

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ (UTFPR)

WILLIAN VIEIRA BORGES

**CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE AZEITES OBTIDOS NO BRASIL,
PORTUGAL, ITALIA, ESPANHA E GRÉCIA.**

CAMPO MOURÃO

2018

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ (UTFPR)

WILLIAN VIEIRA BORGES

**CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DE AZEITES OBTIDOS NO
BRASIL, PORTUGAL, ITALIA, ESPANHA E GRÉCIA**

Profº Dr. Alberto Cavalcanti Vitério
Orientador

Profa Dr. Ailey Aparecida Coelho
Tanamati.
Professor Convidado

Profº Dr Miguel Angel Aparicio
Rodriguez.
Professor Convidado

Campo Mourão
2018

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pois é essencial em minha vida, meu guia autor de meu destino sempre presente em todos os bons e maus momentos.

A meus pais, meus irmãos e minha família em geral.

A todos os colegas que contribuíram para a realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Deus, pela saúde e disposição que nos permitiram a realização deste trabalho.

Aos nossos companheiros e família pela compreensão na ausência nos dias de sábados durante o período necessário para a conclusão.

A todos os professores que, de alguma forma contribuíram ao aprendizado que levou à conclusão deste.

Aos técnicos de laboratório pela compreensão e auxílio que foram importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do Sistema de Bibliotecas pela contribuição no levantamento dos dados.

Aos nossos amigos e colegas de graduação.

Agradeço também a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para a realização deste estudo e minha formação.

À coordenação do curso por estimular os graduandos de forma positiva.

“Sou como um livro. Há quem me interprete pela capa. Há quem me ame apenas por ela. Há quem viaje em mim. Há quem viaje comigo. Há quem não me entende. Há quem nunca tentou. Há quem sempre quis ler-me. Há quem nunca se interessou. Há quem leu e não gostou. Há quem leu e se apaixonou. Há quem apenas busca em mim palavras de consolo. Há quem só percebe teoria e objetividade. Mas, tal como um livro, sempre trago algo de bom em mim”.

Sylvio Carlos Galvão.

RESUMO

Borges, W. V. **Características Físico-Químicas De Azeites Obtidos No Brasil, Portugal, Italia, Espanha E Grécia.** 2018. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2018.

O Brasil tem aumentado o seu consumo de azeite de oliva consideravelmente nos últimos anos, e seus consumidores são cada vez mais exigentes quanto aos parâmetros de qualidade, país onde o consumo é maior que a produção, para suprir o mercado interno, é necessária a importação de quase todo o produto consumido, com o mercado interno em expansão, produtores iniciaram o cultivo de oliveiras e a produção de azeite de oliva em algumas regiões do país. Este trabalho teve, portanto o objetivo de analisar e comparar algumas amostras de azeites produzidos em países Europeus, com uma amostra aleatória produzida no território nacional.

A análise dos parâmetros de qualidade são as mais comumente utilizadas em óleos e gorduras: índice de Acidez, índice de Iodo, índice de peróxidos, índice de saponificação, índice de p-anisidina e conteúdos em dienos conjugados.

Nos últimos anos, diversas marcas de azeites de oliva foram reprovadas em testes que atestaram sua qualidade, em grande parte, por adulterações, como adição de óleo de soja, ou azeites com qualidade inferior, também há casos onde as informações contidas nos rótulos dos produtos não coincidem com a realidade do mesmo, grande parte desses azeites adulterados são produzidos ou envasados nacionalmente.

As condições que o produto é tratado enquanto armazenado refletem muito em sua qualidade e tempo de validade, a armazenagem incorreta, pode acarretar a oxidação lipídica, degradando o azeite e assim alterando seus principais parâmetros de qualidade.

ABSTRACT

Borges, W. V. **Características Físico-Químicas De Azeites Obtidos No Brasil, Portugal, Italia, Espanha E Grécia.** 2018. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2018.

Brazil has increased its consumption of olive oil considerably in recent years, and its consumers are increasingly demanding quality parameters, where consumption is greater than production, to supply the domestic market, import is necessary of almost all the consumed product, with the domestic market in expansion, producers began the cultivation of olive trees and the production of olive oil in some regions of the country. This work had therefore the objective of analyzing and comparing some samples of oils produced in European countries, with a random sample produced in the national territory.

The analysis of the parameters of quality are the most commonly used in oils and fats: Acidity index, Iodine index, peroxide index, saponification index, p-anisidine index and contents in conjugated dienes.

In recent years, several olive oil brand names have been disapproved in tests that attest to their quality, largely due to adulterations, such as addition of soy oil, or oils with inferior quality, there are also cases where the information contained in the labels of the products do not coincide with the reality of the same, most of these adulterated oils are produced or bottled nationally.

The conditions that the product is treated while stored reflect a lot in its quality and shelf life, incorrect storage can lead to lipid oxidation, degrading the olive oil and thus altering its main quality parameters.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
2. CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA	13
3. OBJETIVOS	15
Objetivo Geral.....	15
Objetivos Específicos	15
4. HISTÓRICO DO AZEITE DE OLIVA NO BRASIL E NO MUNDO	16
5. QUALIDADE DO AZEITE DE OLIVA	19
Acidez.....	22
Índice de saponificação.....	23
Índice de peróxidos	24
Índice de iodo	25
Índice de p-anisidina.....	26
Conteúdo em dienos conjugados.....	27
6. MATERIAIS E MÉTODOS	28
Local de Estudo.....	28
Amostras analisadas	28
Determinação de Acidez	28
Determinação do Índice de Saponificação do Azeite de Oliva	29
Determinação do Índice de Iodo	30
Determinação do Índice de Peróxidos do Azeite de Oliva.....	31
Determinação do índice de p-anisidina - (AOCS, 1989).....	32
Determinação do conteúdo em dienos conjugados.....	32
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
Índice de Acidez	35
Índice de Iodo	36
Índice de peróxidos	37

Índice de Saponificação	38
Índice de p-anisidina.....	39
Dienos Conjugados	40
8. REFERÊNCIAS	44

1. INTRODUÇÃO

O local de origem das oliveiras não é bem definido, sendo possivelmente da Síria ou Líbia, pois em 10.000 a.C. já era cultivada. Pode ser que a oliveira chegou primeiro na Grécia em 700 a.C; a Marselha, em 600 a.C., e, finalmente, a Roma, em 500 a.C. (WREGGE et al., 2009; SANTOS, 2002). Por mais de 6000 anos, a oliva cultivada se desenvolveu ao lado de civilizações mediterrâneas, e hoje é produzida comercialmente em mais de 23 milhões de acres (9,4 milhões de hectares) na bacia do Mediterrâneo. Novas plantações também existem na Califórnia, Chile, Argentina, Brasil, África do Sul e Austrália. Diversos processos de seleção não científicos, criaram uma multiplicidade de diferentes cultivares. Muitas aldeias da Europa, do Oriente Médio e do Norte da África, apresentam variedades distintas. No entanto, também é comum ver as mesmas cultivares com diferentes nomes e, em alguns casos, diferentes cultivares com o mesmo nome. Isso está sendo resolvido com identificação de DNA (VOSSEN, PAUL, 2007).

A história do azeite de oliva se desenvolveu paralelamente ao cultivo da oliveira ao longo dos séculos. Dos frutos destas oliveiras se produz o azeite, que etimologicamente provem da palavra árabe “az-zaitun”, a qual significa suco de azeitona. O mesmo vem sendo utilizado há séculos como combustível, alimento, loção para a pele, detergente, anticoncepcional, perfumes, preservativos, pesticida, adornos, bem como cura para doenças cardíacas, dores de estomago, perda de cabelo, tratamento de flatulência e transpiração excessiva (GOUVEIA, 1995).

O azeite do fruto da azeitona é a base principal de sua qualidade, caso ocorra a deterioração das azeitonas no campo, seja pela ação de pragas, enfermidades, manejo inadequado na colheita, ao caírem no solo, ou devido a danos antes da extração do azeite, ou até mesmo no processo de extração. Caso feito de forma inadequada o produto final adquire sabores e odores indesejáveis, e com isto ocorrem perdas significativas de qualidade do produto final (JORGE, 2013).

No final da década de 1950, a Comunidade Econômica Européia e o Conselho Oleícola Internacional (COI), órgãos que estabelecem os

parâmetros de qualidade dos azeites de oliva, iniciaram o trabalho de dividir qualitativamente os azeites, levando em consideração a diferença entre sabor e nutrição dos mesmos, azeites de baixa qualidade e azeites gourmet aumentaram, não havia uma distinção legal quanto aos azeites ruins, razoáveis ou excelentes. Em 1960 aprovou-se uma lei determinando que azeite extra virgem teriam obrigação de não apresentarem sabores e odores repugnantes, considerados defeitos como ranço, mofo, mas não foi especificado por quem e de que forma seriam determinados. Dessa forma foi cedido ao COI, o dever de definir estes parâmetros através de testes sensoriais. Uma pequena equipe de químicos e cientistas sensoriais da Espanha e Itália começaram a analisar os azeites no início dos anos 80, durante duas décadas trabalharam na avaliação de azeite de oliva, identificando os principais atributos de aroma e sabor. Suas metodologias juntamente com o conjunto de requisitos químicos formaram a base da nova legislação internacional aprovada em 1991, a qual ainda hoje está em vigor, mesmo que com algumas pequenas alterações (MUELLER, 2012).

Através dessa legislação, o primeiro alimento do mundo a ter sua qualidade determinada legalmente foi o azeite de oliva. Esta legislação determina que os parâmetros de qualidade aplicada aos azeites de oliva virgem incluam a acidez, relacionada a processos hidrolíticos; o índice de peróxido e a absorvância na região do ultravioleta, relacionados ao grau de oxidação; e a análise sensorial, relacionada a características sensoriais. Também são definidos parâmetros que além de definir a qualidade, também determinam seu grau de pureza (JORGE, 2013).

O consumo de azeite de oliva no Brasil é de 61,5 mil toneladas (2010/2011) contra 26,0 mil toneladas em 2005/2006, o que significa um aumento de consumo neste período de mais de 137%, apresentando um consumo per capita de 324 gramas (2010/2011) (JORGE, 2013).

A qualidade de um azeite virgem extra depende em 30% do sistema de extração, 30% da época da colheita, 20% do cultivar, 10% do tempo de estocagem, 5% do sistema de transporte e 5% do método de colheita (Alfei & Panelli, 2002)

A produção de oliva está concentrada em países de clima

mediterrâneo, que produzem 3,1 milhões de toneladas de frutos por ano, representando 95% da produção mundial. Nas últimas décadas, países com clima subtropical, como Argentina, Chile e Uruguai, surgiram como concorrentes promissores nesse mercado. Os primeiros azeites brasileiros começam a surgir mesmo em nível experimental e / ou produzidos por pequenos produtores. O Brasil depende inteiramente das importações de frutas e óleos de mesa, já que importa 86,5% da Comunidade Econômica Européia e 13,4% da Argentina, com um gasto anual de cerca de 400 milhões de reais. Nos últimos nove anos, o consumo e a importação de azeite e azeite aumentaram 120% e 45% (TERAMOTO; BERTONCINI; PRELA-PANTANO, 2010)

Desta forma, a Atribuição Normativa Nº 1, de 30 de janeiro 2012 estabeleceu o "Regulamento Técnico para o Azeite de Oliva e Oleo de bagaço de Oliva" com base na legislação internacional adoptada pelo COI. O objetivo do regulamento técnico é determinar o padrão oficial de classificação Azeite, tendo em conta Identidade e qualidade, amostragem, apresentação e rotulagem de acordo com as diretrizes Aspectos da classificação de produtos (JORGE, 2013).

O presente trabalho teve por objetivo avaliar as características químicas do azeite de oliva obtidos no Brasil, Portugal, Itália, Espanha e Grécia, características que podem ser alteradas em função do seu local de origem, por meio de revisão de literatura e pesquisas laboratoriais.

Esse é o modo ao qual o azeite natural pode ser produzido sem um processo químico. Esta é uma tarefa difícil, demorada e não rentável, onde apenas um litro de azeite é produzido para cada 5 kg de azeitonas (BARRANCO *et al.*, 1998b).

FIGURA 1 _ PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AZEITE DE OLIVA.



Fonte: www.azeitesborges.com.br/materiap.htm (Out,2018)

A polpa e a semente da azeitona contém material lipídico, o azeite da semente e o azeite do fruto contem a sua composição semelhantes. (MORETTO; FETT, 1998).

Da oliva ao óleo, são necessários vários passos industriais, começando com a prensagem dos frutos, resultando no refinamento de um óleo vegetal de alta qualidade que atenda às expectativas do consumidor. O óleo vegetal passa por certos processos tecnológicos que levam em conta o seu sabor específico. Finalmente, os óleos vegetais são classificados de acordo com o conteúdo de ácidos graxos em seus perfis dietéticos e justificam seu consumo (ROSA, 2010).

2. CARACTERIZAÇÃO DO PROBLEMA

A oliveira exige um pouco de frio, tolera condições quentes e secas, não gosta de umidade durante a floração, e na verdade produz melhor quando se está sob estresse. Como resultado, as azeitonas eram tradicionalmente relegadas a terras onde pouco mais sobreviveriam. Por milhares de anos, as azeitonas foram cultivadas principalmente para o óleo da lâmpada, com pouca consideração pelo sabor culinário. A produção mundial de azeitonas de mesa é agora de cerca de 1,5 milhão de toneladas por ano. A azeitona de mesa preta “Estilo Califórnia” é virtualmente desconhecida fora dos Estados Unidos, e esta azeitona de sabor muito suave é largamente usada em pizzas. Em outros lugares, receitas de azeitonas de mesa são tão variadas quanto as aldeias da região do Mediterrâneo. Os estilos de óleo também são variados, e a maior parte da fruta da azeitona (≈ 16 milhões de t / ano) é processada em óleo. Existem cerca de 19 estilos clássicos de azeite produzidos no mundo, baseados principalmente em variedades específicas cultivadas em diferentes regiões. Em alguns casos, os óleos são feitos com uma mistura de variedades regionais. O azeite defeituoso é comum em todo o mundo. (VOSSEN, Paul, 2007).

A Argentina e o Chile são os principais produtores e exportadores de azeitona e azeite na América do Sul, sendo em torno 100 mil hectares plantados na Argentina e 10 mil hectares plantados no Chile. Considera-se o Brasil como um dos maiores importadores mundiais de azeitonas e derivados. No ano de 2009 importou cerca de 44 mil toneladas de azeite de oliva e 70 mil toneladas de conservas de azeitonas, e assim então tendo o movimento de mais de um bilhão de reais, no mercado nacional, somente desses produtos (OLIVEIRA et al., 2012b).

Em Minas Gerais e Rio Grande do Sul foram iniciados trabalhos nos últimos anos com a intenção de se viabilizar e expandir a olivicultura nacional, com resultados positivos no ponto de vista propagativo e técnico, em que sua propagação pode ser feita através da estaquia (Oliveira et al., 2010b; 2012a).

No Brasil, para que se possa comercializar o azeite é necessário estar de acordo com os padrões estabelecidos pela ANVISA, o azeite de oliva

extravirgem é o produto extraído por processos mecânicos ou outros meios físicos, com o controle de temperatura, para manter as características originais do produto, observando também os parâmetros de qualidade tendo como base análises físico-químicas (AuedPimentel et al., 2008, MAPA, 2012).

3. OBJETIVOS

Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo avaliar as características físico-químicas do azeite de oliva obtidos no Brasil, Portugal, Itália, Espanha e Grécia, características que podem ser alteradas em função do seu local de origem, clima, práticas de cultivo, manejo e produção.

Objetivos Específicos

Análises químicas no azeite de oliva:

- Determinação da acidez em ácido oléico do azeite de oliva
- Determinação do índice da saponificação do azeite de oliva
- Determinação do índice de iodo do azeite de oliva
- Determinação do índice de peróxidos do azeite de oliva
- Determinação do conteúdo em dienos conjugados
- Determinação do índice de p-anisidina

4. HISTÓRICO DO AZEITE DE OLIVA NO BRASIL E NO MUNDO

A história do azeite de oliva se desenvolveu paralelamente ao cultivo da oliveira ao longo dos séculos. Dos frutos destas oliveiras se produz o azeite, que etimologicamente provem da palavra árabe “*az-zaitun*”, a qual significa suco de azeitona. (GOUVEIA, 1995).

Mueller (2012) relata que os documentos mais antigos mencionam o azeite de oliva, no qual as tabelas de quilos escritas em Ebla no século 24 a. C., que menciona inspetores de leis de equipamentos, controla produtores e moleiros para evitar fraudes. O autor também menciona que na poesia e nos textos sagrados descreve que o azeite foi usado não só como alimento, mas também como um catalisador da vida cívica e uma ligação importante entre o humano e o divino, que recolheu o reflexo e aromas, tinha sido percebido como o episódio de Maria Madalena, a prostituta se queixa de que os pés manchas de Cristo com óleo aromático, enchendo a casa com o seu aroma, em seguida, seca e limpá-lo com seu próprio cabelo. Ou o Profeta Muhammad, que usou tanto óleo em sua pele que muitas vezes rodeado sua cabana, ou os faraós egípcios que fizeram sacrifícios graças ao deus sol Ra com seu melhor azeite.

O nome genérico *Olea* deriva do latim *oliva* (oliva, azeitona) (ROBBERS et al., 1997). O fruto da oliveira, quando é colhido verde ou maduro, também pode ser usado de forma conservada (SALEM, 1987).

Mueller (2012) relata que os primeiros documentos que mencionam o azeite de oliva estavam em tabuletas cuneiformes escritas em Ebla, no século XXIV aC, em que equipes de inspetores são mencionados fiscalizando olivicultores e moleiros para evitar práticas fraudulentas. O autor também menciona que em poemas e textos sagrados eles descrevem que o azeite não só tem sido usado como alimento, mas também como um catalisador para a vida civil e um elo vital entre o humano e o divino, que reuniu brilhos e aromas que nunca haviam sido percebidos. Como o episódio de Maria Madalena, a prostituta arrependida que ungiu os pés de Cristo com óleo aromático, que enche a casa com sua fragrância, depois seca e limpa, com seus próprios cabelos. Ou o Profeta Muhammad, que usava tanto azeite de oliva na pele que muitas vezes impregnava sua casa ou faraós egípcios que faziam oferendas

agradecimento ao deus do sol Ra com seu melhor azeite de oliva.

Durante a primavera ocorre o processo de transformação das azeitonas, os ramos que nasceram e cresceram no ano anterior começam a se encher de flores, sendo que algumas delas originarão os frutos. As azeitonas iniciam o crescimento e desenvolvimento da parte interna para a externa, formando e endurecendo primeiramente o caroço, só então a polpa começa a ganhar volume e se desenvolver, nesse momento já se inicia o verão, e começam as alterações de cores gradualmente, desde o verde ao violáceo e do roxo-escuro ao negro (ROSENBLUM, 1999).

O cultivo e as condições climáticas são responsáveis pelas diferenças físicas e químicas das azeitonas. Os cultivados em regiões frias, como o norte da Itália, apresentam maior porcentagem de ácido linoléico do que o ácido oléico. Como resultado, os componentes oleofílicos dos frutos são transferidos para o óleo para manter as propriedades sensoriais da azeitona no processo de obtenção do azeite (pressão física) (ROSA, 2010).

Geralmente a colheita da azeitona ocorre de forma manual, seja com as mãos ou como uso de varas (batendo nas árvores com varas, fazendo as azeitonas caírem), também pode ser feita de forma mecanizada, com o uso de meios mecânicos que fazem as oliveiras vibrarem, derrubando os frutos. Mas é necessário sempre ter em mente que o mais importante é evitar ao máximo causar danos às azeitonas, e transportá-las rapidamente para armazéns ou lagar, para evitar a fermentação ou deterioração antes de sua prensagem. (ROSA 2010).

A olivicultura está concentrada tanto nos Hemisférios Norte, quanto no Hemisfério Sul, concentrado entre as latitudes de 30 e 45 graus. No Hemisfério Sul está presente em latitudes tropicais as quais o clima é alterado pela altitude. O cultivo mundial é estimado em aproximadamente 1.000.000.000 de oliveiras em 10 milhões de hectares, sendo que, por volta de 98% são localizados em países da Costa Mediterrânea e 1% no continente americano (COI, 2012).

O COI (Conselho Oleícola Internacional), como uma organização intergovernamental criada pelas Nações Unidas em 1958, apoia produtores e fabricantes de azeite, financia pesquisas de qualidade e promove o

consumo dos produtos. Atualmente 43 países são membros deste conselho e cultivam oliveiras para produzir azeite de oliva. A Comunidade Econômica Européia do final dos anos 1950 e o COI começaram a introduzir a classificação em termos de qualidade do azeite para o azeite de baixa qualidade e o azeite Premium (gourmet), diferenciando entre o sabor e a nutrição. Não havia até o momento distinção legal sobre, coisas ruins e coisas maravilhosas. Em 1960, uma lei estipulando a qualidade do azeite de oliva extra virgem que não poderia apresentar cheiro e sabor desagradável, como o cheiro a mofo ou ranço, mas não especifica como alguém decide essa característica. (MUELLER, 2012).

5. QUALIDADE DO AZEITE DE OLIVA

Jorge (2013) afirma que existem diferentes conceitos de qualidade que podem ser definidos por critérios e, em particular, por fatores nutricionais, comerciais e sensoriais.

Existem três definições para o azeite de oliva: “genuíno”, “autentico” e “tipo”. O azeite "genuíno" deve ser natural e não deve conter alteração ou contaminação em sua composição, permitindo ser diferenciado de outras gorduras e óleos. O azeite de oliva é denominado "autêntico" quando atende ao conjunto de características classificadas como diferente e superior em relação às demais similares. O azeite, de acordo com suas características, é classificado como "tipo" se apresentar uma ou mais características presentes a um determinado grupo de amostragem devido a um determinado impacto regional ou regional. Apenas o azeite virgem está ligado a todas essas características (JORGE, 2013).

De acordo com Cert (1995), o controle sensorial e analítico das gorduras vegetais visa identificar as principais características de qualidade, pureza e presença de corpos estranhos. A determinação da qualidade e pureza do azeite não garante uma mistura sem outros óleos no azeite, como resultado de uma contaminação obtida do processo de extração, envase, transporte, ou de fraude com adição de outros óleos devido ao valor de mercado. Os resíduos que geralmente são controlados são provenientes de tratamentos agrícolas em plantações (pesticidas e herbicidas), resíduos provenientes da extração do azeite (solvente, poluentes da água), substâncias naturais tóxicas presentes na poluição do meio ambiente da planta a qual produz as azeitonas de onde o óleo é extraído.

É por existir uma diferença entre qualidade e preço. Portanto, foi necessário estabelecer uma série de critérios objetivos para estabelecer a diferença entre eles com base na mensuração de características sensoriais e parâmetros físico-químicos específicos (JORGE 2013).

O Conselho Oleícola Internacional (COI, 2009) e a Comissão do Codex Alimentarius (FAO/OMS, 2001) estabelecem critérios internacionais de qualidade e identidade para várias tipificações de azeites. No Brasil, os

padrões são definidos pela Instrução Normativa do MAPA nº1, de 30 de janeiro de 2012 (BRASIL, 2012).

Azeite de Oliva é definido pela Instrução Normativa Nº 1, de 30 de janeiro de 2012 como o produto obtido do fruto da oliveira (*Olea europaea* L.), excluindo-se todo e qualquer óleo que seja obtido por uso de solvente, por processo de esterificação ou mistura com outros óleos, de qualquer que seja as proporções (BRASIL, 2012).

De acordo com esta Instrução Normativa do MAPA nº1, o azeite de oliva e o óleo de bagaço de oliva são classificados nos grupos:

- a) azeite de oliva virgem: produto extraído do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos, sob controle de temperatura adequada, mantendo-se a natureza original do produto; o azeite assim obtido pode, ainda, ser submetido aos tratamentos de lavagem, decantação, centrifugação e filtração, observados os valores dos parâmetros de qualidade previstos na instrução normativa;
- b) azeite de oliva: produto constituído pela mistura de azeite de oliva refinado com azeite de oliva virgem ou com azeite de oliva virgem extra;
- c) azeite de oliva refinado: produto proveniente de azeite de oliva do grupo azeite de oliva virgem mediante técnicas de refino que não provoquem alteração na estrutura glicéridica inicial;
- d) óleo de bagaço de oliva: produto constituído pela mistura de óleo de bagaço de oliva refinado com azeite de oliva virgem ou com azeite de oliva virgem extra;
- e) óleo de bagaço de oliva refinado: produto proveniente do bagaço do fruto da oliveira mediante técnica de refino que não provoque alteração na estrutura glicéridica inicial.

Os azeites de oliva e os óleos de bagaço de oliva, de acordo com os parâmetros de qualidade estabelecidos na Instrução Normativa, são classificados em tipos, podendo, ainda, serem enquadrados como fora de tipo e desclassificados.

O azeite de oliva do grupo azeite de oliva virgem é classificado em três tipos, denominados de virgem extra, virgem e lampante:

- a) azeite de oliva virgem extra - azeite de oliva virgem obtido do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos, sob controle de temperatura, mantendo-se a natureza do produto sem se levar a deterioração, possuindo acidez livre de no máximo 0,8%, expressa em ácido oléico, cujas demais características correspondam às estipuladas para esta categoria;
- b) azeite de oliva virgem - azeite de oliva virgem obtido do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos, sob controle de temperatura, mantendo-se a natureza do produto sem se levar a deterioração, com acidez livre de no máximo 2,0%, expressa em ácido oléico, cujas demais características correspondam às estipuladas para esta categoria;
- c) lampante - azeite de oliva virgem obtido do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos, sob controle de temperatura, mantendo-se a natureza do produto sem se levar a deterioração, com acidez livre maior do que 2,0%, expressa em ácido oléico, cujas demais características correspondam às estipuladas para esta categoria.

Os padrões sensoriais até o primeiro terço do século XX eram os únicos determinantes da qualidade do azeite, a partir daí que a acidez livre começou a ser usado como parâmetro de qualidade. Seguido por análise do índice de peróxidos e índice de absorbância da luz ultravioleta medida em K_{270nm} (HERRERA e DUEÑAS, 2008).

O padrão de qualidade do azeite inclui a acidez, relacionado ao processo de hidrólise, índice de peróxidos e absorbância no ultravioleta medida em K_{232nm} e K_{270nm} , que está relacionada com a oxidação do azeite de oliva; e as características sensoriais. Além da qualidade, outros parâmetros que determinam a pureza do óleo mostram que existe a possibilidade de adulterações (HERRERA e DUEÑAS, 2008).

Acidez

O índice de acidez está relacionado com diversos fatores, como exemplos podem ser citados as pragas onde as oliveiras são expostas, clima e o manejo das azeitonas do processo de extração e armazenamento do azeite de oliva (JORGE, 2010).

Quando as azeitonas são sadias, o azeite contido em seu interior tem seu índice de acidez de 0%, este valor se altera de acordo com as injúrias que a azeitona sofre durante a colheita, transporte, estocagem e no pré-processamento, pois propiciam a ação de lípases, hidrolisando os triacilgliceróis, liberando ácidos graxos livres e, conseqüentemente levando ao aumento do índice de acidez (JORGE, 2010).

O valor de ácidos graxos livres (expresso em ácido oléico) é um parâmetro de qualidade muito importante e é utilizado como um dos principais critérios para classificar o azeite de oliva, dentro de suas várias categorias (AUED-PIMENTEL *et al.*, 2008).

Apesar de não ter relação direta com a alteração do sabor do azeite, a acidez é um parâmetro negativo, quanto menor seu grau, maior a qualidade, sendo que valores próximos a 0,1% indicam que o azeite está num grau perfeito (HERRERA e DUEÑAS, 2008; JORGE, 2010).

De acordo com a Instrução Normativa Nº 1, de 30 de janeiro de 2012, os parâmetros de acidez livre (%) dos diferentes azeites são:

- a) grupo azeite de oliva virgem - tipos, extra virgem - menor ou igual a 0,80; virgem - menor ou igual a 2,00 e para lampante - maior que 2,00;
- b) grupo azeite de oliva - tipo único menor ou igual a 1,00;
- c) grupo azeite de oliva refinado - tipo único menor ou igual a 0,30;
- d) grupo óleo de bagaço de oliva – tipo único menor ou igual a 1,00;
- e) grupo óleo de bagaço de oliva refinado – tipo único menor ou igual a 0,30.

A determinação da acidez é principalmente realizada por titulação

usando hidróxido de sódio. O método determina a quantidade de ácidos graxos livres (AGL) presentes no óleo, que é expresso em percentagem de ácido oléico. Os valores de acidez são usados como um critério básico para classificar as diferentes categorias de azeite. No entanto, segundo Kiritsakis (1998), acidez não é considerada como o melhor critério para avaliar qualidade do azeite, pois um óleo com acidez relativamente alta pode ter um bom aroma enquanto outro com baixa acidez pode não ter um sabor e aroma tão bons. Para azeite extra virgem, a acidez máxima é de 1%, aumentando de acordo com a categoria de qualidade do óleo se altera.

Além disso, um novo método pH-métrico para a determinação da acidez sem titulação foi desenvolvido (Kiritsakis, 2000). Para esse efeito, os AGL têm de ser extraídos do azeite para um reagente contendo trietanolamina (TEA), isopropanol e água. Em seguida, o azeite é misturado com o reagente e o pH é medido antes (pH 1') e depois (pH 2') da adição de ácido clorídrico utilizando um medidor de pH comercial com um eletrodo de referência aquoso.

Um método para determinação de AGL em azeite de oliva é baseado em espectroscopia Transformada de Fourier. As medidas de espectroscopia de refletância total atenuada por IV foram descritas por Bertran et al (1999). Este método é rápido com um tempo total de análise de 5 min.; é amigo do ambiente e pode ser aplicado em amostras de diferentes categorias (extra virgem, virgem, pura e óleo de bagaço).

Índice de saponificação

De acordo com Gomes et al. (2003), o índice de saponificação mede o tamanho da cadeia de ácidos graxos dos lipídeos. O índice de saponificação é maior cada vez que o peso molecular do ácido graxo é menor. (WALKYRIA et al., 1976).

A saponificação é a reação de uma gordura ou óleo com uma base (hidróxido) que produz sal de ácido carboxílico (sabão) e álcool. Isso ocorre pela desesterificação da gordura ou do óleo com uma solução alcalina forte sob calor. A saponificação mostra o grau de deterioração e estabilidade, permite

identificar se os óleos estão de acordo com as especificações e também possíveis adulterações. Esse índice é medido pela quantidade em mg usada para saponificar uma quantidade de óleo ou gordura (1 grama) (Mello, 2013).

Índice de peróxidos

Os peróxidos são formados devido à ação do oxigênio em óleos e gorduras, atuam sobre o iodeto de potássio, assim proporcionam a medida do conteúdo de oxigênio reativo, expresso em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de azeite. Um azeite de oliva considerado próprio para o consumo humano tem o índice de peróxidos máximo de 20 meq. de O_2 ativo. kg^{-1} (GRANADOS, 2000; MORETTO e FETT, 1998).

As papilas gustativas são sensíveis a determinados compostos formados pela oxidação, de modo que, mesmo em baixas quantidades, podem alterar significativamente o sabor do azeite (JORGE, 2013). Esse índice, portanto, determina o estado de oxidação dos azeites antes que se desencadeie odores e sabores estranhos.

Esse índice determina a oxidação inicial, a rancificação e a deterioração que pode ter havido em antioxidantes naturais, como os tocoferóis e os polifenóis. Estes peróxidos orgânicos ou produtos que provém da oxidação da gordura, por ter sua ação oxidante, atuam sobre o iodeto de potássio e proporcionam a medida do conteúdo de oxigênio reativo. O seu limite em azeite de oliva para que seja considerado apropriado ao consumo humano é de 20 mEq/Kg (Moretto & Fett, 1998). Ele é produto da gordura do azeite e o oxigênio reagindo, indicando o estado da oxidação primária e a tendência a se rancificar.

De acordo com a Instrução Normativa Nº 1, de 30 de janeiro de 2012, os parâmetros de Índice de Peróxidos ($m_{eq.}/kg$) dos diferentes azeites são:

- a) grupo azeite de oliva virgem - tipo extra virgem e virgem - menor ou igual a 20,0.

E para Lampante não se aplica:

- b) grupo azeite de oliva - tipo único menor ou igual a 15,00;

- c) grupo azeite de oliva refinado - tipo único menor ou igual a 5,00;
- d) grupo óleo de bagaço de oliva – tipo único menor ou igual a 15,00;
- e) grupo óleo de bagaço de oliva refinado – tipo único menor ou igual a 5,00.

Com a presença desse índice é possível indicar se o azeite recebeu um tratamento de forma inadequada. Valores elevados mostram que o processo de extração por solvente pode ter provocado uma oxidação ou qualquer outro fator concomitante. O seu padrão de referência pode ser expresso em miliequivalentes, sendo o máximo de 20 meq, segundo Codex Alimentarius (1993) e ANVISA nº 482/MS (1999). Mas, Monferrer & Villalta (1993) informaram que não é ideal atingir valores acima de 15meq/kg o índice de peróxidos para óleos em geral, assim é considerado indicativo para descartar o óleo. Fernández et al. (1991) afirmaram que esse índice determina o estado de oxidação e deterioração de certos compostos antioxidantes, como polifenóis e tocoferóis, e a vitamina E.

Os peróxidos são produtos primários formados pela oxidação do azeite que levam à formação do ranço, e podem afetar o seu valor nutricional negativamente. Este valor é proporcional ao estado de oxidação que se encontra o azeite e indica o seu estado de deterioração (MARTINS, 2015).

Índice de iodo

O índice de iodo é um parâmetro de qualidade em que se mede a quantidade de ligações insaturadas presente no azeite, segundo o Codex Alimentarius (1993) pode-se utilizar uma faixa entre 75 e 94 para os azeite virgem e refinado, e entre 75 e 92 para o de extração refinado. A União Européia (1995) não utiliza o índice de iodo como para determinação de padrão de identidade do azeite de oliva. O índice de iodo deve continuar a constar da nova legislação brasileira, pois em caso de adulteração grosseira com alguns tipos de óleos vegetais (soja, por exemplo) é facilmente detectável.

O índice de iodo fornece uma medida do grau médio de insaturação de um lipídeo: quanto maior o valor do iodo, maior o número de ligações duplas C = C. Por definição, o valor do iodo é expresso em gramas de iodo absorvido por 100 g de lipídeo, esse índice é proporcional ao grau diretamente de insaturação e inversamente proporcional ao ponto de fusão de lipídios. O seu aumento indica uma elevada susceptibilidade do lipídeo à rancidez oxidativa devido ao elevado grau de insaturação (CARDOSO, 2006).

Esse índice mede o quão insaturado os ácidos graxos presentes na gordura são. Uma molécula de triacilglicerol com uma dupla ligação na cadeia hidrocarbonada do ácido oléico deve absorver 1/3 de iodo absorvido pela molécula, a qual apresenta três duplas ligações na cadeia do ácido linolênico (Moretto & Fett, 1998). Cada óleo ou gordura tem um perfil com intervalo que a caracteriza pelo índice de iodo, geralmente o método utilizado é o de Wijs, que usa a solução de tricloreto de iodo, método que atualmente é oficial no Brasil e em vários países da União Européia (Moretto & Fett, 1998; Walkyria et al., 1976).

Índice de p-anisidina

A p-anisidina, quando em meio acético forma um complexo de cor amarelada com aldeídos de duas ligações conjugadas, mais particularmente com o trans,trans-2,4-decadienal que é resultado da degradação do acético linoléico. O IpA é definido por 100 vezes o valor da absorvância a 350 nm quando efetuada a reação de 1g de lipídeo em 100 ml de solvente contendo p-anisidina. Esse método é normalizado pela IUPAC, que estabelece que, um óleo bom deve apresentar um IpA com valor inferior a 10 (SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999).

Esse valor tem relação com o índice de peróxidos, traduzindo o chamado Valor Totox (Valor Total de Oxidação): $\text{Valor Totox} = 2 (\text{IP}) + (\text{IpA})$. Essa correlação permite verificar o nível de peróxidos que podem representar o potencial de degradação da qualidade organoléptica e aldeídos que representam o estado de deterioração efetivo. O valor Totox de um óleo bem conservado deve ser inferior a 10 (SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999).

Conteúdo em dienos conjugados

Ácidos graxos poliinsaturados oxidam formando hidroperóxidos e deslocamento das duplas ligações, formando conseqüentemente dienos conjugados. Os dienos conjugados absorvem a 232 nm, produtos secundários formados a partir da oxidação, em particular as α -dicetonas ou as cetonas insaturadas absorvem em no máximo 272 nm, com isso é possível se observar e diferenciar os estados da evolução oxidativa relacionando $A_{272} \text{ nm}/A_{232} \text{ nm}$: quanto maior o valor da absorvência a 232 nm, mais elevado será o conteúdo em peróxidos, indicando o início da oxidação, quanto maior o valor de absorvência a 272 nm, mais produtos secundários estão presentes. Para meios complexos a determinação espectrofotométrica é desaconselhada, pois há muitos riscos de interferência caso existam compostos com alta absorvência entre 200 e 220 nm. Neste caso a absorção em 232 nm se limita a uma pequena faixa do espectro sendo desejável recorrer à espectrofotometria diferencial ou utilizar a segunda derivada (SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999).

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Local de Estudo

O estudo foi realizado no Laboratório de Apoio e de análises físico-químicas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), *Campus* Campo Mourão, no período de julho a outubro de 2018.

Amostras analisadas

As amostras a serem analisadas foram adquiridas basicamente no comércio nacional e internacional, de forma aleatória, não levando em consideração suas respectivas marcas ou interesses pessoais, garantindo dessa forma a imparcialidade referente às mesmas.

As amostras analisadas são as seguintes:

Amostra A (Brasil);

Amostra B (Itália);

Amostra C (Espanha);

Amostra D (Grécia);

Amostra E (Portugal);

Determinação de Acidez

O método utilizado determina os ácidos graxos livres existentes na amostra e são freqüentemente expressos em termos de % de ácido graxo livre. O índice de acidez é definido como o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar 1g da amostra. Dependendo de vários fatores, como o estado de conservação do grão do qual foi extraído, processo de

extração, presença de enzimas hidrolíticas etc., um azeite pode apresentar maior ou menor teor de ácidos graxos livres, isto é, ácidos graxos não esterificados à glicerina (AOCS, 2003).

Procedimento:

As amostras utilizadas foram bem homogeneizadas e completamente líquidas. Foi pesada 2 g da amostra em um frasco Erlenmeyer de 125 mL. Adicionado 25 mL de solução de éter-álcool (2:1) neutra, duas gotas do indicador fenolftaleína. A titulação foi feita com solução de hidróxido de sódio 0,1 M ou 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea, a qual persiste por 30 segundos (Lutz, 2008).

Cálculos:

$$\frac{v \times f \times M \times 28,2}{P} = \text{acidez em ácido oleico, por cento, m/m}$$

v = nº de mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 M gasto na titulação

f = fator da solução de hidróxido de sódio

P = nº de g da amostra

Notas: Para converter o índice de acidez em solução molar, basta dividir o resultado por 1,78. Para expressar o índice de acidez como acidez em ácido oléico, divide-se o resultado por 1,99. Para transformar a acidez em ácido oléico em acidez em solução normal, divide-se o resultado por 3,55. No caso de produtos com baixo teor de ácidos graxos, por exemplo, óleos e gorduras refinados, deve ser utilizada uma solução de NaOH 0,01 mol/L para a titulação.

Determinação do Índice de Saponificação do Azeite de Oliva

O índice de saponificação é a quantidade O método é aplicável a todos os óleos e gorduras e expressa o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar um grama de amostra (Lutz, 2008).

Procedimento:

50 mL de solução alcoólica de KOH foram adicionados a uma amostra com em torno de 4 a 5 gramas, um branco foi preparado e foi efetuado andamento analítico, simultaneamente com a amostra. Com o condensador conectado ferveu-se suavemente até a completa saponificação da amostra

(aproximadamente uma hora, para amostras normais). Após o resfriamento do frasco, foi adicionado 1 mL do indicador e titulado com a solução de ácido clorídrico 0,5 mol/L até o desaparecimento da cor rósea (Lutz, 2008).

Cálculo:

$$\frac{28,06 \times f \times (B-A)}{P} = \text{Índice de saponificação}$$

A = volume gasto na titulação da amostra

B = volume gasto na titulação do branco

f = fator da solução de HCl 0,5 mol/L

P = n° de g da amostra

Nota: algumas amostras são mais difíceis de serem saponificadas, requerendo mais de 1 hora de saponificação.

Determinação do Índice de Iodo

Esse índice é a medida do seu grau de insaturação, expresso em termos do número de centigramas de iodo absorvido por grama da amostra (% iodo absorvido). O método de Wijs se aplica a os óleos e gorduras que não contenham ligações duplas conjugadas. Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações etilênicas dos ácidos graxos (Lutz, 2008).

Procedimento:

Foi pesada cerca de 0,25 g em um frasco Erlenmeyer de 500 ml com tampa e adicionado 10 mL de tetracloreto de carbono. Com uma bureta adicionou-se 25 mL de solução Wijs no frasco com a amostra. Com a tampa fechada foi feita a homogeneização e em seguida pôs-se em repouso por 30 minutos. Em seguida foram adicionados 10 mL de solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água destilada. A titulação foi feita com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até o aparecimento da coloração amarela, adicionou-se 1 a 2 mL de solução indicadora de amido 1% e continuou a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul. O mesmo procedimento foi feito em branco (Lutz, 2008).

Cálculo:

$$\frac{(V_B - V_A) \times M \times 12,69}{P} = \text{índice de Iodo}$$

M = molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

V_B = mL gasto na titulação do branco

V_A = mL gasto na titulação da amostra

P = n° g da amostra

Determinação do Índice de Peróxidos do Azeite de Oliva

Método que determina substâncias que oxidam o iodeto de potássio, é medido em miliequivalentes de peróxido por 1000 g de amostra. Essas substâncias consideradas peróxidos ou outras similares são resultantes da oxidação da gordura. É aplicável a óleos e gorduras em geral, incluindo margarina e creme vegetal, porém qualquer variação no procedimento do teste pode alterar o resultado da análise (Lutz, 2008).

Procedimento:

Cerca de 5 g de amostra foram pesadas em um frasco Erlenmeyer de 250 mL e adicionado 30 mL de solução ácido acético-clorofórmio 3:2 e agitou-se até a completa dissolução da amostra, foi adicionada então 0,5 mL de solução saturada de KI e deixado em repouso ao abrigo da luz por um minuto. Adicionou-se 30 mL de água e procede-se a titulação com solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L, em agitação constante até a coloração amarela quase desaparecer, adicionou-se 0,5 mL de solução de amido indicadora continuou a titulação até o desaparecimento da coloração azul, foi preparada também uma prova em branco, nas mesmas condições.

Cálculo

$$\frac{(A - B) \times M \times f \times 1000}{P} = \text{índice de peróxido em meq por 1000g da amostra}$$

P

A = n° de mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação da amostra

B = n° de mL da solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/L gasto na titulação do branco

M = molaridade da solução de tiosulfato de sódio

f = fator da solução de tiosulfato de sódio.

P = nº de g da amostra

Determinação do índice de p-anisidina - (AOCS, 1989)

Pesaram-se 200 mg de cada amostra de óleo alimentar para um balão volumétrico de 10 mL e fez-se o volume com isoctano e agitou-se, da solução, retiraram-se 5 mL para um frasco de ensaio. A este foi adicionado 1 mL de solução de p-anisidina (0,125 g de p-anisidina em 50 mL de ácido acético glacial). Após 10 minutos, mediu-se, espectrofotometricamente, a absorvância da solução a 350 nm, usando isoctano + p-anisidina como branco.

O índice de p-anisidina (IA) pode ser calculado a partir da equação:

$$IA = 10(1,2Abs_{350nm})/m$$

onde m é a massa, em gramas, de gordura pesada.

Determinação do conteúdo em dienos conjugados

Extinção específica por absorção na região do

ultravioleta.

A análise espectrofotométrica dos óleos foi realizada conforme o método II.D.22 descrito pela IUPAC (1979). Foi pesado, diretamente em balão volumétrico de 50 mL, aproximadamente, 0,5 g de óleo, o qual foi dissolvido em ciclohexano, grau espectrofotométrico. A solução foi adicionada numa cubeta de quartzo, com 1 cm de caminho ótico e, então determinadas as absorvâncias a 232 nm e 270 nm, usando o mesmo solvente como referência, no Espectrofotômetro Varian-Cary 50. A extinção específica foi calculada através da Equação.

$$E = A / (c \times l)$$

Onde:

E = extinção específica no comprimento de onda λ ;

A = absorvância medida no comprimento de onda λ ;

c = concentração da solução, em g/100 mL;

l = caminho óptico da cubeta, em cm.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

TABELA 1- Valores médios e respectivos erros padrões das amostras de azeites de oliva analisadas.

	I.A.	I.I.	I.P.	I.S.	I.P.A.	AE:232	AE:270
A	0,64 ± 0,008 ^{ac}	83,19 ± 1,15 ^a	10,78 ± 1,101 ^a	189,39 ± 0,942 ^a	14,94 ± 2,561 ^a	1,53 ± 0,05 ^a	0,19 ± 0,037 ^a
B	0,59 ± 0,091 ^{abc}	76,62 ± 0,982 ^b	6,13 ± 0,056 ^b	191,84 ± 0,824 ^a	12,73 ± 2,131 ^{ab}	1,46 ± 0,052 ^a	0,26 ± 0,023 ^a
C	0,52 ± 0,093 ^{abc}	82,07 ± 0,461 ^{ac}	8,12 ± 0,002 ^c	191,68 ± 1,622 ^a	14,54 ± 2,741 ^{abc}	1,53 ± 0,066 ^a	0,22 ± 0,054 ^a
D	0,78 ± 0,016 ^a	77,99 ± 2,206 ^{bd}	7,46 ± 1,195 ^{bcd}	190,73 ± 1,47 ^a	16,17 ± 1,126 ^{abcd}	1,55 ± 0,003 ^a	0,21 ± 0,001 ^a
E	0,43 ± 0,095 ^{bc}	81,16 ± 0,543 ^{acd}	6,1 ± 0,016 ^{bd}	191,62 ± 0,952 ^a	20,08 ± 0,831 ^{ad}	1,52 ± 0,009 ^a	0,22 ± 0,008 ^a

Médias seguidas da mesma letra, na coluna, são iguais entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de significância. I.A.: Índice de Acidez; I.I.: Índice de Iodo; I.P.: Índice de Peróxidos; I.S.: Índice de Saponificação; I.P.A.: Índice de P-anisidina; AE :232: Índice de absorvidade Específica ; AE :270: Índice de absorvidade Específica.

Índice de Acidez

Observa-se que todos os valores do índice de acidez se encontram abaixo de 0,8% (Acidez em ácido oléico), valores aos quais se encontram dentro dos padrões definidos pela Instrução Normativa do MAPA nº1, de 30 de janeiro de 2012 (BRASIL, 2012).

Os índices apresentados pelas amostras foram A: 0,64%; B: 0,59%, C: 0,52%; D: 0,78%; E: 0,43% respectivamente. A amostra “D” apresentou índice de acidez próximo do limite de 0,8%, possivelmente por estar com seu tempo de prateleira próximo do fim (12/12/18), o que pode ter ocasionado o aumento dessa taxa.

A amostra “A”, em seu rótulo apresentou um nível de acidez máxima de 0,4%, porém apresentou 0,64% nas análises realizadas, que possivelmente pode ter sido ocasionado por uma armazenagem incorreta, já que passou mais de um ano armazenado, foi produzido no mês 09/17, porém, ainda apresentou um nível dentro dos padrões.

Quando comparados os seguintes conjuntos de amostras “A, B, C, e D”, “B, C, e E” “B, C, e E”, não houveram diferenças significativas entre si ($p > 0,05$).

Segundo Silva (2011) O azeite de oliva virgem ou extra virgem só pode ser obtido sem o uso de métodos térmicos ou químicos que alterem sua composição natural, o aumento da acidez livre é consequência principalmente da ação enzimática ocasionada por avarias da azeitona, também pode ser afetada por outros fatores como o cultivo, variedade da matéria prima, tipo de colheita, mescla de azeitonas (solo e árvores), tipo e tempo de armazenamento das azeitonas, condição de elaboração. Por ter um elevado grau de ácidos graxos insaturados, o azeite de oliva pode rancificar facilmente pela ação do oxigênio.

As amostras “B”, “C” e “E” foram as que apresentaram menor valor de acidez, indicando que tiveram o processo tratamento mais adequado quando comparado às amostras “A” e “D”. A amostra “D” em seu rótulo descreveu a informação “Consumir Preferencialmente até 12/12/18” indicando que teve um longo período de armazenamento, que pode explicar essa diferença quando

comparada as demais amostras, a amostra “A”, como citado anteriormente, também passou por um prazo de armazenamento relativamente grande.

Índice de Iodo

De acordo com os dados obtidos na determinação do índice de iodo, pode-se notar que todas as amostras analisadas estão dentro da faixa especificada pela Instrução Normativa do MAPA nº1, de 30 de janeiro de 2012, pela qual designa um resultado entre 75 a 94 g de I₂/100g de amostra.

Os valores de ácidos graxos livres, índice de saponificação, materiais insaponificáveis e índice de iodo variam dentro de uma mesma cultivar, dentro de uma variedade pode variar com a influência da localização da cultura e condições climáticas do ano agrícola (SALGADO, 2008).

Os valores do índice de iodo obtidos foram A: 83,19 g de I₂/100g; B: 76,62 g de I₂/100g; C: 82,07 g de I₂/100g; D:77,99 g de I₂/100g e E: 81,16 g de I₂/100g respectivamente, A amostra “B” foi a que apresentou seu menor índice de iodo (76,62), estando este valor dentro dos padrões exigidos pela Instrução Normativa do MAPA nº1, de 30 de janeiro de 2012. As demais amostras obtiveram uma média do seu índice de iodo maior, estando mais suscetivas a oxidação lipídica quando comparadas a amostra A. O aumento desse índice indica uma susceptibilidade maior do lípido à rancidez oxidativa devido ao elevado grau de insaturação (CARDOSO, 2006). Quando se compara os conjuntos de amostras “A e C”, “B e D”, “C e D” e “D e C” não houveram diferenças significativas entre si ($p > 0,05$).

Este índice é geralmente utilizado para a identificação de azeites considerados adulterados com a adição de outros óleos, pois cada azeite tem um padrão do número de insaturações que pode ser aceitável dentro de uma mesma espécie (RODRIGUES, 2015).

Segundo De Oliveira (2012) através da determinação do índice de iodo é possível identificar adulterações grosseiras, em óleos variados, facilitando sua detecção, já que esse índice determina o grau de insaturação dos ácidos graxos do material analisado.

A ação do calor altera o grau de insaturação dos ácidos graxos, ocasionando a diminuição do índice de iodo, porém são alterações consideradas estatisticamente significantes em processos de fritura. Azeites devem apresentar o índice de iodo alto, por estar relacionado ao número de insaturações, portanto também se relaciona aos ácidos graxos insaturados mais benéficos para a saúde, sendo que, quanto mais saturada, maior a formação de compostos tóxicos (MARQUES, 2016)

Índice de peróxidos

A determinação de acidez e de peróxidos são as análises mais usuais para a avaliação dos parâmetros de qualidade de óleos e gorduras. O índice de peróxidos determina as substâncias que oxidam o iodeto de potássio a iodo, substâncias essas que, são consideradas como peróxidos ou similares provenientes da oxidação de óleos e gorduras (SALGADO, 2008).

Peróxidos são produtos primários da oxidação de lipídios, sua presença indica que, de alguma forma, o óleo recebeu um tratamento inadequado. Determina o estado de oxidação e indica a deterioração sofrida de certos compostos antioxidantes, como polifenóis, tocoferóis, e a vitamina E (SALGADO, 2008).

Os valores da determinação do índice de peróxidos demonstram que todas as amostras analisadas estão dentro dos valores especificados para a classificação de azeite de oliva extra virgem, sendo elas “A”: 10,78 mEq/kg; “B”: 6,13 mEq/kg; “C” 8,12 mEq/kg; “D”: 7,46 mEq/kg e “E”: 6,1 mEq/kg.

A amostra que apresentou maior índice foi a amostra A sendo 10,78 mEq O₂/kg, essa amostra foi produzida no Brasil, porém trouxe no rótulo um nível $\leq 7,18$ mEq/kg, possivelmente ocasionado por uma má armazenagem, juntamente com o tempo que foi armazenada, já que em seu rótulo descreve que foi envazada em 09/17. De acordo com Silva (2011), amostras armazenadas sob calor apresentam aumento do seu índice de peróxidos e absorbância a K_{232nm} com o decorrer dos 6 meses de estocagem, independente do material de sua embalagem, sendo que amostras envasadas em lata e em Tetra Brik® apresentaram aumento mais lentamente.

A amostra A teve uma diferença significativa de todas as amostras, enquanto as amostras B e C, e as amostras C e E diferem significativamente entre si. O ácido oléico por ter apenas uma dupla ligação em sua estrutura molecular, com a presença de vitamina E aumenta a proteção contra a peroxidação lipídica, uma presença de alto nível de peróxidos mostra que o azeite foi tratado inadequadamente (CARDOSO, 2016).

Azeites com baixo índice de peróxidos e fechadas durante o armazenamento e estocagem, não alteram o valor de α -tocoferol. Quando o produto é periodicamente aberto, o oposto ocorre, perdendo significativamente α -tocoferol, portanto os cuidados durante o consumo doméstico de azeites é muito importante para manter as características do mesmo (MARQUES 2016).

Índice de Saponificação

Ésteres de baixo peso molecular necessitam mais álcali para a saponificarem, por isso, o índice de saponificação aumenta inversamente ao peso molecular dos ácidos graxos presentes nos triacilgliceróis (MELLO, 2012). Com esse índice é possível saber o grau de deterioração, estabilidade, e identificar se os óleos estão de acordo com as especificações e também possíveis adulterações. (Mello, 2013).

Todas as amostras estão com seus valores de saponificação dentro das normas especificadas, é possível observar também que não houve diferença significativa entre as amostras. Os valores encontrados para as amostras foram “A”: 189,39; “B”: 191,84; “C” 191,68; “D”: 190,73 e “E”: 191,62 respectivamente.

Cardoso (2016) analisou o azeite de cinco variedades diferentes de oliveiras, obtendo como resultado valores entre 100,8 mg para a variedade Ascolano e 310,1 mg para a variedade 0025, sendo que, dentre as cinco amostras analisadas apenas a variedade JB1 teve um valor de saponificação dentro do que se exige a legislação a legislação do Codex Alimentarius, nesse caso foi de 189,1 mg.

Segundo Silva (2008), azeite virgem ou extra virgem, produzidos recentemente podem conter baixos teores de compostos saponificáveis, como a fosfatidilcolina e a fosfatidiletanolamina, os fosfolípidios mais conhecidos.

Óleos de oleaginosas de modo geral podem ser saponificáveis, em sua maioria (90-99%) é constituída por Triacilgliceróis, com uma taxa de ácidos graxos variável, que definem características como a sua viscosidade, ponto de fusão e estabilidade oxidativa. Óleos insaturados (com alto teor em ácido linoléico e linolênico) tendem a ser menos resistentes a oxidação, em contrapartida, óleos mais saturados (com alto teor de ácido esteárico ou palmítico) são mais viscosos e resistentes à oxidação.

O aquecimento eleva esse índice quando os azeites passam por processamentos mais agressivos (altas temperaturas), portanto o aquecimento pode diminuir o comprimento das cadeias de ácidos graxos, bem como seu peso. Essa diminuição se associa a formação dos ácidos graxos livres, com tamanho molecular menor, com isso o índice de saponificação é maior com processos de aquecimento. (MARQUES 2016).

Esse índice pode fornecer informações referentes ao tamanho da cadeia de ácidos graxos, sendo que os de menor peso molecular requerem mais álcali para saponificar, apresentando um índice maior (MARQUES 2016).

Índice de p-anisidina

Esse índice verifica a presença de compostos secundários de oxidação, quando o valor de p-anisidina é considerado alto, sua absorvância também aumenta, e pode significar uma elevada quantidade desses produtos secundários. Nesses casos, (SILVA, 2008).

Dentre as amostras analisadas, os valores obtidos variaram entre 12,73 para a amostra B, e de 20,08 para a amostra E. Segundo o método normalizado pela IUPAC, que estabelece que, um óleo bom deve apresentar um IpA com valor inferior a 10 (SILVA, BORGES, FERREIRA, 1999).

Osawa (2005) afirmou que os valores de p-anisidina lhe permitiram notar diferenças entre amostras de óleo de soja, mesmo com a interferência de água presente nos reagentes e amostra. O teste pode sofrer interferência na presença de pigmentos ou de água, podendo levar a resultados errôneos quando utilizado em determinadas amostras, segundo ele, os valores de p-

anisidina diminuem proporcionalmente inverso à quantidade de água nas amostras e reagentes, portanto a água possui um efeito inibitório no teste.

A legislação atual não prevê um limite para o valor de p-anisidina, mas é uma determinação muito utilizada na indústria para controle de qualidade de óleos e gorduras (SILVA, 2015).

O valor de p-anisidina está relacionado ao de peróxidos e permite verificar o nível de peróxidos que podem representar o potencial de degradação da qualidade organoléptica e aldeídos que representam o estado de deterioração efetivo. (OSAWA, 2005).

Dienos Conjugados

Das amostras analisadas, a amostra “B” apresentou seu índice de absorvidade a 270nm de 0,26 mg/kg, valor acima do limite máximo mostrando que produtos secundários de oxidação estão presentes no meio, e que a amostra já está num alto grau de oxidação que pode ter ocorrido devido o prazo de validade do produto (02/03/19).

As amostras “C” e “E” estão no limite da absorvidade específica em 232 nm, porém ainda dentro dos padrões especificados pela Instrução Normativa do MAPA nº1, de 30 de janeiro de 2012 que estabelece um valor menor ou igual a 0,22 mg/kg para o azeite extra virgem e menor ou igual a 0,25 mg/kg para azeites virgens.

Quanto à absorvidade em 232 nm, todas as amostras analisadas estão dentro dos padrões, a amostra “A” apresentou extinção específica no ultravioleta de 1,53 mg/kg a 232 nm e de 0,19 mg/kg em 270 nm, dentro dos padrões, porém fora dos limites presentes em seu rótulo $270 \text{ nm} \leq 0,1$, podendo ser explicada devido ao seu tempo em prateleira ou forma de armazenamento.

Todas as amostras analisadas em 232 nm não se diferenciaram estatisticamente entre si, variaram entre 1,46 mg/kg e 1,55 mg/kg.

Durante o armazenamento o azeite se auto-oxida lentamente quando apresenta baixos valores iniciais de peróxido/K232 e altos teores de compostos fenólicos e α -tocoferol. Para controlar a auto-oxidação um método muito

utilizado é a retirada do ar do azeite envasado. O monitoramento da extinção específica em 232nm é muito empregado na verificar a oxidação lipídica principalmente em casos onde os peróxidos formados são muito instáveis, sendo esse um método muito confiável (SILVA, 2011).

CONCLUSÃO

Todas as amostras, exceto a amostra “B” apresentaram índices dentro dos padrões exigidos pela Instrução Normativa do MAPA nº1, de 30 de janeiro de 2012, essa amostra apresentou o seu índice de absorvidade a 270nm em 0,26 mEq/kg, acima do limite máximo permitido pela Instrução Normativa do MAPA nº1, de 30 de janeiro de 2012 para azeite de oliva extra virgem, mostrando que produtos secundários de oxidação estão presentes no meio.

As amostras “C” e “E” estão no limite de absorvidade em 232 nm, porém ainda dentro dos padrões especificado enquanto as demais amostras estão dentro dos padrões exigidos.

A amostra “A”, em seu rótulo apresentou um nível de acidez máxima de 0,4%, porém apresentou 0,64%, que possivelmente pode ter sido ocasionado por uma armazenagem incorreta, já que passou mais de um ano armazenado, foi produzido no mês 09/17, porém, ainda apresentou um nível dentro dos padrões aceitáveis.

Os valores da determinação do índice de peróxidos demonstram que as amostras estão dentro dos valores especificados para a classificação de azeite de oliva extra virgem, sendo que a amostra que apresentou maior índice foi a amostra “A”, produzida no Brasil a mesma apresentou 10,78 mEq/kg, porém trouxe no rótulo um nível $\leq 7,18$ mEq/kg, possivelmente ocasionado ao tempo de armazenagem ou por uma armazenagem incorreta.

Quanto à absorvidade em 232 nm, todas estão dentro dos padrões, a amostra “A” apresentou extinção específica no ultravioleta de 1,53 a 232 nm e de 0,19 em 232 nm, dentro dos padrões, porém fora dos limites presentes em seu rótulo $270 \text{ nm} \leq 0,1$, podendo ser explicada devido ao seu tempo em prateleira ou forma de armazenamento.

A amostra “D” apresentou índice de acidez próximo do limite de 0,8%, possivelmente por estar com seu tempo de prateleira próximo do fim (12/12/18), o que pode ter ocasionado seu aumento. A amostra “A”, em seu rótulo apresentou um nível de acidez máxima de 0,4%, porém apresentou 0,64%, que possivelmente pode ter sido ocasionado por uma armazenagem

incorreta, já que passou mais de um ano armazenado, foi produzido no mês 09/17, porém, ainda apresentou um nível dentro dos padrões.

8. REFERÊNCIAS

A.Kiritsakis: Olive Oil From the Tree to the Table – **Second Edition, Food and Nutrition** Press, Inc. Trumbull, Connecticut (USA) 1998.

A.KIRITSAKIS, A.K. Flavor components of olive oil – A review. **Journal of the American Oil Chemists Society**, New York, v.75, n.6, p.673-681, jun. 1998.

A. Kiritsakis, W. W. Christie: Analysis of edible oils. In: **Handbook of Olive Oil**. Eds. J. Harwood, A. Aparicio, An Aspen Publication (USA) 2000, pp. 129–158. AOCS Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society. 5.ed. AOCS: Champaign, 2003.

ALFEI, B.; PANELLI, G. Guida alla razionale coltivazione dell'olivo. Ancona: ASSAM- Agenzia Servizi Settore Agroalimentare, 2002, 239p.

AUED-PIMENTEL, S.; TAKEMOTO, E.; KUMAGAI, E.E.; CANO, C.B.
Determinação da diferença entre o valor real e o teórico do triglicérido ECN 42 para a detecção de adulteração em azeites de oliva comercializados no Brasil. *Revista Química Nova*, v.31, p.31-34, 2008.

BARRANCO, D.; TORO, C. DE RALLO, L. Épocas de maduración de cultivares de olivo em córdoba. **Investigación Agraria: Producción y Protección Vegetables**, Madrid, v. 13, n. 3, p.359-368, 1998b.

Bertoncini, E. I., J. R. S. Teramoto, and A. PRELA-PANTANO. "Desafios para produção de azeite no Brasil." *Campinas: Infobibos* (2010).

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa Nº 1, de 30 de Janeiro de 2012. Regulamento Técnico do Azeite de Oliva e do Óleo de Bagaço de Oliva e os limites de tolerância. Diário Oficial da União, Brasília, n. 23, p.05 – 08 01 fev. 2012. Disponível em:

<http://www.in.gov.br/autenticidade.html> em outubro de 2018 pelo código:
00012012020100005

CARDOSO, L. G. V. Características físico-químicas e avaliação do perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas em Minas Gerais–Brasil. 2006.

CERT, A. Normativa Internacional sobre el aceites de oliva y otras grasas vegetales posible utilidad de nuevos métodos analíticos. **Grasas y Aceites**, Sevilla, p.175-189, jun., 1995.

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION - FAO/WHO, Codex Alimentarius, Fats, Oils and Related Products. 2.ed. Roma: Secretariat of the Joint FAO/WHO Food Standards Programme, FAO, Roma, 1993. v.8, 133p

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, Roma, 2001. v.8, p.25 – 39.

DE OLIVEIRA, Marcelo Caetano et al. Características fenológicas e físicas e perfil de ácidos graxos em oliveiras no sul de Minas Gerais. **Pesquisa agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 1, p. 30-35, 2012.

E. Bertran, M. Blanco, J. Coello, H. Iturriaga, S. MasPOCH, I. Montoliu: Determination of olive oil free fatty acid by Fourier transform infrared spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76 (1999) 611–616.

GOMES, J. C.; SOARES, L. F.; PEREIRA, C. A. S.; JHAM, G. N. Efeito do dessecante paraquat na qualidade da fração lipídica da soja. *Ciência e Agrotecnologia*, Lavras, v. 27, n. 1, p. 178-184, jan./fev. 2003.

Gomes, R., Como conservar a pureza e as propriedades do azeite, **Extra Online**, 2008. Disponível em: <https://extra.globo.com/noticias/saude-e-ciencia/como-conservar-pureza-as-propriedades-do-azeite-608240.html> acesso em novembro de 2018.

GOUVEIA, J. M. Azeites Virgens do Alto Alentejo - Comportamento Químico, Tecnológico e Sensorial, Português. 1995. Tese (Doutorado em Alimentos) – Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.

GRANADOS, J. A. **Enciclopedia del Aceite de Oliva, Historia y eyendas del aceite y la Aceituna**. 1 ed. Barcelona: Editorial Planeta, 2000. 415p.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v.1.: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985. p. 245-246.

IUPAC (1979). International Union of Pure and Applied Chemistry. Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives, 6th edn. Pergamon Press, Oxford.

JORGE, Z. **Análise sensorial, consumo e Qualidade de Azeites de Oliva Virgem Extra**. 2013. Tese de Doutorado. Tese de Pós-Graduação, Universidade Federal de Pelotas.

JORGE, Rogério Oliveira. Caracterização de azeites virgem extra gourmet varietais e blends comercializados no mercado do Rio Grande do Sul. 2010.

HERRERA, B. J.; DUEÑAS, A. C. **La cata de aceites**: Aceite de oliva virgen. Características organolépticas y análisis sensorial. 1 ed. Sevilla: Copysevilla, 2008.134p.

LUTZ, INTITUTO ADOLFO. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. São Paulo: ANVISA, 2008. P.589-625.

MARQUES, Cláudia Joana Saraiva. **Análise comparativa e azeites virgem extra de vários DOP: caracterização reológica, físico-química e cromatográfica.** 2016. Tese de Doutorado.

MARTINS, Bárbara. **Azeites virgens: efeito da cultivar na composição química e estudo da adição de agentes para incremento de antioxidantes quando sujeitos a aquecimento em micro-ondas.** 2015. Tese de Doutorado

Martins, J.P., Confira a lista de 43 marcas de azeite reprovadas pelo Ministério da Agricultura, Revista Encontro Gastrô, 2017, Disponível em: <https://www.revistaencontro.com.br/canal/gastro/2017/11/confira-a-lista-de-43-marcas-de-azeite-reprovadas-pelo-ministerio-da-a.html> Acesso: novembro de 2018.

MELLO, Lucilene Dornelles; PINHEIRO, Marcos Felipe. ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DE AZEITES DE OLIVA E DE FOLHAS DE OLIVEIRA PROVENIENTES DE CULTIVARES DO RS, BRASIL Physico-chemical characterization of monovarietal olive oil and olive leaves of cultivars introduced in the RS State, Brazil. *Alimentos e Nutrição Araraquara*, v. 23, n. 4, p. 548, 2013

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. Instrução Normativa n.1, de 30 de janeiro de 2012.

MONFERRER, A.; VILLALTA, J. La fritura desde un punto de vista práctico. *Alimentacion Equipos Tecnologia, Españã*, v. 12, n. 3, p. 87-91, 1993.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais:** na indústria de alimentos. 1.ed. São Paulo: Editora Varela, 1998. 150p.

MUELLER, T. **Extra virgindade, o sublime e escandaloso mundo do azeite de olive**: Tradução Renata Lucia Bottini. São Paulo; Edições Tapioca, 2012. 268p.

Norma comercial aplicable a los aceites de oliva y los aceites de orujo de oliva. COI/ T.15/NC. nº3/ Rev.4. Madrid: COI, 2009. Disponível em <http://www.internationaloliveoil.org/> . Acesso em: outubro de 2018.

Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, 4th edn., edited by D. Firestone, American Oil Chemists' Society, Champaign, 1989, Ca 5a-40.

OLIVEIRA, M.C.; RAMOS, J.D.; PIO, R.; SANTOS, V.A.; SILVA, F.O.R. Enraizamento de estacas em cultivares de oliveiras promissoras para a Serra da Mantiqueira. *Ceres*, v.59, p.147-150, 2012a.

OLIVEIRA, M.C.; RAMOS, J.D.; PIO, R.; CARDOSO, M.G. Características fenológicas e físicas e perfil de ácidos graxos em oliveiras no sul de Minas Gerais. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.47, p.30-35, 2012b.

OSAWA, Cibele Cristina et al. Testes rápidos (kits) para avaliação da qualidade de óleos, gorduras e produtos que os contenham e sua correlação com os métodos oficiais da AOCS. 2005.

ROBBERS, J. E.; SPEEDIE, M. K.; TYLER, V. E. **Farmacognosia e farmacobiotechnologia**. São Paulo - SP: Editorial Premier, 1997. p. 372.

ROSA, Rosilene Maria de Camargos de. Critérios de harmonização de azeites: uma proposta metodológica. 2010.

ROSENBLUM, Mort. **Azeitonas: Vida e saga de um nobre fruto**. Rio de Janeiro: Rocco, 1999.

SALEM, J. Oliva sabor insubstituível **Gourmet Internacional**, São Paulo, v. 2, n. 19, p. 42-44, dez. 1987.

SALGADO, Joicelem Mastrodi et al. O óleo de abacate (*Persea americana* Mill) como matéria-prima para a indústria alimentícia. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2008.

SILVA, Lisete Machado et al. Determinação da estabilidade de óleos e de compostos com actividade anti-aterosclerótica do azeite durante o processamento de alimentos. 2008.

SILVA, Francisco AM; BORGES, M. Fernanda M.; FERREIRA, Margarida A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SILVA, Simone Alves da. **Óleos vegetais extraídos a frio comercializados na cidade de São Paulo: avaliação das características de identidade e qualidade e da ocorrência de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SILVA, Simone Faria et al. Estabilidade de azeite de oliva extra virgem (*olea europaea*) em diferentes sistemas de embalagem. 2011.

UNION EUROPEAN. Commission of the European Communities. Commission Regulation (EC) No 656/95 of 28 March 1995. Amending Regulation Economic European Community (EEC) No 2568/91 on characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis. Official Journal of the European Communities. 1995.

VOSSSEN, Paul. Olive oil: history, production, and characteristics of the world's classic oils. **HortScience**, v. 42, n. 5, p. 1093-1100, 2007.

WALKYRIA, A. B.; LARA, H.; NAZÁRIO, G.; ALMEIDA, M. E. W.;

PREGNOLATTO, W. Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 2. ed. Editoração: D. D. E. Rebocho, 1976. p. 376.

WREGGE, M. S.; COUTINHO, E. F.; STEINMETZ, S.; REISSER JUNIOR, C.; ALMEIDA, I. R. de ; MATZENAUER, R. ; RADIN, B. **Zoneamento agroclimático para oliveira no Estado do Rio Grande do Sul.** Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2009.

SANTOS, J.F. **El contexto de la olivicultura, la producción y el consumo de aceite da oliva en el mundo.** Tesis Doutoral, 2002. p. 295-319.