

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA (CCN)

Bruna Maira Berto

**CARACTERIZAÇÃO DE AZEITES DE OLIVA PRODUZIDOS NO BRASIL E
MONITORAMENTO DA SUA QUALIDADE OXIDATIVA DURANTE O
ARMAZENAMENTO**

BURI- SP
2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA (CCN)

Bruna Maira Berto

**CARACTERIZAÇÃO DE AZEITES DE OLIVA PRODUZIDOS NO BRASIL E
MONITORAMENTO DA SUA QUALIDADE OXIDATIVA DURANTE O
ARMAZENAMENTO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Departamento Acadêmico Lagoa do Sino
da Universidade Federal de São Carlos para
obtenção do título de bacharel em Engenharia
de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo das Graças
Pereira.

BURI – SP

2020

Berto, Bruna Maira

Caracterização de azeites de oliva produzidos no Brasil e monitoramento da sua qualidade oxidativa durante o armazenamento./ Bruna Maira Berto -- 2020. 43f.

TCC (Graduação) – Universidade Federal de São Carlos, campus Lagoa do Sino, Buri

Orientador (a): Prof. Dr. Gustavo das Graças Pereira

Banca Examinadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aliciane Fontenele Domingues, Prof^a. Dr^a. Miriam Mabel Selani

Bibliografia

1. Parâmetros de identidade e qualidade. 2. Estabilidade oxidativa. 3. Índice de peróxidos. I. Berto, Bruna Maira. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Lissandra Pinhatelli de Britto - CRB/8 7539

BRUNA MAIRA BERTO

CARACTERIZAÇÃO DE AZEITES DE OLIVA PRODUZIDOS NO BRASIL E
MONITORAMENTO DA SUA QUALIDADE OXIDATIVA DURANTE O
ARMAZENAMENTO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
como requisito parcial à obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Alimentos pela
Universidade Federal de São Carlos.

Aprovado em: 19/06/2020.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Gustavo das Graças Pereira (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)



Prof. Dra. Maria Aliciane Fontenele Domingues
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)



Prof. Dra. Miriam Mabel Selani
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

*Dedico o presente trabalho a toda
minha família, que sempre me
apoiaram durante o toda minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecimentos a Deus, pelo dom da vida e pela minha grande fé que nunca se abalou durante toda minha vida e principalmente durante os anos de faculdade. Obrigada Senhor e Maria, Sua mãe, por ser meu amparo quando estava longe da minha casa, pela minha saúde, interseções, por me dar força de vontade e por me proteger de todo mal.

Aos meus pais, Djalma e Elizete, que mesmo diante das dificuldades, não mediram esforços para que meus sonhos se tornassem realidade, sempre me incentivaram e apoiaram para que eu chegasse até o fim desta etapa. À minha irmã, Bianca, que sempre esteve ao meu lado transmitindo energias positivas. E em especial aos meus avós Adib, Nelis e Leonice, que sempre mostraram-se muito solícitos e muito preocupados comigo, principalmente durante a faculdade. Obrigada por todas orações.

Ao meu namorado, Gustavo, com quem tive o prazer de compartilhar muitos momentos desses cinco anos de faculdade. Obrigada por estar sempre do meu lado nas horas boas e ruins, obrigada por cuidar de mim e me incentivar a ser uma pessoa cada vez melhor.

As minhas amigas de infância Gabriela, Mirella, Victoria e Vitoria, pela amizade de tantos anos e por estarem sempre ao meu lado, prontas a me ouvir e me aconselhar.

A todos meus colegas de classe e em especial as minhas amigas Ana Nathalia, Ieda e João Marcos que durante esses anos foram meus companheiros de trabalho e pessoa com que eu pude compartilhar muitas histórias e aprendizados.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gustavo das Graças Pereira, pela orientação de dois trabalhos magníficos, os quais pude aprender e amadurecer muito. Obrigada por toda confiança no meu trabalho, por sempre me ajudar, nunca me deixar sozinha e por todos aprendizados.

A todos professores que passaram pela minha vida e que de alguma forma contribuírem para eu ser a pessoa que sou hoje, por muitas vezes os tive como exemplo. Agradeço todos por todo aprendizado adquirido, serei eternamente grata.

Por fim, a todos meus familiares e amigos que estiveram presentes na minha vida nesses cinco anos de faculdade. Agradeço pelo incentivo e por sempre acreditaram na minha capacidade.

“Confia ao Senhor as tuas
obras, e teus pensamentos
serão estabelecidos.”

(BÍBLIA, 1980)

RESUMO

O azeite de oliva se destaca dentre as fontes lipídicas em virtude de suas apreciadas características sensoriais e também pelos efeitos benéficos à saúde atrelados ao seu consumo. Entretanto, durante o armazenamento e/ou uso deste azeite, juntamente com a formação de produtos de oxidação, pode ocorrer a perda dos compostos com propriedades bioativas. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho consiste em caracterizar azeites de oliva de origem nacional e monitorar sua degradação oxidativa durante o armazenamento. A parte experimental do trabalho foi dividida em três etapas. A primeira consistiu em caracterizar duas amostras de azeite de oliva produzidas no Brasil (AO SP e AO RS) quanto aos parâmetros de identidade e de qualidade. Após a caracterização, estas amostras foram submetidas à oxidação em condições usuais de armazenamento (temperatura ambiente) durante 6 meses. Amostras foram coletadas em diferentes intervalos de tempo e analisadas quanto aos parâmetros oxidativos e de qualidade. Na última etapa foi conduzido um estudo de *shelf-life* com uma das amostras de azeite. Com os resultados obtidos foi possível identificar os componentes majoritários e minoritários presentes nas duas amostras de azeite de oliva nacional. As principais diferenças observadas foram que a amostra AO SP apresentou maior teor de ácido oleico, porém menor em ácido palmítico se comparado com a amostra AO RS. Em relação aos parâmetros de qualidade, ambos os azeites nacionais atenderam às especificações da legislação nacional. A partir do procedimento de oxidação à temperatura ambiente foi possível observar que ambas as marcas comerciais de azeite se deterioraram rapidamente, sobretudo pela elevada formação de hidroperóxidos. E por fim, as alterações nos parâmetros oxidativos e de qualidade foram inferiores no estudo de *shelf-life* em comparação ao estudo da oxidação conduzida com exposição ao ar e a luz.

Palavras-chave: *Olea europaea* L. Parâmetros de identidade e qualidade. Estabilidade oxidativa. Índice de peróxidos.

ABSTRACT

Olive oil stands out among lipid sources due to its appreciated sensory characteristics and for the beneficial health effects linked to its consumption. However, during the storage and/or use of this oil, together with the formation of oxidation products, the loss of compounds with bioactive properties can occur. Therefore, the objective of this work is to characterize olive oils of national origin and to monitor their oxidative degradation during storage. The experimental part of the work was divided into three stages. The first consisted of characterizing two olive oil samples produced in Brazil (AO SP and AO RS) in terms of identity and quality parameters. After characterization, these samples were subjected to oxidation under usual storage conditions (room temperature) for 6 months. Samples were collected at different time intervals and analyzed for oxidative and quality parameters. In the last stage, a shelf-life study of one of the olive oil samples was conducted. Results allowed the identification of the majority and minority components present in the two samples of national olive oil evaluated in the present work. The main differences observed were that the AO SP sample had a higher oleic acid content, but lower in palmitic acid than the AO RS sample. Regarding the quality parameters, both national oils met the specifications of national legislation. From the oxidation procedure at room temperature, it was possible to observe that both commercial olive oils deteriorated rapidly, mainly due to the high formation of hydroperoxides. Finally, changes in oxidative and quality parameters were lower in the shelf-life study compared to oxidation conducted with exposure to air and light.

Keywords: *Olea europaea* L. Identity and quality parameters. Oxidative stability. Peroxide value.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. REFERENCIAL TEÓRICO	13
2.1. ASPECTOS GERAIS	13
2.2. PROCESSAMENTO	15
2.3. LEGISLAÇÃO NACIONAL	19
2.4. OXIDAÇÃO	23
3. MATERIAL E MÉTODOS	25
3.1. MATERIAIS	25
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS AZEITES DE OLIVA	26
3.2.1. Composição em ácidos graxos	26
3.2.2. Análise qualitativa e quantitativa de fitosteróis	26
3.2.3. Teor de tocoferóis	26
3.2.4. Acidez livre	27
3.2.5. Índice de peróxidos	27
3.2.6. Extinção específica	27
3.2.7. Estabilidade oxidativa	27
3.2.8. Clorofila total	27
3.3. PROCEDIMENTO DE OXIDAÇÃO DO AZEITE DE OLIVA	27
3.3.1. Temperatura ambiente	27
3.3.2. Shelf-life	28
3.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS AZEITES DE OLIVA	28
4.2. DETERIORAÇÃO OXIDATIVA DOS AZEITES DE OLIVA	34
5. CONCLUSÕES	38

1. INTRODUÇÃO

O azeite de oliva, por definição, é a fração lipídica extraída do fruto das azeitonas (*Olea europaea* L.) por meio de processos mecânicos ou físicos, tais como decantação, centrifugação e filtração, conduzidos sob temperatura controlada, de forma a manter as características naturais do produto (BRASIL, 2012).

O processo de extração do azeite de oliva se diferencia dos processos normalmente utilizados para extração de óleos vegetais. O processamento se inicia com o recebimento das azeitonas nos lagares, seguido pela remoção das folhas e lavagem dos frutos com o intuito de remover sujidades provenientes do campo. Após a lavagem, as azeitonas são trituradas, promovendo a ruptura celular, o que facilita a liberação do azeite contido nos vacúolos. A pasta obtida da trituração é submetida à etapa de malaxagem, cujo objetivo consiste em quebrar a emulsão óleo:água e transformar as pequenas gotículas de azeite naturalmente presentes no interior da polpa em grandes aglomerados, aumentando, assim, o rendimento de extração. A partir desta etapa, as frações de sólido-água-óleo são separadas por meio de centrifugação, obtendo, assim, o azeite bruto (PETRAKIS, 2006; CAPONIO *et al.*, 2016).

Além dos atributos sensoriais, o azeite de oliva se destaca dentre os demais óleos vegetais graças à sua composição química. A presença do ácido oleico e, sobretudo de constituintes minoritários, tais como esqualeno, compostos fenólicos, tocoferóis e fitosteróis, conferem ao azeite de oliva o *status* de produto que traz benefícios à saúde do consumidor. Estes benefícios estão relacionados com a redução de doenças cardiovasculares e câncer, ações anti-inflamatórias, redução dos níveis do transportador de colesterol LDL, dentre outros (WEINBRENNER, 2004; TRIPOLI *et al.*, 2005; COVAS *et al.*, 2006; GARCÍA-GONZÁLEZ; APARICIO-RUIZ; APARICIO, 2008).

Entretanto, o azeite de oliva pode perder parte de sua qualidade nutricional e sensorial durante a estocagem em virtude da auto-oxidação. Esta reação química é a principal fonte de alteração dos lipídios e origina produtos de oxidação que depreciam a qualidade do azeite pelo surgimento do ranço. Ademais, a oxidação tende a reduzir a concentração de compostos antioxidantes presentes no azeite, a exemplo dos tocoferóis e compostos fenólicos (FRANKEL, 1984; FRANKEL, 1991; WANASUNDARA; SHAHIDI, 2005; CHOE; MIN, 2006; SHAHIDI; ZHONG, 2010; STEEL; BLOCK, BARRERA-ARELLANO, 2013).

A produção do azeite de oliva se concentra basicamente nos países do mediterrâneo, com destaque para a Espanha. Em relação ao Brasil, a olivicultura é uma atividade que vêm

ganhando destaque nos últimos anos; entretanto, a produção de azeite de oliva é muito pequena, de forma que nem é considerada pelo Comitê Oleícola Internacional (COI). Em 2019, o Brasil produziu 260 mil L de azeite, sobretudo os Estados do Rio Grande do Sul, São Paulo e Minas Gerais (ANUÁRIO BRASILEIRO DAS OLIVEIRAS, 2019; COI, 2019).

A partir do exposto, é possível observar que o azeite de oliva talvez seja a principal fonte lipídica de interesse no momento, seja pelas suas características sensoriais ou pelos efeitos benéficos à saúde atrelados ao seu consumo. Dessa forma, é primordial mensurar a redução da qualidade oxidativa dos azeites durante o armazenamento e utilização por parte dos consumidores. Ademais, considerando a recente produção e a alta demanda pelos azeites nacionais, existe a necessidade de desenvolver trabalhos que avaliem a composição química e os atributos de qualidade dos azeites de oliva produzidos em diferentes Estados, assim como a estudar seu comportamento oxidativo.

Portanto, o presente estudo tem como objetivo geral caracterizar amostras de azeite de oliva e avaliar seu comportamento oxidativo em condições usuais de armazenamento (com exposição ao ar e luz). Paralelamente avaliou-se a alteração das propriedades oxidativas e de qualidade em uma amostra mantida na sua embalagem fechada (*shelf-life*).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Aspectos gerais

A azeitona é uma drupa recoberta por uma polpa que contém cerca de 30% de lipídios. Pelo fato deste fruto ser sensível e susceptível às alterações, o processamento das azeitonas é comumente conduzido nos próprios países produtores. Um dos principais derivados da azeitona, o azeite, é um óleo bruto (não refinado) que apresenta sabor e aroma marcantes, além de suas reconhecidas propriedades nutricionais. Adicionalmente, o azeite de oliva apresenta, geralmente, valor de mercado superior ao dos demais óleos vegetais (LIDFELT, 2007).

De acordo com o *International Olive Council* (IOC), não há relatos que indiquem precisamente a origem da oliveira. Entretanto, sabe-se que tanto as azeitonas quanto seus produtos derivados apresentam relação com a expansão das civilizações mediterrâneas. A Ásia Menor é considerada como o local de origem das oliveiras, a cerca de 6000 anos atrás, mais especificamente as regiões do Sul do Cáucaso ao planalto iraniano e as costas mediterrâneas da Palestina e da Síria. A partir destes, a cultura se disseminou para Grécia e Egito e, posteriormente, para outros países do mediterrâneo. Adicionalmente, como consequência da expansão ultramarina dos portugueses e espanhóis, as oliveiras chegaram às Américas, principalmente no México, no Chile, na Argentina e na Califórnia, nos Estados Unidos, alcançando posteriormente outras localidades (ANUÁRIO BRASILEIRO DAS OLIVEIRAS, 2018).

Os dados de produção apontam que a União Europeia é o principal produtor mundial de azeite, contando com uma produção de aproximadamente 2,2 milhões toneladas (ton) em 2018/2019, seguido por Marrocos (200 mil ton) e Turquia (aproximadamente 193 mil ton). Dentre os países da União Europeia, a Espanha é o maior produtor (aproximadamente 1,8 milhões ton), seguido por Grécia, Itália e Portugal (IOC, 2019). Em relação ao Brasil, o Instituto Brasileiro de Olivicultura (Ibraoliva) estima que em 2019 foram produzidos aproximadamente 260 mil litros de azeite, um grande salto na olivicultura brasileira, visto que em 2017 foram produzidos aproximadamente 60 mil litros (MAPA, 2017; ANUÁRIO BRASILEIRO DAS OLIVEIRAS, 2019).

Segundo entidades envolvidas com a cultura da oliveira no País, a olivicultura ocupa cerca de 7.000 hectares, principalmente no Rio Grande do Sul (4.500 hectares) e na região da Serra da Mantiqueira, que abrange áreas dos Estados de Minas Gerais, São Paulo e Rio de

Janeiro. A produção de azeite na Serra da Mantiqueira diminuiu bastante em decorrência do clima desfavorável, já que as regiões com acúmulo de horas de frio são as mais indicadas para o cultivo de oliveiras. Contudo, a produção de azeite na região continua ganhando mercado e garantindo rentabilidade para os produtores locais devido a excelente qualidade do produto, principalmente pelo frescor, uma vez que os azeites importados chegam ao Brasil, em média, dois anos após a extração (ANUÁRIO BRASILEIRO DAS OLIVEIRAS, 2019).

Além de ser o maior produtor, a União Europeia também é o maior consumidor de azeite de oliva, sendo que em 2018/2019 foram consumidos cerca de 1,4 milhões ton, uma diferença bem grande em relação ao segundo colocado, os Estados Unidos, com consumo de 331 mil ton. Já o Brasil consumiu cerca de 86 mil ton de azeite neste período, valor igual à quantidade importada, que segundo o COI também foi de 86 mil ton (COI, 2019). Vale ressaltar que o COI não leva em consideração a produção brasileira de azeite, que representa apenas 1% da demanda nacional (ANUÁRIO BRASILEIRO DAS OLIVEIRAS, 2019).

O azeite de oliva é composto principalmente por triacilgliceróis e minoritariamente por ácidos graxos livres, monoacilglicerol diacilglicerol, hidrocarbonetos, fitoesteróis, tocoferóis, álcoois alifáticos, pigmentos, compostos fenólicos e substâncias voláteis (BOSKOU; BLEKAS; TSIMIDOU, 2006).

Os principais ácidos graxos presentes no azeite são: palmítico (C16:0), palmitoleico (C16:1), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), sendo o oleico o constituinte majoritário (55-83%) (BRASIL, 2012). Apesar do azeite de oliva apresentar um perfil típico de ácidos graxos, sua composição pode variar em decorrência do local de produção, das condições climáticas, da variedade, da tecnologia empregada no processamento e do grau de maturação da azeitona (FIRESTONE, 2005).

O azeite de oliva apresenta cerca de 70% de ácido oleico em sua composição, o que o diferencia dos óleos vegetais, que são constituídos, fundamentalmente, por ácidos graxos poli-insaturados. A ingestão de ácido oleico proveniente da dieta está relacionada à prevenção de doenças cardiovasculares, da síndrome metabólica e da obesidade (GILLINGHAM; HARRIS-JANS; JONES, 2011). Adicionalmente à ingestão de ácido oleico, alguns compostos minoritários presentes na fração insaponificável despontam como os principais responsáveis pelos efeitos benéficos do azeite, a exemplo do esqualeno, tocoferóis, fitosteróis e compostos fenólicos. Estudos apontam que os compostos minoritários apresentam atividades anti-inflamatória e antimicrobiana; reduzem a incidência de doenças cardiovasculares, de vários

tipos de câncer e de doenças oculares, assim como da absorção de colesterol e dos níveis do transportador de colesterol LDL na corrente sanguínea (WEINBRENNER *et al.*, 2004; TRIPOLI *et al.*, 2005; COVAS *et al.*, 2006; GARCÍA-GONZÁLEZ; APARICIO-RUIZ; APARICIO, 2008).

2.2. Processamento

Existem diversas variedades de azeitonas destinadas para a produção de azeite de oliva. A título de exemplificação, as variedades mais plantadas na região da Serra da Mantiqueira são: arbequina (60%), koroneiki (15%), arbosana (10%), grappolo (10%), dentre outras (5%), incluindo a variedade brasileira chamada Maria da Fé, também bastante utilizada na região sul (ANUÁRIO BRASILEIRO DAS OLIVEIRAS, 2019).

O processamento para produção do azeite de oliva está representado no Fluxograma 1. A primeira etapa é a colheita, que na região da Serra da Mantiqueira tem início em meados de janeiro e pode-se estender até abril (EPAMIG, 2020). Esta etapa é importante para o processamento do azeite de oliva e deve-se atentar para o ponto de maturação do fruto. Neste sentido, um dos parâmetros que define o grau de maturação da azeitona é a sua cor. As azeitonas colhidas no início da maturação (frutos mais verdes) apresentam maior quantidade de clorofila, compostos fenólicos e baixa acidez; são mais resistentes à extração, tendo um menor rendimento em comparação com a extração utilizando frutos maduros, porém apresentam qualidade superior. O período de amadurecimento varia com as condições edafoclimáticas e com a variedade da azeitona (PETRAKIS, 2006; ALLAS *et al.*, 2011; VOSSEN, 2013). Para exemplificar o rendimento do processamento de azeite de oliva, no Estado de São Paulo este valor está ao redor de 12%, ou seja, são necessários 100 quilos do fruto para produzir de 10 a 12 litros de azeite (ANUÁRIO BRASILEIRO DAS OLIVEIRAS, 2019).

Fluxograma 1 – Processamento do azeite de oliva.



O sistema de colheita adotado é importante para obter um azeite de oliva de qualidade, já que injúrias mecânicas podem desencadear processos fermentativos indesejáveis. Com isso, o sistema de colheita manual apresenta vantagem por minimizar as ocorrências de injúrias nos frutos. Esse método é realizado com o auxílio de varas e lonas. Já na colheita mecânica, utiliza-se máquinas dotadas de pentes vibratórios que promovem a vibração dos galhos, fazendo com as azeitonas caiam e sejam recolhidas em uma lona (APARICIO; HARWOOD, 2003; COUTINHO et al., 2009).

Finalizada a colheita, as azeitonas devem ser transportadas para os lagares em caixas plásticas e/ou tratores apropriados. Este transporte deve ser realizado o mais rápido possível e de forma cuidadosa para evitar possíveis injúrias ao fruto, já que esta condição favorece fermentações indesejáveis. Já nos lagares, as azeitonas são previamente selecionadas e enviadas para o equipamento que retira as folhas e os ramos, e em seguida, são enviadas para o lavador com circulação forçada para retirar as sujidades aparentes, metais, resíduos e reduzir a carga microbiana (DI GIOVACCHINO, 2013).

Os frutos já limpos passam pela moagem, cujo objetivo é romper os tecidos vegetais para liberar o conteúdo lipídico contido nas células do mesocarpo através de movimento mecânicos. Os moinhos podem ser do tipo pedra ou martelo. Atualmente, os moinhos de pedra

não são muito utilizados em decorrência da sua baixa capacidade produtiva e por demandar maior espaço físico (UCEDA; JIMÉNEZ; BELTRÁN, 2006).

O moinho do tipo martelo é composto por discos dentados de aço inox, que através da alta rotação promove o esmagamento das azeitonas. Esse moinho é mais utilizado por possibilitar uma operação contínua, contudo tem como desvantagem a produção de um azeite com um amargor mais pronunciado devido a maior liberação de compostos fenólicos. Além disso, este sistema facilita a criação de emulsão, o que torna a etapa de malaxação essencial (UCEDA; JIMÉNEZ; BELTRÁN, 2006; DI GIOVACCHINO, 2013).

A malaxação tem como objetivo quebrar a emulsão formada na etapa preliminar e favorecer a coalescência das gotículas de óleo, o que influencia de forma significativa no rendimento de extração (TAMBORRINO *et al.*, 2010). Esta etapa consiste em submeter a pasta de azeitona a um batimento lento e contínuo (15 – 20 rpm) durante 30-60 minutos (PETRAKIS, 2006).

Afim de aumentar o rendimento de extração, um talco micronizado pode ser adicionado à pasta para favorecer a quebra da emulsão óleo/água. A dose de adição deste talco varia de 0,5 a 2,0% em relação ao peso do fruto seco (UCEDA; JIMÉNEZ; BELTRÁN, 2006). É importante mencionar que este tipo de aplicação está em concordância com a legislação vigente.

A pasta de azeitona formada na malaxação vai para a etapa de extração sólido-líquido-líquido, a qual pode ser realizada por prensagem ou centrifugação. A extração por prensagem ocorre em prensa hidráulica, onde uma pressão é exercida sobre a pasta fazendo com que a fase líquida se separe da sólida. Em seguida, o mosto oleoso é enviado para um centrífuga ou para um tanque de decantação para separar o azeite da fração aquosa. Este método está em desuso por ser descontínuo, ter uma longa duração, ser mais laborioso e apresentar dificuldade na higienização das prensas (DI GIOVACCHINO, 2013).

Já o método de centrifugação é o mais utilizado atualmente devido sua eficiência, rapidez e por ser um processo contínuo. A separação da fração líquida do bagaço é realizada em decantadores centrífugos horizontais (3000 a 4000 rpm) e, posteriormente o azeite é separado da fração aquosa em centrífugas verticais (PETRAKIS, 2006; ALLAS *et al.*, 2011).

Após extração, o azeite é armazenado em tanques de aço inoxidável em temperatura de 15-20°C. Nesta etapa o azeite permanece no tanque por alguns meses para remoção de resíduos de água e de sedimentos sólidos ainda presentes. A remoção destes é fundamental para evitar alterações hidrolíticas e fermentativas, que podem afetar a qualidade físico-química e sensorial do produto final. Por fim, o azeite é submetido a etapa de envase, que geralmente utiliza garrafas

de vidro escura para proteção contra a luz e o oxigênio com o intuito de prolongar a vida de prateleira do produto final (PETRAKIS, 2006; ALLAS *et al.*, 2011).

2.3. Legislação nacional

Em decorrência da necessidade de uma legislação específica para o azeite de oliva, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), baseado nas regulamentações internacionais do Comitê Oleícola Internacional (COI), da União Europeia e do *Codex Alimentarius*, publicou em 30 de janeiro de 2012, a Instrução Normativa nº1, que define os requisitos básicos para azeite de oliva e óleo de bagaço de oliva.

De acordo com esta normativa o azeite de oliva e o óleo de bagaço de oliva podem ser classificados, em relação aos atributos de identidade e qualidade, nos seguintes grupos:

- (i) azeite de oliva virgem: produto obtido diretamente de azeitonas por meio de processos mecânicos ou físicos;
- (ii) azeite de oliva: produto proveniente da mistura do azeite de oliva refinado com azeite de oliva virgem ou extra-virgem;
- (iii) azeite de oliva refinado: produto obtido por meio do refino de azeite de oliva virgem de baixa qualidade;
- (iv) óleo de bagaço de oliva: produto obtido a partir da mistura de óleo de bagaço de oliva refinado com azeite virgem ou extra-virgem;
- (v) óleo de bagaço de oliva refinado: o produto obtido através do refino do óleo de bagaço de oliva (subproduto da extração de azeite de oliva virgem) (BRASIL, 2012).

Os grupos azeite de oliva, azeite de oliva refinado, óleo de bagaço de oliva e óleo de bagaço de oliva refinado não possuem classificações subsequentes; portanto, são apenas de tipo único. Entretanto, o azeite de oliva virgem é classificado de acordo com os atributos de qualidade em três tipos: azeite de oliva extra virgem, que consiste no produto de melhor qualidade; azeite de oliva virgem, que possui qualidade inferior ao azeite extra-virgem; e azeite lampante: produto de baixa qualidade, o que impossibilita o seu consumo (BRASIL, 2012; FERNANDES, 2016).

Os Quadros 1, 2 e 3 representam os parâmetros de identidade e qualidade utilizados para fins de classificação do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva. A acidez livre, índice de peróxidos, extinção específica, impurezas insolúveis, umidade e material volátil são parâmetros utilizados para avaliar a qualidade do azeite. A determinação dos atributos de qualidade permite quantificar compostos químicos que podem inferir sobre as características da matéria-prima

utilizada e as condições de processamento e armazenamento (ANGEROSA; CAMPESTRE; GIANSANTE, 2006; AUDED-PIMENTEL, 2016; FERNANDES, 2016). Por outro lado, a composição em ácidos graxos e esteróis, incremento de ECN42 e teores de eritrodíol, uvaol, álcoois triterpênicos, ceras, ésteres de ácidos graxos de cadeia longa e álcoois de cadeia longa são exemplos de atributos que determinam a identidade do azeite, ou seja, sua impressão digital. Os parâmetros de identidade, em decorrência da sua especificidade, também podem ser utilizados para detecção de possíveis fraudes (FERNANDES, 2016).

Quadro 1 – Parâmetros de Qualidade do azeite de oliva virgem.

Grupo	Azeite de Oliva Virgem			Azeite de Oliva	Azeite de Oliva Refinado	Óleo de Bagaço de Oliva	Óleo de Bagaço de Oliva Refinado	
	Extra Virgem	Virgem	Lampante	Único	Único	Único	Único	
Acidez Livre (%)	Menor ou igual a 0,80	Menor ou igual a 2,00	Maior que 2,00	Menor ou igual a 1,00	Menor ou igual a 0,30	Menor ou igual a 1,00	Menor ou igual a 0,30	
Índice de Peróxidos (mEq/kg)	Menor ou igual a 20,0		(*)	Menor ou igual a 15,00	Menor ou igual a 5,00	Menor ou igual a 15,00	Menor ou igual a 5,00	
Extinção específica no ultravioleta	270nm	Menor ou igual a 0,22	Menor ou igual a 0,25	(*)	Menor ou igual a 0,90	Menor ou igual a 1,10	Menor ou igual a 1,70	Menor ou igual a 2,00
	Delta K	Menor ou igual a 0,01		(*)	Menor ou igual a 0,15	Menor ou igual a 0,16	Menor ou igual a 0,18	Menor ou igual a 0,20
	232nm	Menor ou igual a 2,50	Menor ou igual a 2,60	(*)	(*)	(*)	(*)	(*)

(*) Não se aplica.

Fonte: MAPA (2012).

Quadro 2 - Limites de tolerância de parâmetros de análises complementares do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva.

(continua)

Grupo	Azeite de Oliva Virgem			Azeite de Oliva	Azeite de Oliva Refinado	Óleo de Bagaço de Oliva	Óleo de Bagaço de Oliva Refinado
	Extra Virgem	Virgem	Lampante	Único	Único	Único	Único
Estigmastadienos (mg/kg)	Menor ou Igual a 0,15		Menor ou Igual a 0,5	(*)			
Ceras (mg/Kg) ¹	Menor ou Igual a 250		Menor ou Igual a 300	Menor ou Igual a 350		Maior que 350	
Diferença do ECN 42	Menor ou Igual a 0,2		Menor ou Igual a 0,3	Menor ou igual e 0,3		Menor ou igual a 0,5	
Composição de ácidos graxos:							
18:1t (%) ²	Menor ou Igual a 0,05		Menor ou Igual a 0,10	Menor ou Igual a 0,20		Menor ou Igual a 0,40	
18:2t + 18:3t(%) ²	Menor ou Igual a 0,05		Menor ou Igual a 0,10	Menor ou Igual a 0,30		Menor ou Igual a 0,35	
C14:0 (%) ²	Menor ou Igual a 0,05						
C16:0 (%) ²	7,50 a 20,0						
C16:1 (%) ²	0,3 a 3,5						
C17:0 (%) ²	Menor ou Igual a 0,3						
C17:1 (%) ²	Menor ou Igual a 0,3						
C18:0 (%) ²	0,5 a 5,0						
C18:1 (%) ²	55,0 a 83,0						
C18:2 (%) ²	3,5 a 21,0						
C18:3 (%) ²	Menor ou Igual a 1,0						
C20:0 (%) ²	Menor ou Igual a 0,6						
C20:1 (%) ²	Menor ou Igual a 0,4						
C22:0 (%) ²	Menor ou Igual a 0,2					Menor ou Igual a 0,3	
C24:0 (%) ²	Menor ou Igual a 0,2						
Composição de esteróis:							
Colesterol (%) ³	Menor ou Igual a 0,5						
Campesterol (%) ³	Menor ou Igual a 4,0						
Estigmasterol (%) ³	Menor do que o observado para o Campesterol						
Brassicasterol (%) ³	Menor ou Igual a 0,1			Menor ou igual a 0,2			

Quadro 2 - Limites de tolerância de parâmetros de análises complementares do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva.

(Conclusão)

Beta-sitosterol + delta-5,23- estigmastadienol + Clerosterol + beta-Sitotanol + delta-5- Avenasterol + Delta-5,24- Estigmastadienol. ³	Maior ou Igual a 93,0		
-7-estigmastenol (%)(3)	Menor ou Igual a 0,5		
Eritrodiol e Uvaol (%)(1) (3) (4)	Menor ou igual a 4,5	Maior que 4,5	
Esteróis Totais (mg/kg)	Maior ou igual a 1.000	Maior ou igual a 1.600	Maior ou igual a 1.800

(1) O azeite de oliva cujo teor de ceras estiver entre 300mg/kg e 350mg/kg será considerado azeite de oliva virgem do tipo Lampante se o teor de álcoois alifáticos totais for inferior ou igual a 350mg/kg ou se a percentagem de Eritrodiol e Uvaol for inferior ou igual a 3,5;

(2) Percentagem no total de ácidos graxos;

(3) Porcentagem no total de esteróis;

(4) Relativamente aos óleos de bagaço de oliva, os limites podem não ser simultaneamente respeitados;

(*) Não se aplica.

Fonte: MAPA (2012).

Quadro 3 - Limites de tolerância de parâmetros para outras análises físico-químicas do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva.

Grupo	Azeite de Oliva Virgem			Azeite de Oliva	Azeite de Oliva Refinado	Óleo de Bagaço de Oliva	Óleo de Bagaço de Oliva Refinado
	Extra Virgem	Virgem	Lampante	Único	Único	Único	Único
Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos (EMAG) e Ésteres Etilílicos de Ácidos Graxos (EEAG)	$\sum \text{EMAG} + \text{EEAG} \leq 75 \text{ mg/kg}$ ou $75 \text{ mg/kg} < \sum \text{EMAG} + \text{EEAG} \leq 150 \text{ mg/kg}$ e $(\text{EEAG}/\text{EMAG}) \leq 1,5$	(*)					
Índice de Refração (Raia D a 20°C)	1,4677 a 1,4705					1,4680 a 1,4707	
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	184 a 196					182 a 193	
Umidade e material volátil (%)	Menor ou Igual a 0,2	Menor ou Igual a 0,1					
Material Insaponificável (g/kg)	Menor ou Igual a 15					Menor ou Igual a 30	
Impurezas Insolúveis	Menor ou Igual a 0,1%	Menor ou Igual a 0,05%					
Índice de iodo (Wijs)	75 a 94					75 a 92	
Teor de Arsênio (mg/kg)	Menor que 0,1						
Teor de Chumbo (mg/kg)	Menor que 0,1						
Teor de Ferro (mg/kg)	Menor ou Igual a 3						
Teor de Cobre (mg/k)	Menor ou Igual a 0,1						

(*) Não se aplica.

Fonte: MAPA (2012).

A análise sensorial (Quadro 4) é um dos parâmetros de qualidade mais importantes para detectar defeitos organolépticos no azeite. Estas análises são realizadas por provadores treinados com rígidas metodologias estabelecidas pelo COI. Os avaliadores aferem atributos de odor e sabor, tanto os positivos quanto os negativos (defeitos), descobrindo a intensidade de cada atributo a ser avaliado. A mediana destas intensidades distingue o tipo de azeite (BRASIL,

2012; IOC, 2015). Apesar de constar na legislação, as características sensoriais, atualmente, não são utilizadas obrigatoriamente para fins de classificação do azeite de oliva no Brasil.

Quadro 4 - Limites de tolerância das características sensoriais do grupo Azeite de oliva virgem.

Grupo	Azeite de Oliva Virgem			Azeite de Oliva	Azeite de Oliva Refinado	Óleo de Bagaço de Oliva	Óleo de Bagaço de Oliva Refinado
	Extra Virgem	Virgem	Lampante	Único	Único	Único	Único
Mediana do defeito (Md)	Igual a 0	Maior do que 0 e Menor ou Igual a 3,5	Maior que 3,5 ¹	(*)	(*)	(*)	(*)
Mediana do frutado (Mf)	Maior do que 0	Maior do que 0	Igual a 0	(*)	(*)	(*)	(*)

(1) Considera-se lampante o azeite virgem que obteve mediana de defeitos (Md) menor que 3,5 e Mediana de frutado igual a zero.

(*) Não se aplica

Fonte: MAPA (2012)

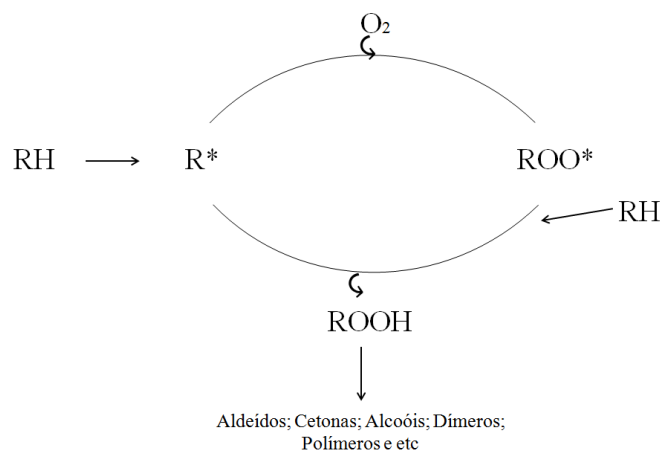
A partir da instrução normativa nº 01, de 2012, do MAPA, dentre os grupos e tipos de azeites, o produto de melhor qualidade é o extra-virgem, proveniente de frutos sadios e recém-colhidos. Este deve ter acidez livre menor ou igual a 0,8%, índice de peróxidos menor ou igual a 20 mEq/Kg e não pode apresentar nenhum defeito sensorial em relação aos atributos odor e sabor, ou seja, a mediana dos defeitos deve ser zero. Adicionalmente, o azeite extra-virgem deve exibir mediana do frutado maior que zero (BRASIL, 2012).

2.4. Oxidação

O azeite de oliva e os óleos em geral perdem qualidade nutricional e sensorial durante seu armazenamento em decorrência da sua degradação oxidativa. A oxidação lipídica - principal via de alteração dos óleos vegetais - apresenta um mecanismo complexo e envolve uma série de reações em cadeia (STEEL; BLOCK; BARRERA-ARELLANO, 2013). A oxidação é dividida em três etapas (Figura 1). A primeira delas é a iniciação, caracterizada pela formação de radicais alquila no carbono alílico ou bis-alílico da molécula de ácido graxo graças a presença de agente iniciador, que pode ser luz, calor ou metais. Na etapa de propagação, este radical alquila rapidamente interage com o oxigênio do ar, originando o radical peróxido, que é muito instável e tende a remover um átomo de hidrogênio da mesma molécula ou de outra molécula de ácido graxo. Assim, nesta etapa é formado o primeiro produto de oxidação –

hidroperóxido - e também um novo radical alquila. Por esse motivo, a oxidação é considerada uma reação autocatalítica. Por fim, na etapa de terminação, que se desenvolve principalmente em estágios avançados de oxidação, os hidroperóxidos que se acumularam na etapa anterior tendem a se reagrupar, decompor e/ou condensar, originando os produtos secundários de oxidação, tais como epóxi e cetohidroperóxidos, álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres, hidrocarbonetos, dímeros e oligômeros. Os compostos de oxidação voláteis são os principais responsáveis pelo surgimento do ranço oxidativo, que deprecia a qualidade sensorial dos óleos vegetais e azeites, enquanto que os compostos de maior massa molecular, não voláteis, se acumulam no produto (FRANKEL, 1984; FRANKEL, 1991; MÁRQUEZ-RUIZ; HOLGADO; VELASCO, 2013).

Figura 1 – Esquema da reação de oxidação¹.



¹ RH: representação da estrutura do ácido graxo, R*: radical alquila, ROO*: radical peróxido, ROOH: hidroperóxido.

A velocidade de formação destes compostos de oxidação depende de alguns fatores intrínsecos e extrínsecos. Dentre os parâmetros intrínsecos, a composição em ácidos graxos do azeite apresenta grande influência na velocidade de oxidação. Quanto maior o teor de ácidos graxos insaturados, sobretudo de poli-insaturados, maior sua velocidade. Entretanto, a presença de antioxidantes naturais no azeite, como compostos fenólicos e tocoferóis, reduz sensivelmente a taxa de degradação oxidativa. Dentre os parâmetros extrínsecos, o contato com luz, metais e oxigênio, além do aumento da temperatura de armazenamento e/ou processamento aceleram a velocidade da reação de oxidação (CHOE; MIN, 2006; FRANKEL, 1984; FRANKEL, 1991; SHAHIDI; ZHONG, 2010). É reconhecido através da regra experimental de Van't Hoff, que a velocidade das reações químicas praticamente dobra a cada aumento em 10°C

(STOKER, 2010). Assim, as condições de armazenamento e processamento do azeite de oliva influenciam diretamente na sua qualidade e vida de prateleira.

Além da redução da vida de prateleira e formação de *off-flavors*, a reação de oxidação acarreta outros prejuízos para a qualidade dos azeites. Estudos apontam que os compostos formados na oxidação podem ser nocivos ao organismo humano. Adicionalmente, a oxidação dos azeites promove uma redução no teor de antioxidantes naturais, tais como tocoferóis e compostos fenólicos, que apresentam alegações de propriedades bioativas. Estes compostos são antioxidantes primários, cuja função é converter os radicais livres formados nas etapas de iniciação e propagação em moléculas estáveis (WANASUNDARA; SHAHIDI, 2005; STEEL; BLOCK, BARRERA-ARELLANO, 2013).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste projeto foi dividida em 3 etapas. A primeira delas consistiu em caracterizar duas marcas comerciais de azeite de oliva de origem nacional quanto aos principais parâmetros de identidade e qualidade constantes na Instrução Normativa nº 01/2012 do MAPA. Na segunda etapa, as amostras de azeite foram submetidas à estocagem sob temperatura ambiente, durante 180 dias, sendo as amostras coletadas a cada 30 dias e analisadas quanto às propriedades oxidativas e de qualidade. Por fim, realizou-se um estudo de *shelf-life* de uma das amostras de azeite de oliva mantida à temperatura ambiente durante 180 dias.

3.1. Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados:

- (i) Duas marcas comerciais de azeite de oliva (*blends* de variedades), sendo uma delas proveniente do Estado de São Paulo e a outra do Rio Grande do Sul, denominadas AO SP e AO RS, respectivamente. As amostras foram obtidas diretamente junto aos produtores e imediatamente congeladas para evitar alterações oxidativas;
- (ii) Reagentes, solventes e padrões adquiridos junto a fornecedores regionais/nacionais.

3.2. Caracterização dos azeites de oliva

3.2.1. Composição em ácidos graxos

A composição em ácidos graxos foi determinada através da utilização de um cromatógrafo em fase gasosa (AGILENT 6850 Series GC System, EUA), com injetor automático e detector de ionização de chama (FID). Realizou-se a esterificação de acordo com o método de Hartmam e Lago (1973) e os ésteres metílicos obtidos foram separados conforme o método AOCS Ce 1-62 (AOCS, 2009), utilizando uma coluna capilar AGILENT DB – 23 (50% cianopropil-metilpolisiloxano) com as seguintes dimensões: 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. O programa de temperatura do forno foi de 110°C por 5 min., 110°C-215°C (5°C/min.) e 215°C por 24 min. As temperaturas do detector e do injetor foram ajustadas a 280 e 250°C, respectivamente. Adicionalmente, utilizou-se o hélio como gás de arraste, a razão Split foi de 1:50 e volume injetado foi de 1,0 µL. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos.

3.2.2. Análise qualitativa e quantitativa de fitosteróis

Inicialmente, as amostras foram saponificadas de acordo com o método oficial da AOCS Ca 6a-40 (AOCS, 2009). Posteriormente, a fração insaponificável foi extraída, os esteróis presentes nesta fração foram separados por cromatografia em camada delgada e, por fim, as diferentes classes de esteróis foram analisadas por cromatografia em fase gasosa, usando uma coluna capilar DB-5 e detector de ionização de chama (FID), de acordo como o método oficial da AOCS Ch 6-91 (AOCS, 2009).

3.2.3. Teor de tocoferóis

O teor e a distribuição dos tocoferóis nas amostras foram determinados por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando um cromatógrafo Perkin Elmer Series 200 (Perkin Elmer, EUA) equipado com coluna Hibar RT Li Chrosorb Si 60, 5 µm, 250 x 4 mm; e detector de fluorescência, excitação em 290 nm e emissão em 330 nm (Perkin Elmer Series 200); como fase móvel foi utilizado o Hexano:Isopropanol (99:1), conforme método oficial 2.432 da IUPAC (IUPAC, 1992). Os procedimentos de identificação e quantificação de isômeros de tocoferóis foram realizados a partir de uma curva de calibração construída com os respectivos padrões.

3.2.4. Acidez livre

A acidez livre dos azeites foi obtida conforme o método da AOCS Ca 5a-40 (AOCS, 2009).

3.2.5. Índice de peróxidos

O índice de peróxidos foi determinado de acordo com o método da AOCS Cd 8b-90 (AOCS, 2009).

3.2.6. Extinção específica

As amostras de azeite foram dissolvidas em isooctano e seus respectivos valores de extinção específica nos comprimentos de onda de 232 e 270 nm foram determinados em um espectrofotômetro Model Nova 1600 UV (Nova Instruments, Brasil) de acordo com o método da AOCS Ch 5-91 (AOCS, 2009).

3.2.7. Estabilidade oxidativa

A estabilidade oxidativa das amostras foi determinada conforme o método oficial da AOCS Cd 12b-92 (AOCS, 2009), utilizando um 893 Professional Biodiesel Rancimat (Metrohm, Suíça) previamente ajustado à temperatura de 110°C.

3.2.8. Clorofila total

O conteúdo de clorofila total foi determinado de acordo com o método da AOCS Cc 13i-96 (AOCS, 2009), utilizando um espectrofotômetro Model Nova 1600 UV (Nova Instruments, Brasil).

3.3. Procedimento de oxidação do azeite de oliva

3.3.1. Temperatura ambiente

As amostras de azeite de oliva foram mantidas em condições usuais de estocagem, em contato com a luz e o oxigênio do ar, de tal forma que estas foram colocadas em béqueres com relação superfície/volume de $0,18 \text{ cm}^{-1}$. A temperatura média ambiente (interior de um laboratório) variou de 20 a 31°C e amostras foram coletadas a cada 30 dias durante um período de 6 meses. As seguintes análises foram realizadas: índice de peróxidos, estabilidade oxidativa

e teor de tocoferóis. Este procedimento foi conduzido em duplicata e teve como objetivo extrapolar o uso do azeite pelos consumidores, seja em residências ou estabelecimentos de alimentos, onde os azeites são expostos constantemente ao ar e mantidos sob temperatura ambiente.

3.3.2. *Shelf-life*

Paralelamente foi executado um estudo de *shelf-life* da amostra de AO SP. Este consistiu em manter o azeite na sua embalagem comercial (garrafa de vidro verde de 250 mL fechada), durante 6 meses, nas mesmas condições de temperatura do estudo de estocagem com exposição ao ar e luz. Após os 6 meses de estocagem, a amostra foi analisada quanto ao índice de peróxidos, acidez livre, extinção específica e estabilidade oxidativa.

3.4. Análise estatística

A análise descritiva (média e desvio-padrão) dos resultados foi conduzida no software Excel 2007 (Microsoft Co. USA), enquanto as análises via teste t, com nível de significância de 0,05, foram realizadas no software Sisvar versão 5.6 (FERREIRA, 2011).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos azeites de oliva

Nas Tabelas 1, 2 e 3 estão representados alguns dos parâmetros de identidade do azeite de oliva. A avaliação de tais parâmetros é fundamental, pois estes representam a impressão digital do azeite e permitem identificar possíveis fraudes.

O perfil em ácidos graxos das amostras de azeite foi similar e, como esperado, o ácido oleico foi o constituinte majoritário, seguido pelos ácidos palmítico e linoleico (Tabela 1). Apesar da similaridade do perfil em ácidos graxos, a amostra AO SP apresentou maior teor de ácido oleico em relação à amostra AO RS, enquanto que esta última apresentou maior concentração de ácido palmítico em relação à amostra de São Paulo. Como consequência, a amostra AO SP apresentou maior teor de ácidos graxos insaturados. Essas diferenças de concentração de determinados ácidos graxos devem-se à variedade do fruto e método de extração (TORRES; MAESTRI, 2006), além da localização geográfica e exposição a condições climáticas adversas (D'IMPERIO *et al.*, 2007). Adicionalmente, vale ressaltar que a

composição em ácidos graxos dos azeites avaliados neste trabalho são similares às aquelas descritas por Ballus *et al.* (2014) e Baroni (2015), que avaliaram azeites de oliva extra-virgem monovarietais produzidos no Brasil.

Tabela 1 - Composição em ácidos graxos das amostras de azeite de oliva^a.

Ácido Graxo	AO RS	AO SP
C 12:0	0,04±0,02	0,05±0,03
C 14:0	0,05±0,02	0,05±0,02
C 16:0	15,73±0,01	11,95±0,07
C 16:1 ω9	0,10±0,00	0,15±0,00
C 16:1 ω7	2,05±0,01	1,04±0,00
C 17:0	0,09±0,00	0,07±0,00
C 17:1	0,21±0,00	0,16±0,00
C 18:0	2,07±0,04	1,83±0,05
C 18:1 ω9	66,45±0,12	72,71±0,28
C 18:1 ω7	4,34±0,03	3,16±0,02
C 18:2	7,27±0,05	7,06±0,07
C 18:3	0,71±0,00	0,78±0,01
C 20:0	0,4±0,00	0,38±0,01
C 20:1	0,31±0,00	0,39±0,00
C 22:0	0,13±0,01	0,14±0,00
C 24:0	0,06±0,00	0,06±0,02
Saturados	18,57	14,53
Insaturados	81,44	85,45
Monoinsaturados	66,55	72,86

^aResultados expressos como média ± desvio-padrão (n=3).

Comparativamente à IN n° 01 de 2012 do MAPA, os resultados da Tabela 1 indicam que ambas as amostras nacionais se enquadraram como azeite de oliva virgem em relação à composição em ácidos graxos.

Um dos principais compostos minoritários presentes no azeite de oliva são os esteróis. A Tabela 2 demonstra que o teor total de esteróis, considerando as médias e as amplitudes do desvio-padrão, e o perfil de composição em esteróis foram similares entre as amostras.

Tabela 2- Composição em esteróis das amostras de azeite de oliva^a.

Composição em Esteróis	AO RS	AO SP
Colesterol	0,27±0,07	0,19±0,08
24-metilene-colesterol	0,19±0,02	0,29±0,04
Campesterol	2,98±0,05	3,36±0,02
Campestanol	0,15±0,03	0,13±0,01
Estigmasterol	1,05±0,03	0,98±0,07
Δ5,23-estigmastadienol + Clerosterol	1,47±0,22	1,15±0,10
β-sitosterol	81,85±0,62	77,24±0,10
Δ5-avenasterol	9,58±0,5	14,54±0,43
Δ5,24-estigmastadienol	2,18±0,26	1,74±0,43
Δ7-avenasterol	0,28±0,02	0,38±0,06
β-sitosterol aparente (Δ5,23-estigmastadienol + clerosterol + β-sitosterol + Δ5-avenasterol + Δ5,24-estigmastadienol)	95,08	94,67
Esteróis totais (mg/kg)	1319,75 ± 63,00	1424,39 ± 15,82

^aResultados expressos como média ± desvio-padrão (n=3).

A Tabela 2 também mostra que os esteróis majoritários, em ordem decrescente, foram o β-sitosterol, o Δ5-avenasterol e o campesterol. Dentre estes, observou-se que a amostra AO RS apresentou maior proporção de β-sitosterol em relação à amostra AO SP, enquanto que as porcentagens de Δ5-avenasterol e campesterol foram superiores no azeite oriundo de São Paulo. Kyçyk *et al.*, (2016), ao avaliar a composição em esteróis de diferentes variedades de azeite de

oliva, obtiveram teor de esteróis totais entre 855 e 2185 mg/Kg; portanto, os resultados obtidos no presente trabalho corroboram com os encontrados por estes autores. Além disso, as amostras AO RS e AO SP foram classificadas como azeite de oliva virgem conforme a IN n° 01 de 2012 do MAPA, em relação ao teor e distribuição de esteróis.

Na tabela 3 estão representados os valores referentes à composição em eritrodiol e uvaol dos azeites de oliva. Esses compostos são classificados como diálcoois triterpênicos e sua quantificação permite inferir sobre a autenticidade do azeite, já que estes estão presentes na pele das azeitonas e migram significativamente para a fração do óleo apenas por extração com solvente (BECKER, 2004). A IN n° 01 de 2012 do MAPA estabelece que a concentração de eritrodiol e uvaol deve ser menor ou igual a 4,5%; portanto, pode-se inferir que as amostras avaliadas neste trabalho são oriundas de um processo físico de extração e podem ser classificadas como azeite de oliva virgem ou azeite de oliva.

Tabela 3- Composição em eritrodiol e uvaol das amostras de azeite de oliva^a.

Composição (%)	AO RS	AO SP
Eritrodiol	1,56 ± 0,10	1,17 ± 0,23
Uvaol	0,50 ± 0,31	0,48 ± 0,04

^aResultados expressos como média ± desvio-padrão (n=3).

As Tabelas 4 e 5 representam alguns dos parâmetros oxidativos e de qualidade do azeite de oliva. Estes são influenciados pelas características da matéria-prima e pelas condições de processamento e armazenamento. Além disso, a legislação nacional estabelece diferentes classes para o azeite de oliva virgem, a depender dos seus parâmetros de qualidade. São elas: azeite de oliva extra-virgem, virgem ou lampante.

Em relação à composição em tocoferóis, identificou-se que ambas as amostras foram compostas apenas pelo isômero alfa e que sua concentração foi similar, considerando a média e desvio-padrão (Tabela 4). A título de comparação, Dagdelen *et al.* (2012) constataram que o alfa tocoferol foi o isômero majoritário presente em azeites provenientes de três variedades de azeitonas cultivadas em diferentes épocas do ano e que sua concentração variou de 9,5 e 18 mg/100 g. Os tocoferóis são antioxidantes naturais que atuam bloqueando os radicais livres formados na reação de oxidação, com isso, ele tem capacidade de retardar o surgimento do ranço oxidativo. Entretanto, vale ressaltar que este parâmetro de qualidade é altamente variável,

pois depende das condições do pré-processamento e do processamento do azeite, já que a concentração do antioxidante reduz conforme o mesmo é exposto às condições que favorecem a oxidação.

Tabela 4- Composição em tocoferóis das amostras de azeite de oliva^a.

Tocoferol	AO RS (mg/100g)	AO SP (mg/100g)
α -tocoferol	18,90±0,31	24,45 ± 5,01
Total	18,90 ± 0,31	24,45 ± 5,01

^aResultados expressos como média ± desvio-padrão (n=3).

O índice de peróxido e a extinção específica nos comprimentos de onda 232 e 270 nm são parâmetros de qualidade relacionadas ao estado oxidativo do azeite. A Tabela 5 mostra que o índice de peróxidos foi similar entre as amostras (7 e 8 meq/Kg para amostras AO SP e AO RS, respectivamente) e que ambas estão em conformidade com os limites determinados pela IN n° 1 de 2012 do MAPA, que estabelece que o azeite extra-virgem deve apresentar índice de peróxidos menor ou igual a 20 meq/kg. Além disso, os resultados de extinção específica das amostras AO SP e AO RS também se enquadraram nos limites definidos pela legislação nacional (Tabela 5). Tais resultados sugerem que os azeites avaliados neste trabalho possivelmente não apresentavam o defeito sensorial da rancidez, que deprecia de forma significativa a qualidade deste produto.

Tabela 5- Parâmetros oxidativos e de qualidade das amostras de azeite de oliva^a.

Parâmetros	AO RS	AO SP	Limite^b
Índice de peróxidos (meq/kg)	8,00 ± 0,70	7,00 ± 0,90	≤ 20
Extinção específica a 232 nm	2,38 ± 0,02	1,99 ± 0,03	≤ 2,5
Extinção específica a 270 nm	0,19 ± 0,00	0,14 ± 0,00	≤ 0,22
Estabilidade oxidativa (h, 110°C)	13,4 ± 0,32	22,9 ± 0,19	-
Acidez (% ácido oleico)	0,29 ± 0,02	0,26 ± 0,03	≤ 0,8
Clorofila total (mg/kg)	22,48 ± 0,08	26,68 ± 0,7	-

^aResultados expressos como média ± desvio-padrão (n=3).

^bLimite estabelecido pela IN n° 01 de 2012 do MAPA.

A Tabela 5 também demonstra os resultados de estabilidade oxidativa das amostras nacionais de azeite. A amostra AO SP apresentou maior estabilidade à oxidação em relação a amostra AO RS, o que sugere que o azeite produzido em São Paulo tende a apresentar uma maior vida de prateleira. Como os resultados de composição em ácidos graxos, teor de tocoferóis e estado oxidativo foram similares entre as amostras, a maior estabilidade da amostra AO SP pode ser explicada, provavelmente, por seu maior teor de compostos fenólicos, que também exerce atividade antioxidante. A título de comparação, Bruscatto (2015) obteve resultados de estabilidade oxidativa, a 110°C, entre 3,22 a 20,47 h para azeites de oliva obtidos de diferentes cultivares.

A acidez livre é um parâmetro de qualidade que está diretamente relacionado com a qualidade da matéria-prima, isto é, com as etapas de colheita e de pré-processamento dos frutos, de forma que falhas durante estas etapas podem favorecer a hidrólise enzimática dos triacilgliceróis e aumentar a acidez do produto final. No presente trabalho verificou-se que as amostras AO RS e AO SP obtiveram valores de acidez livre similares (0,29 e 0,26%, respectivamente). Além disso, as amostras estão em conformidade com a IN n° 01 de 2012 do MAPA, que estabelece que a acidez livre para o azeite de oliva extra-virgem deve ser menor ou igual a 0,8%. Este resultado indica que os azeites avaliados neste trabalho foram obtidos a partir de azeitonas sãs e de boa qualidade.

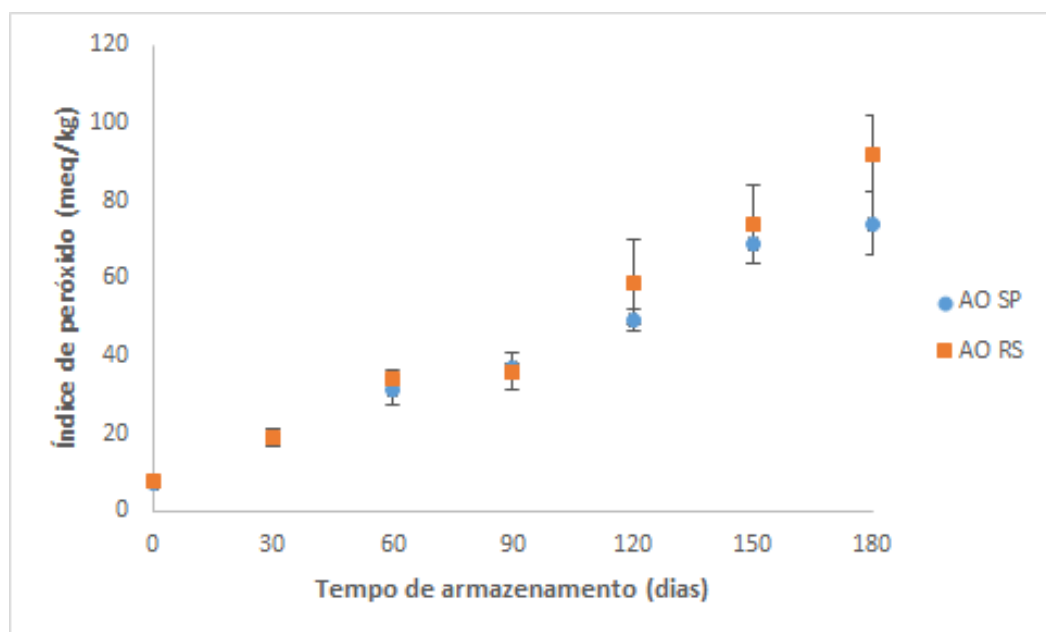
Finalmente, o teor de clorofila foi ligeiramente superior na amostra AO SP (Tabela 5). A clorofila, além de conferir a coloração ao azeite de oliva, também pode afetar a vida de prateleira do produto, pois este pigmento é um agente fotossensibilizador que pode acelerar a etapa de iniciação da oxidação (APARICIO; HARWOOD, 2013). Apesar disso, este resultado não impactou na estabilidade oxidativa das amostras, visto que a amostra AO SP foi a mais estável. Corroborando com os resultados aqui obtidos, Baroni (2015) encontrou teor de clorofila entre 16,4 a 36,5 mg de feofitina/Kg para azeites de oliva nacionais oriundos de diferentes variedades de azeitona.

Em resumo, os resultados permitem inferir que as amostras de azeite AO RS e AO SP são autênticas e estão de acordo com os principais padrões legais de identidade e qualidade para azeite de oliva. Do ponto de vista de classificação, considerando as análises realizadas e a não obrigatoriedade da análise sensorial para os produtos comercializados no Brasil, as amostras AO RS e AO SP podem ser denominadas azeite de oliva extra-virgem.

4.2. Deterioração oxidativa dos azeites de oliva

A Figura 2 representa a formação de hidroperóxidos, isto é, dos compostos primários de oxidação, durante 180 dias de armazenamento dos azeite de oliva. Observou-se que a evolução do índice de peróxidos apresentou comportamento similar durante os 180 dias de estocagem entre as amostras. Entretanto, após 120 dias de estocagem, a amostra AO SP apresentou valores inferiores à AO RS. A partir do 30º dia, as amostras AO SP e AO RS exibiram um índice de peróxido de $19 \pm 2,1$ e $19 \pm 2,4$ meq/Kg, respectivamente, e levando em consideração o desvio padrão, ambas ultrapassaram o limite estabelecido pela IN n° 01 de 2012 do MAPA (≤ 20 meq/Kg) para este parâmetro oxidativo. Isto significa que, a partir deste limite, os azeites estão mais propensos ao surgimento da rancidez oxidativa, que é a principal alteração que ocorre em óleos e gorduras. Esta rápida evolução no índice de peróxido das amostras de azeite de oliva pode estar relacionada ao estado oxidativo inicial das amostras, que apresentam valores de 7 e 8 meq/kg para as amostras AO SP e AO RS, respectivamente. A oxidação é reconhecida como uma reação autocatalítica, ou seja, a partir do momento que um hidroperóxido é originado, concomitantemente ocorre a formação de um novo radical alquila, propagando, assim, esta reação (MÁRQUEZ-RUIZ; HOLGADO; VELASCO, 2013).

Figura 2 – Evolução do índice de peróxidos nas amostras de azeite de oliva armazenadas a temperatura ambiente (exposição ao ar e luz)^a.



^aResultados expressos como média \pm desvio-padrão (n=3).

De forma complementar, avaliou-se a extinção específica das amostras de azeite de oliva no 60° dia de armazenamento com o intuito de monitorar a evolução destes parâmetros após as amostras já terem ultrapassado o limite para índice de peróxidos estabelecido pela legislação. Assim, através da Tabela 6, verificou-se que a extinção específica a 232 nm da amostra AO SP ultrapassou o valor permitido pela legislação ($\leq 2,5$) e o valor da amostra AO RS se manteve muito próxima ao limite. Já para a extinção a 270 nm, a amostra AO SP atingiu o limite estabelecido pela IN n° 01 de 2012 do MAPA ($\leq 0,22$), enquanto que a amostra oriunda do Rio Grande do Sul ficou bem próximo.

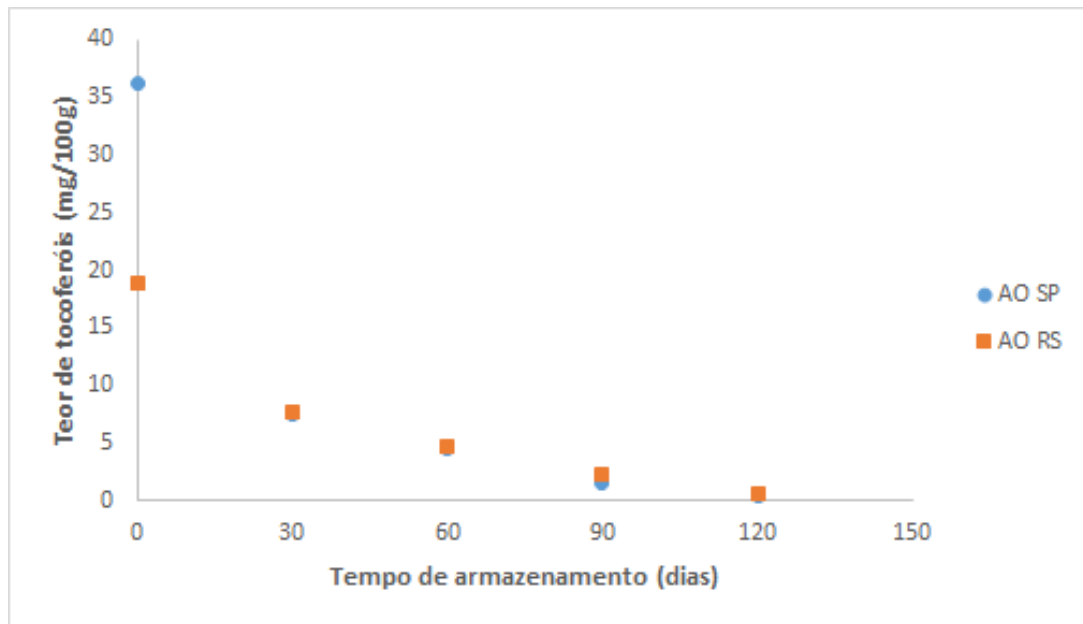
Tabela 6 - Propriedade oxidativa: extinção específica de 60 dias^a.

Propriedade oxidativa	AO RS	AO SP
Extinção específica a 232 nm	2,43 ± 0,02	2,52 ± 0,01
Extinção específica a 270 nm	0,20 ± 0,00	0,22 ± 0,00

^aResultados expressos como média ± desvio-padrão (n=3).

A Figura 3 ilustra a redução na concentração de antioxidantes naturais presentes nas amostras de azeite de oliva. Neste trabalho, considerou-se que o azeite já não continha mais antioxidantes quando o teor de tocoferóis fosse inferior de 1 mg/100 g. Assim, observa-se que no 120° dia as amostras já não apresentam antioxidantes em sua constituição. Este resultado, associado aos fatores mencionados anteriormente, pode explicar a rápida formação de hidroperóxidos nas amostras, já que no 30° dia de armazenamento o teor de tocoferóis reduziu 79% e 59% para as amostras AO SP e AO RS, respectivamente.

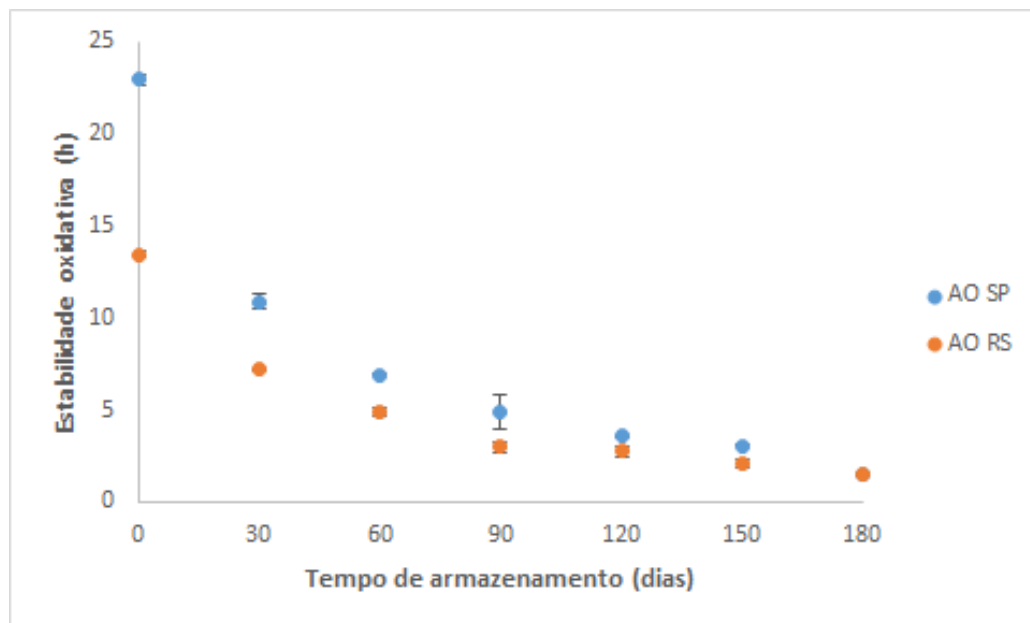
Figura 3 – Teor de tocoferóis totais das amostras de azeite de oliva armazenadas a temperatura ambiente (exposição ao ar e luz)^a.



^aResultados expressos como média \pm desvio-padrão (n=3).

A Figura 4 mostra a uma rápida redução da estabilidade oxidativa das amostras de azeite de oliva durante a estocagem de 180 dias. É possível observar que as amostras AO SP e AO RS apresentaram estabilidade de aproximadamente 5 e 3 h, respectivamente, em 90 dias de estocagem; e que este valor foi de aproximadamente 1h em 180 dias, para ambas as amostras. Vale destacar que, apesar das amostras demonstrarem resistência à oxidação até, aproximadamente os 150 dias de armazenamento, entre o 30° e 60° dias de estocagem, os valores para o índice de peróxidos e extinção específica já haviam ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação. Portanto, pode-se intuir que a estabilidade oxidativa não é um parâmetro adequado para inferir sobre a qualidade oxidativa das amostras de azeite, pois, conforme mencionado anteriormente, ao ultrapassar os limites estabelecidos para extinção específica e, sobretudo, índice de peróxidos, os azeites se encontram em um estado oxidativo onde há maior propensão de clivagem dos hidroperóxidos e, conseqüentemente, da formação dos produtos secundários de oxidação, responsáveis pela percepção do ranço.

Figura 4 – Estabilidade oxidativa das amostras de azeite de oliva armazenadas a temperatura ambiente (exposição ao ar e luz)^a.



^aResultados expressos como média \pm desvio-padrão (n=3).

Paralelamente ao procedimento de estocagem dos azeites com exposição ao ar e a luz, também procedeu-se um estudo de *shelf-life* da amostra AO SP armazenada em sua embalagem fechada. A Tabela 7 demonstra que houve diferenças em todos os parâmetros oxidativos e de qualidade avaliados nos tempos 0 e 180 dias de estocagem ($p < 0,05$), exceto para o índice de peróxidos. Entretanto as variações foram muito inferiores aos valores obtidos para a amostra AO SP estocada com exposição ao ar e luz. Este resultado já era esperado, uma vez que a reação de oxidação é minimizada em decorrência do menor contato com luz e oxigênio.

Tabela 7 - Parâmetros oxidativos e de qualidade da amostra AO SP no experimento do *shelf-life*^a.

Parâmetros	0 dias	180 dias
Índice de peróxido (meq/kg)	7,00 \pm 0,90 ^a	6,00 \pm 0,30 ^a
Extinção específica a 232 nm	1,99 \pm 0,03 ^b	2,14 \pm 0,00 ^a
Extinção específica a 270 nm	0,14 \pm 0,00 ^b	0,27 \pm 0,00 ^a
Estabilidade oxidativa (h, 110°C)	22,9 \pm 0,19 ^a	19,23 \pm 0,13 ^b
Acidez (% ácido oleico)	0,26 \pm 0,03 ^b	0,33 \pm 0,01 ^a

^aResultados expressos como média \pm desvio-padrão (n=3). Linhas com as letras distintas indicam que houveram diferenças significativas entre as amostras nos dias 0 e 180 de acordo com teste t ($p < 0,05$).

5. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste trabalho é possível concluir que os componentes majoritários presentes nas duas amostras de azeite de oliva de origem nacional foram os ácidos graxos oleico e palmítico, enquanto que os esteróis, principalmente o β -sitosterol, se destacou dentre os componentes minoritários. Em relação à deterioração oxidativa, ambas as amostras se mostraram instáveis ao armazenamento realizado durante 6 meses, sob temperatura ambiente e com exposição ar, o que foi evidenciado pela rápida evolução do índice de peróxidos. Assim, estes resultados sugerem que as indústrias nacionais processadoras de azeite de oliva se atentem ao controle de qualidade na obtenção da matéria-prima, pré-processamento e processamento com o intuito de obter um produto de melhor qualidade oxidativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLAS, R. B. *et al.* **Madrid Virgen Extra: Ciencia y Experimentación para la calidad del aceite**. Madrid: IMIDRA, 2011.
- AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). **Official methods and recommended practices of the AOCS**. 6. ed, Urbana: AOCS, 2009.
- ANGEROSA, F.; CAMPESTRE, C.; GIANANTE, L. Analysis and authentication. *In*: BOSKOU, D. **Olive oil: chemistry and technology**. 2. ed. Champaign: AOCS Press, 2006.
- ANUÁRIO BRASILEIRO DAS OLIVEIRAS. **Brazilian Olive Yearbook**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta, 2018. Disponível em: <http://www.editoragazeta.com.br/sitewp/wp-content/uploads/2018/07/OLIVEIRAS_2018_DUPLA.pdf>. Acesso em: 11 Jun. 2020
- ANUÁRIO BRASILEIRO DAS OLIVEIRAS. **Brazilian Olive Yearbook**. Santa Cruz do Sul: Editora Gazeta, 2019. Disponível em: <<http://www.editoragazeta.com.br/sitewp/wp-content/uploads/2019/10/2019OLIVEIRAS-PDF.pdf>>. Acesso em: 11 Jun. 2020
- APARICIO, R.; HARWOOD, J. **Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties**. 2. ed. New York: Springer, 2013.
- APARICIO, R.; HARWOOD J. **Manual del Aceite de Oliva**. Madri: Vicente Ediciones, 2003.
- AUDED-PIMENTEL, S. Olive oil in Brazil: economic and regulatory control aspects. *In*: BOSKOU, D.; CLODOVEO, M. L. **Products from olive tree**. Rijeka: IntechOpen, 2016.
- BALLUS, C. A quantitative study on the phenolic compound, tocoferol and fatty acid contents of monovarietal virgin olive oils produced in the southeast region of Brazil. **Food Research International**, v. 62, p. 74-83, 2014.
- BARONI, N. A. F. **Avaliação do potencial antioxidante *In Vitro* de azeites de oliva identificados como Extra Virgem produzidos no Brasil**. 2015. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, 2015.
- BECKER, D. F. S. **Quantificação de fitosteróis em azeite de oliva (*Olea Europaea*) por cromatografia em fase gasosa**. 2004. 145 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- BOSKOU, D.; BLEKAS, G.; TSIMIDOU, M. Olive Oil Composition. *In*: BOSKOU, D. **Olive Oil: Chemistry and Technology**. 2. ed. Thessaloniki - Greece: AOCS Press, 2006.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Instrução normativa 1 de 30 de janeiro de 2012, Estabelece o Regulamento Técnico do Azeite de Oliva e do Óleo de Bagaço de Oliva na forma da presente Instrução Normativa e os limites de tolerância

constantes dos seus Anexos I, II, III e IV, **Diário Oficial da república Federativa do Brasil**. Brasília, DF. 01 fev, 2012. Disponível em: <<http://sistemasweb.agricultura.gov.br/sislegis/action/detalhaAto.do?method=visualizarAtoPortalMapa&chave=629707739>>. Acesso em: 16 de maio de 2020.

BRILHANTE, N. S. **Perfil de compostos voláteis dos azeites extra virgens produzidos no rio grande do sul e em Minas Gerais a partir de oliveiras da cultivar Koroneiki**. 2019. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

BRUSCATTO, M. H. **Estabilidade química de azeites de oliva (*Olea europaea* L.) produzidos na região Sul do Brasil**. 2015. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

CAPONIO, F. *et al.* Has the use of talc an effect on yield and extra virgin olive oil quality?. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 10, p. 3292-3299, 2016.

CHOE, E.; MIN, D. B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, p. 169-186, 2006.

CONSEIL OLEICOLE INTERNATIONAL (COI). **World olive oils figures**. 2019. Disponível em: <<https://www.internationaloliveoil.org/what-we-do/economic-affairs-promotion-unit/#figures>>. Acesso em: 11 Jun. 2020.

COUTINHO, E. F.; RIBEIRO, F. C.; CAPPELLARO, T. H. **Cultivo de Oliveira (*Olea europaea* L.)**. Pelotas: Embrapa Clima Temperado. Sistema de Produção, 2009.

COVAS, M, I, *et al.* Minor components of olive oil: evidence to date of health benefits in humans. **Nutrition Reviews**, v, 64, p, S20-S30, 2006.

D'IMPERIO, M. *et al.* Statistical analysis on Sicilian olive oils. **Food Chemistry**. v. 102, p. 956-965, 2007.

DI GIOVACCHINO, L. Technological aspects. *In*: APARICIO, R.; HARWOOD, J. **Handbook of olive oil: analysis and properties**. New York: Springer Science; Business Media, 2013. p. 57-98.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DE MINAS GERAIS (EPAMIG). **Safra de azeitonas na Mantiqueira deve ser maior que no último ano**. Belo Horizonte, 24 jan. 2020. Disponível em: <<https://epamig.wordpress.com/2020/01/24/safra-de-azeitonas-na-mantiqueira-deve-ser-maior-que-no-ultimo-ano/>>. Acesso em: 26 Jun. 2020.

FERNANDES, G. D. **Detecção de fraudes sofisticadas em azeite de oliva utilizando metodologias oficiais e marcadores moleculares de DNA**. 2016. 216 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistical analysis system. **Ciência e Agrotecnologia (UFLA)**, v. 35, p. 1039-1042, 2011.

FIRESTONE, D. Olive oil. *In*: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 6. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation: mechanisms, products and biological significance. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 61, p. 1908-1917, 1984.

FRANKEL, E. N. R. Recent advances in lipid oxidation, **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 54, p. 495-511, 1991.

GARCÍA-GONZÁLEZ, D, L.; APARICIO-RUIZ, R.; APARICIO, R. Virgin olive oil-Chemical implications on quality and health. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, p. 602-607, 2008.

GILLINGHAM, L, G.; HARRIS-JANZ, S.; JONES, P. J. H. Dietary monounsaturated fatty acids are protective against metabolic syndrome and cardiovascular disease risk factors. **Lipids**, v. 46, p. 209-228, 2011.

INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL (IOC). N°144. Madrid, dez. 2019. Disponível em: <https://www.internationaloliveoil.org/wpcontent/uploads/2019/12/NEWSLETTER_144_ENGLISH.pdf>. Acesso em: 28 Abr. 2020.

INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL (IOC). **Sensory analysis of olive oil - method for the organoleptic assessment of and technology**. 2ed. Champaign, AOCS PRESS, p. 191- 224. 2006.

INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL (IOC). **Sensory analysis of olive oil - method for the organoleptic assessment of virgin olive oil** COI/T.20/DOC.15/Rev. 8, 2015.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Standard Methods for the Analysis of Oils, Fats and Derivates**. 7. ed, Oxford: Blackwell Scientific, 1992.

KYÇYK, O, *et al.* Sterol composition of virgin olive oil of forty-three olive cultivars from the World Collection Olive Germplasm Bank of Cordoba. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 96, n. 12, p. 4143-4150, 2016.

LIDEFELT, J. **Handbook vegetable oils and fats**. AAK AB: Sweeden, p. 96-97, 2007.

MÁRQUEZ-RUIZ, G.; HOLGADO, F.; VELASCO, J. Mechanisms of oxidation in food lipids. *In*: BARTOSZ, G. **Food oxidants and antioxidants: chemical, biological, and functional properties**. Boca Raton: CRC Press, 2013.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (MAPA). **Comissão publicará normas para a produção nacional do azeite de oliva**. 2017. Disponível

em: <<http://www.agricultura.gov.br/noticias/mapa-vai-publicar-normas-para-a-producao-nacional-do-azeite-de-oliva>>. Acesso em: 20 Abr. 2020.

PERONA, J. S.; BOTHAM, K. M. Olive Oil as a Functional Food: Nutritional and Health Benefits. *In*: APARACIO, R.; HARWOOD, J. **Handbook of Olive Oil: Analysis and Properties**. 2 ed. New York: Springer, 2013. p. 677-714.

PETRAKIS, C. Olive oil extraction. *In*: BOSKOU, D. **Olive oil: chemistry and technology**, 2. ed. Champaign: AOCS Press, 2006.

SHAHIDI, F.; ZHONG, Y. Lipid oxidation and improving the oxidative stability. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 4067-4079, 2010.

STEEL, C. J.; BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. Oxidación de lípidos. *In*: BLOCK, J. M.; BARRERA-ARELLANO, D. **Temas selectos em aceites e grasas**, v. 2, São Paulo: Blucher, 2013.

STOKER H. S. **General, organic, and biological chemistry**. Belmont: Cengage Learning, 2010.

TAMBORRINO, A. *et al.* The malaxation process: influence on olive oil quality and the effect of the control of oxygen concentration in virgin olive oil. *In*: PREEDY, V. R.; WATSON, R. R. **Olives and olive oil in health and disease prevention**. Amsterdã: Academic Press; Elsevier, 2010. p. 77-84.

TORRES, M. M.; MAESTRI, D. M. The effects of genotype and extraction methods on chemical composition of virgin olive oils from Traslasierra Valley (Córdoba, Argentina). **Food Chemistry**, v. 96, p. 507-511, 2006.

TRIPOLI, E, *et al.* The phenolic compounds of olive oil: structure, biological activity and beneficial effects on human health. **Nutrition Research Reviews**, v. 18, p. 98-112, 2005.

TSIMIDOU, M. Olive oil quality. *In*: BOSKOU, D. (org). **Olive oil chemistry virgin olive oil COI/T.20/DOC.15/Rev. 8**, 2015b.

VOSSSEN, P. Growing olives for oil. *In*: APARACIO, R.; HARWOOD, J. **Handbook of olive oil: analysis and properties**. New York: Springer Science; Business Media, 2013. p. 19-57.

UCEDA, M.; JIMÉNEZ A.; BELTRÁN, G. **TRENDS IN OLIVE OIL PRODUCTION: Olive oil extraction and quality**. Jaén - Espanha: Grasas y Aceites, v. 57, 2006. Disponível em: <<http://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/19/19>>. Acesso em: 12 jun. 2020.

WANASUNDARA, P. K. J. P. D.; SHAHIDI, F. Antioxidants: Science, technology, and applications. *In*: SHAHIDI, F. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, 6 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

WEINBRENNER, T. *et al.* Olive oils high in phenolic compounds modulate oxidative/antioxidative status in men. **The Journal of Nutrition**, v. 134, p. 2314-2321, 2004.