2 e C18:3). Isto é possível devido ao fato de possuir apenas uma insaturação em sua cadeia carbônica, exigindo mais energia para o rompimento do mesmo, e com isto se tornando mais estável (FAROOSH, 2012).

Diante à análise de determinação dos ácidos graxos, os azeites brasileiro e português apresentaram menores alterações e o azeite espanhol 2 maiores alterações do ácido graxo linoleico (C18:2) no aquecimento em estufa por 45 min (E45). Os óleos de girassol e de soja apresentaram maiores alterações do ácido graxo linolênico (C18:3) na mesma condições de aquecimento acima. O óleo de soja apresentou menor degradação do ácido linolênico (C18:3) em estufa por 30 horas, além de ter sido menor em relação a outro aquecimento (E45).

CONCLUSÕES

A caracterização química dos azeites de oliva extravirgem e dos óleos vegetais refinados de soja e girassol, submetidos aos processos de aquecimento por estufa a 180°C por 45 minutos (E45), 10, 20 e 30 horas e fritura com batatas inglesas, a mesma temperatura, por 15, 30 e 45 minutos (F45), permite concluir que:

- Dentre as amostras avaliadas, os azeites brasileiro e português apresentaram maior estabilidade nos dois processos de aquecimento (180°C em estufa por tempos prolongados e fritura), no índice de acidez, de peróxido, de p-anisidina e no valor total de oxidação. Consequentemente, nestas amostras, ocorrem menores formações de compostos primários e secundários da oxidação. Os óleos vegetais refinados de soja e de girassol apresentaram piores desempenhos no índice de acidez e de p-anisidina nos dois processos de aquecimento (180°C em estufa por tempos prolongados e fritura), sendo o óleo de soja apresentando pior desempenho no índice de peróxido e no valor total de oxidação. O azeite grego apresentou desempenho semelhante ao azeite italiano, no índice de acidez no aquecimento em estufa.

Comparando o aquecimento por estufa e processo de fritura por 45 min a 180°C (E45 e F45), é possível concluir maiores valores da acidez e peróxido em F45, diferente na análise de p-anisidina que apresentou maior valor em E45.

- Em acordo com os dados apresentados na literatura, dentre os ácidos graxos majoritários no azeite de oliva, o ácido oléico apresentou estabilidade diante aos aquecimentos (mantendo a concentração entre 70-80%), enquanto houve maior degradação dos ácidos graxos poliinsaturados (linoleico e linolênico), onde o azeite brasileiro e português apresentaram menores alterações do linoleico em estufa e fritura a 180°C por 45 min (E45 e F45) e azeite espanhol 2 maiores alterações. Em relação ao ácido graxo linolênico, os óleos de soja e girassol apresentaram maiores alterações em estufa e fritura a 180°C por 45 min (E45 e F45), porém o óleo de soja apresentou menor alteração do mesmo ácido graxo no aquecimento em estufa por tempos prolongados.

O presente trabalho confirma que tanto os azeites quando os óleos vegetais refinados são sensíveis a temperaturas elevadas, principalmente por tempos prolongados, porém há diferenças significativas entre os azeites de oliva de diferentes regiões de produção, uma vez que os azeites (português e brasileiro) se apresentam mais estáveis que os óleos vegetais frente a maioria dos parâmetros avaliados.

REFERÊNCIAS

ANGELIS, R.C. Novos conceitos em nutrição: reflexões a respeito do elo dieta e saúde. *Arquivos Gastroenterologia*, v. 38; n. 4; p. 269- 71, 2001

ANTONIASSI, R.; REREIN, D. A.; ROSA, R. Avaliação das características de identidade e qualidade de amostras de azeite de oliva. *Brazilian Journal Food Technology*, v. 1, n. 1,2; p. 32-43, 1998.

AOCS. AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Official methods and recommended practices oh the American Oil Chemists' Society. 5. ed. Champaign, IL, 2004.

AUED-PIMENTEL, S.; TAKEMOTO, E.; MINAZZI-RODRIGUES, R. S.; BADOLATO, E. S. G. Azeite de oliva: incidência de adulteração entre os anos de 1993 a 2000. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 61; n. 2; p. 69-75, 2002.

BENEDICO, E. C.; PÉREZ, C. A.; MARTINEZ, D. S. Aceite de oliva virgin: Qué debe saber el profesional de atención Primaria. *Centro de Salud: Temas de Hoy Zaragoza*, p. 391-95, 2002.

BESTER, E.; BOJAN, B.; MIKLAVCIC, M.; GOLOB, T. Chemical changes in extra virgin olive oils from Slovenian Istra after thermal treatment. *Food Chemistry*, v. 77, n. 3, 2007.

BEVILACQUA, Marselle R. et al . Hiperlipidemias e fatores dietéticos: estudo transversal entre nipo-brasileiros. *Arq Bras Endocrinol Metab*, São Paulo, v. 51, n. 4, June 2007.

BLÁZQUEZ, J. M. *Enciclopedia Mindial del Olivo*. 2006

BOSKOU, D.; BLEKAS, G.; TSIMIDOU, M. *Olive Oil Chemistry and Tecnology*. Thessaloniki, Greece: AOCS Press, 2006.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 1, de 30 de janeiro de 2012, Brasil. Diário Oficial da União, nº 23, seção 1. ISSN 1677-7042.

BRUNETON, J. Elementos de fitoquímica e de farmacognosia, p. 564, Zaragoza: Acribia, 1991.

CALVO, P.; CASTAÑO, A. L.; MERCEDES, L.; GONZÁLEZ-GÓMEZ, D. Influence of the microencapsulation on the quality parameters and shelf-life of extra-virgin olive oil encapsulated in the presence of BHT and different capsule wall components. *Food Research International*, v. 45, n. 1, 256-261, 2012.

CHIAVARO, E et al. Microwave heating of different commercial categories of olive oil: Part II. Effect on thermal properties. *Food Chemistry*, v. 115; p. 1393-1400, 2009.

CHIAVARO, E. et al. Differential scanning calorimetry: Apotencial tool for descrination of olive oil commercial categories. *Analytica Chimica Acta*, v. 62; p. 215- 26, 2008.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION – FAO/WHO. Codex Standard for olive oil, virgin and refined and for refined olive-pomace oil. CODEX STAN 33-1981 (Rev. 1-1989). Roma: Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, FAO, v. 8, p. 25-39, 2009.

COSTA, N. M. B.; BORÉM, A. Biotecnologia e nutrição: saiba como o DNA pode enriquecer os alimentos. Nobel, p. 214. São Paulo, 2003.

COULATE, T. P. Alimentos: A química de seus componentes. Artmed, 3. ed. Porto Alegre, 2004.

FARHOOSH, R. et al. Olive oil oxidation: rejection points in terms of polar, conjugated diene and carbonyl values. *Food Chemistry*, 131, 1385-90, 2012.

GARCIA, R. W. D. Dieta mediterrânea: inconsistência ao se preconizar modelos de dieta. *Caderno de Debates*, v. 8, p. 28-36. UNICAMP – São Paulo, 2001.

GARÓFOLO, A.; PETRILLI, A.S. Balanço entre ácidos graxos ômega-3 e 6 na resposta inflamatória em pacientes com câncer e caquexia. *Revista de Nutrição*, v. 19, n. 5, 2006.

GUNSTONE, F.D. The chemistry of OILS and Fats – Sources, Composition, Properties and Uses. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, CRC Press, ch. 1, 5, 6, 7, 2004.

HAMILTON, R.J. The chemostry of tancifity in foods. In: ALLEN, J.C, HAMILTON, R.J. Rancidity in foods. 3 ed. London: Blackie Academic & Professional, 1994.

HAMMOND, E.G. Soybean Oil, In: SHAHIDI, F. (Ed). *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, ed. 6, v.2. Hoboken: Wiley-Interscience, 2005.

HARTMAN, L.; LAGO, R.C.A. A rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, London, v. 22, n. 8, p. 475-476, 1973.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Azeite de Oliva II Abril, 2000. Disponível em: <www.inmetro.gov.br>. Acesso em: 19/06/2010.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 1. ed. digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 1020, 2008.

IOC. International Olive Council. Areas of activity, 2011. Disponível em: www.internationaloliveoil.org

JORGE, N.; SOARES, B.B.P.; LUNARDI, V.M.; MALACRIDA, C.R. Alterações físico-químicas dos óleos de girassol, milho e soja em frituras. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 947-951, 2005.

JÚNIOR, S. Caracterização físico-química, qualidade e estabilidade oxidativas do óleo de *Dipteryx alata* vog. (Baru). Rio de Janeiro: Dissertação de Mestrado, 2010.

KOCHEVAR, I.E. Photosensitized production of single oxygen. *Methods Enzymol.*, v. 319, p-20-8, 2000.

KRAUSE, L. K. ; STUMP, S. E. Alimentos, nutrição & dietoterapia. 11a. ed. São Paulo: Rocca, 2005.

LIMA, F. E. L.; MENEZES, T. N.; TAVARES, M. P.; SZARFARC, S. C.; FISBERG, R. M. Ácidos graxos e doenças cardiovasculares: uma revisão. *Revista de Nutrição*, v. 13, n. 2, p. 73-80. Campinas, 2000.

LUCHETTI, Fausto. Introducción al estudio del aceite de oliva: In: Manual del aceite de oliva: Madrid: Mundi-Prensa, p.13-32, 2003.

LUTZ, A. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz (Vol. 1). São Paulo: IMESP, 1985.

MALHEIRO, R.; OLIVEIRA, I.; VILAS-BOAS, M.; FALCÃO, S.; BENTO, A.;

PEREIRA, J. A. Effect of microwave heating with different exposure times on physical and chemical parameters of olive oil. *Food and Chemical Toxicology*, v. 1, n. 172, p. 5301-855, 2009.

MARGARI, M. T.; OKOGERI, O. Simultaneous determination of phenolic compounds and tocopherols in virgin oil using HPLC and UV detection. *Food Chemistry*, v. 74, p. 377-83, 2001.

MIN, D.B.; BOFF, J. M. Lipid oxidation of edible oil. In: AKOH, C. C., MIN, D. B. Food lipids, New York: Marcel Dekker, p. 335-63, 2002a.

MISTRY, B.S. Prooxidant effects of monoglycerides and diglycerides in soybean oil. *Journal Food Science*, v. 53, p. 1896-1897, 1988.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais, p. 150. São Paulo: Varela, 1998.

NOGALA-KALUCKA, M. Changes in antioxidant activity and free radical scavenging potential of Rosemary extract and tocopherols in isolated rapeseed oil triacylglycerols during accelerated tests. *Food Chemistry*, v. 93, p. 227-235, 2005.

OLIVEIRA, A. F.; ANTUNES, L. E. C.; SCHUCH, M. W. Caracterização morfológica de cultivares de oliveira em coleção e considerações sobre seu cultivo no Brasil. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, v. 27, n. 231, p. 55-62, 2006.

OLIVEIRA, A.; VIEIRA, J.; GONÇALVES, E.; VILLA, F.; OLIVEIRA, L. Parâmetros físico-químicos dos primeiros azeites brasileiros extraídos em Maria da Fé, Minas Gerais. *Scientia Agraria*, p. 255-261, 2010.

- OLIVEIRA, C. G. Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais – experimentos cinéticos e simulação do processo industrial. 2001. Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis-SC, 2001.
- PEIXOTO, E.R.M.; SANTANA, D.M.N.; ABRANTES, S. Avaliação dos índices de identidade e qualidade do azeite de oliva: Proposta para atualização da legislação brasileira. Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 18, n. 4, p. 363-470, 1998.
- PERCUSSI, L. Azeite: história, produtores e receitas. 2a. ed. São Paulo: Senac, 2007.
- PEREIRA, S. E. Os benefícios do óleo de canola como alimento funcional na dieta usual. Nutrição em Pauta, v. 66, p. 19-25, 2004.
- RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidants used in oils, fats and fatty foods. Química Nova, v. 29, n. 4, 2006.
- REDA, S. Y. Estudo comparativo e óleos vegetais submetidos a estresse térmico. Dissertação, 2004. Mestrado em Avaliação Tecnológica de Matérias-primas. Departamento de Engenharia de Alimentos. Universidade de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2004.
- RIQUE, A. B. R.; SOARES, E. A.; MEIRELLES, C. M. Nutrição e exercício na prevenção e controle das doenças cardiovasculares. Revista Brasileira Medicina no Esporte, v. 8, n. 6, p. 244-54. São Paulo, 2002.
- SANTOS, M. 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 Vegetal, 2009.
- SCHAIKH, H. M. Lipid oxidation: Theoretical Apexts. In: SHAHIDI, F. (Ed). Bailey's Industrial Oil and Fat Production. 6 ed, v. 1. Haboken: Wiley-Interscience, ch.1, p. 1-5, 2005.
- SHILLS, M. E.; OLSON, J. A.; SHIKE, M.; ROSS, A. C. Tratado de nutrição moderna na saúde e na doença. 9ª. ed. São Paulo: Manole; 2003.
- SIKORSKI, Z.E.; KOLAKOWSKA, A. Chemical and functional properties of food lipids. Boca Raton: CRC Press, ch. 1, 4, 8, 9, 11, 2003.
- VALSTA, L. M.; TAPANAINEN, H.; MANNISTRO, S. Meat fats in nutrition. Meat Science, v. 70, n. 3, p. 525-530, 2005.
- VELASCO, J. et al. Formation of short-chain glycerol-bound oxidation products and oxidized monomeric triacylglycerols during deep-frying and occurrence in used frying fats. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 106, n. 11, p. 728-35, 2004b.
- VISIOLI, F.; GALLI, C. Biological properties of olive oil phytochemicals. Critical Reviews Food Science and Nutrition, v. 42, n. 3, p. 209-21, 2002
- WAITZBERG, D. L. Nutrição oral, enteral e parenteral na prática clínica. 3. ed., p. 1858. São Paulo: Atheneu, 2000.