



UNICAMP

LAURA COSTA MOREIRA BOTTI

**PROPRIEDADES DE BARREIRA EM SISTEMAS DE
EMBALAGEM PARA AZEITE DE OLIVA**

Campinas
2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Laura Costa Moreira Botti

Propriedades de barreira em sistemas de embalagem para
Azeite de Oliva

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestra em Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO
DEFENDIDA PELA ALUNA LAURA COSTA MOREIRA BOTTI E ORIENTADA
PELA PROF. DR. CARLOS ALBERTO RODRIGUES ANJOS**

Assinatura do Orientador

Campinas
2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Alimentos
Claudia Aparecida Romano de Souza - CRB 8/5816

B659p Botti, Laura Costa Moreira, 1987-
Propriedades de barreira em sistemas de embalagem para azeite de oliva /
Laura Costa Moreira Botti. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Carlos Alberto Rodrigues Anjos.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia de Alimentos.

1. Oxidação. 2. Estabilidade. 3. Vidro. 4. PET. I. Anjos, Carlos Alberto
Rodrigues. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de
Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Barrier properties in packaging systems for olive oil

Palavras-chave em inglês:

Oxidation

Stability

Glass

PET

Área de concentração: Tecnologia de Alimentos

Titulação: Mestra em Tecnologia de Alimentos

Banca examinadora:

Carlos Alberto Rodrigues Anjos [Orientador]

Renato Grimaldi

Ledo Coltro

Data de defesa: 30-05-2014

Programa de Pós-Graduação: Tecnologia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Alberto Rodrigues Anjos
DTA/FEA/UNICAMP
(Orientador, Membro Titular)

Prof. Dr. Renato Grimaldi
DTA/FEA/UNICAMP
(Membro Titular)

Dra. Leda Coltro
CETEA/ITAL
(Membro Titular)

Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
DTA/FEA/UNICAMP
(Membro Suplente)

Prof. Dr. Rodrigo Rodrigues Petrus
FZEA/USP
(Membro Suplente)

RESUMO

Considerada a principal causa de perda da qualidade em óleos e gorduras, a oxidação leva à formação de sabores e odores indesejáveis, perda de funcionalidade e valor nutricional em especial do azeite de oliva (AO). Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de embalagens de vidro (transparente e âmbar) e polietileno tereftalato (PET) aliado à tecnologia de barreira ao oxigênio e à radiação UV, como opção à manutenção da estabilidade do AO. Inicialmente foi feita a caracterização dos materiais, seguida do envase das amostras e estocagem de metade delas em caixas de papelão mantidas na ausência de luz. Ao mesmo tempo, a outra metade foi exposta à iluminação intermitente por períodos de 12h e intensidade luminosa de 1000 lux durante seis meses. Ao longo do tempo foram feitas as seguintes análises: acidez, índice de peróxido, cor $L^*a^*b^*$, cor Lovibond, extinção específica a 232 (K_{232}) e 270nm (K_{270}), clorofila, carotenoides, fenóis totais e α -tocoferol. Durante o período analisado, houve aumento da acidez, índice de peróxido, K_{232} e K_{270} para todas as amostras, sendo as embalagens convencionais transparentes as mais susceptíveis e a condição sob iluminação a mais crítica. Em contrapartida, a cor, o teor de clorofila, carotenoides e fenóis totais foram reduzidos com o tempo e também sofreram influência da luz e do material de embalagem. A degradação do α -tocoferol foi influenciada até o segundo mês pelas condições de estocagem e tipo de material da embalagem. A partir de então, os índices de tocoferol foram reduzidos de forma drástica em todos os sistemas de embalagem e provavelmente não foram detectados pela metodologia. De forma geral, sob o abrigo da luz, tanto a embalagem de PET com barreira ao oxigênio como o vidro foram efetivas nos primeiros meses, mostrando-se como opção para produtos que não necessitem de elevada proteção. Entretanto, a embalagem de vidro âmbar mostrou-se a mais eficiente devido a suas características intrínsecas e ao amplo espectro de proteção para amostras quando expostas à luz. A partir dos resultados, conclui-se que aditivos do tipo estabilizantes de radiação UV não foram efetivos nas condições de estudo, porém o uso de absorvedores de oxigênio aliado a tecnologia de blendas pode ser uma alternativa para a área de embalagens de azeite e óleos. Assim, é essencial que se pense no uso complementar de diferentes tecnologias em prol da manutenção da qualidade e estabilidade dos alimentos.

Palavras chave: oxidação, estabilidade, vidro, PET

ABSTRACT

The oxidation is considered the main cause of quality loss in oils and, consequently, leads to the formation of undesirable flavors and odors, loss of nutritional value and functionality in particular olive oil (OO). This work aimed to evaluate the efficiency of glass containers (clear and amber) and polyethylene terephthalate (PET) combined with the improvement of oxygen barrier technology and UV radiation, as an option to maintain the stability of OO. At first, the materials were characterized, the samples were bottled and then half of them stored in cardboard boxes kept in the dark. At the same time, the other half was exposed to intermittent periods of 12 hours light and light intensity of 1000 lux for six months. Acidity, peroxide value, color $L^* a^* b^*$, color Lovibond, specific extinction at 232 (K₂₃₂) and 270nm (K₂₇₀), chlorophyll, carotenoids, total phenols and α – tocopherol were analyzed over time. During the reporting period, there was an increase in acidity, peroxide value, K₂₃₂ and K₂₇₀ for all samples, with the conventional transparent packaging being the most susceptible and the illumination condition, the most critical. In contrast, the color, chlorophyll content, carotenoids and total phenolics were reduced with time and were also affected by light and the packaging material. The degradation of α -tocopherol was influenced by storage conditions and type of packaging material until the second month. Thereafter, the tocopherol levels were reduced drastically in all packaging systems and probably were not detected by the methodology. In general, in the dark, both the PET packaging with oxygen barrier such as glass were effective in the first months, showing as an option for products that do not require high protection. However, the amber glass packaging due to their inherent and broad-spectrum protection from light features proved to be the most efficient when exposed to light. The results evaluation of this research showed that the stabilizing additive type of UV radiation were not effective under the conditions of study, but the use of oxygen absorbers combined with blends technology can be an alternative to the oil packaging. Thus, it is essential to think about the complementary use of different technologies for the maintenance of the quality and stability of food.

Keywords: oxidation, stability, glass, PET

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
SUMÁRIO	XI
AGRADECIMENTOS.....	XV
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	XIX
LISTA DE TABELAS.....	XXI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 AZEITE DE OLIVA.....	3
2.2 RANCIDEZ: HIDROLÍTICA E OXIDATIVA	5
2.3 AGENTES EXTERNOS: OXIGÊNIO, TEMPERATURA E LUZ	7
2.4 SISTEMAS DE BARREIRA	9
2.5 EMBALAGENS PARA AZEITE	16
3. MATERIAL E MÉTODOS	19
3.1 EMBALAGENS.....	19
3.1.1 Embalagens de polietileno tereftalato (PET).....	19
3.1.2 Embalagens de vidro	20
3.2 MATÉRIA PRIMA.....	21
3.3 CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM	21
3.4 MÉTODOS	22
3.4.1 Caracterização das embalagens.....	23
3.4.1.1 Peso e capacidade volumétrica	23
3.4.1.2 Espessura	23
3.4.1.3 Transmitância.....	23
3.4.1.4 Taxa de permeabilidade ao oxigênio.....	23
3.4.1.5 Taxa de permeabilidade ao vapor de água	23
3.4.1.6 Concentração de oxigênio no espaço livre.....	23
3.4.2 Análises físico-químicas do azeite de oliva.....	24
3.4.2.1 Composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa.....	24
3.4.2.2 Ácidos Graxos Livres.....	24
3.4.2.3 Índice de peróxido.....	24
3.4.2.4 Índice de saponificação	24

3.4.2.5	Índice de iodo.....	25
3.4.2.6	Análise instrumental de cor	25
3.4.2.7	Cor Lovibond	25
3.4.2.8	Coeficiente de Extinção Específica	25
3.4.2.9	Estabilidade Oxidativa	25
3.4.2.10	Matéria insaponificável.....	25
3.4.2.11	Análise de clorofila total.....	25
3.4.2.12	Análise de carotenoides	26
3.4.2.13	Análise colorimétrica de fenóis totais	26
3.4.2.14	Análise de tocoferóis totais.....	26
3.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	26
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	27
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1	CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS.....	28
5.2	ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS DO AZEITE DE OLIVA	32
5.2.1	<i>Caraterização inicial da amostra de azeite de oliva</i>	<i>32</i>
5.2.2	<i>Composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa</i>	<i>34</i>
5.2.3	<i>Ácidos Graxos Livres (AGL)</i>	<i>34</i>
5.2.4	<i>Índice de peróxido</i>	<i>37</i>
5.2.5	<i>Análise instrumental de cor.....</i>	<i>41</i>
5.2.6	<i>Cor Lovibond.....</i>	<i>44</i>
	46
5.2.7	<i>Coeficiente de Extinção Específica.....</i>	<i>48</i>
5.2.8	<i>Análise de clorofila total por espectrofotometria de absorção</i>	<i>52</i>
5.2.9	<i>Análise de carotenoides por espectrofotometria de absorção.....</i>	<i>54</i>
5.2.10	<i>Análise colorimétrica de fenóis totais por espectrofotometria de absorção.....</i>	<i>58</i>
5.2.11	<i>Análise de tocoferóis totais por cromatografia líquida de alta eficiência.....</i>	<i>60</i>
6.	CONCLUSÕES	64
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

Dedico aos meus queridos pais
MARIA LUIZA e JOSÉ ROBERTO.

Agradecimentos

Durante os últimos anos houveram momentos de muita dedicação, disciplina e vontade de fazer diferente, fazer o melhor. Ao mesmo tempo o desânimo e o cansaço se mesclaram com conselhos, momentos de superação, amizades e palavras de motivação. Assim, agradeço:

A Deus

A meus pais e irmãos pela oportunidade, apoio e incentivo em todos os momentos

Ao meu orientador professor Carlos Anjos pela amizade, troca de experiências e motivação quando o assunto é embalagem

Aos membros da banca pelas sugestões e disponibilidade

Aos companheiros de trabalho da FEA

À equipe do Laboratório de Embalagens, Laboratório de Óleos e Gorduras e Laboratório de Frutas, Laboratório de Instrumentação

Aos amigos que conheci em Campinas, Viçosa, Juiz de Fora, amigos e gestoras do Sebrae-Campinas, amigos de república e a todos aqueles que mesmo de longe acompanham e tornam mais agradável e prazerosa minha caminhada

Enfim, a todos que direta ou indiretamente tornaram esse trabalho possível.

“No que diz respeito ao empenho, ao compromisso,
ao esforço, à dedicação, não existe meio termo.
Ou você faz bem feito ou não faz.”
Ayrton Senna

“A mente que se abre a uma nova ideia
jamais voltará ao seu tamanho original.”
Albert Einstein

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. MECANISMO GERAL DA OXIDAÇÃO LIPÍDICA.....	7
FIGURA 2. ESTRUTURA QUÍMICA DE ESTABILIZANTES DE RADIAÇÃO UV DO TIPO BENZOTRIAZÓIS	13
FIGURA 3. ESTRUTURA QUÍMICA DE ESTABILIZANTES DE RADIAÇÃO UV DO TIPO HIDROXI- BENZOFENONAS.	13
FIGURA 4. MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO DOS BENZOTRIAZÓIS DO TIPO UVA	14
FIGURA 5. ESTRUTURA QUÍMICA DE ESTABILIZANTES DE RADIAÇÃO UV DO TIPO HALS.....	14
FIGURA 6 EMBALAGENS DE PET UTILIZADAS NO EXPERIMENTO, DA ESQUERDA PARA A DIREITA: P2, P1, P3.....	20
FIGURA 7 EMBALAGENS DE VIDRO UTILIZADAS NO EXPERIMENTO, DA ESQUERDA PARA A DIREITA: V2, V1.....	20
FIGURA 8- CONDIÇÃO DE ESTOCAGEM EM AMBIENTE ESCURO.	22
FIGURA 9- CONDIÇÃO DE ESTOCAGEM EM CÂMARA ILUMINADA.....	22
FIGURA 10- TRANSMITÂNCIA DAS EMBALAGENS DE PET E VIDRO	32
FIGURA 11 COMPORTAMENTO DE AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM EM RELAÇÃO À ACIDEZ, QUANDO ACONDICIONADAS NO ESCURO EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.....	37
FIGURA 12 COMPORTAMENTO DE AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM EM RELAÇÃO À ACIDEZ, QUANDO EXPOSTAS À ILUMINAÇÃO EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.....	37
FIGURA 13 COMPORTAMENTO DE AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM EM RELAÇÃO AO ÍNDICE DE PERÓXIDO, QUANDO ACONDICIONADAS NO ESCURO EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.	39
FIGURA 14 COMPORTAMENTO DE AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM EM RELAÇÃO AO ÍNDICE DE PERÓXIDO, QUANDO EXPOSTAS À ILUMINAÇÃO EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.	39
FIGURA 15 ANÁLISE VISUAL DA EVOLUÇÃO DA COR EM AZEITE DE OLIVA A CADA DOIS MESES PARA EMBALAGENS P1. DE CIMA PARA BAIXO: TEMPO ZERO, TEMPO DOIS: CLARO (IMAGEM À ESQUERDA) E ESCURO (IMAGEM À DIREITA), TEMPO QUATRO: CLARO E ESCURO, TEMPO SEIS: CLARO E ESCURO.	46

<p>FIGURA 16 ANÁLISE VISUAL DA EVOLUÇÃO DA COR EM AZEITE DE OLIVA A CADA DOIS MESES PARA EMBALAGENS P2. DE CIMA PARA BAIXO: TEMPO ZERO, TEMPO DOIS: CLARO (IMAGEM À ESQUERDA) E ESCURO (IMAGEM À DIREITA), TEMPO QUATRO: CLARO E ESCURO, TEMPO SEIS: CLARO E ESCURO.</p>	46
<p>FIGURA 17 ANÁLISE VISUAL DA EVOLUÇÃO DA COR EM AZEITE DE OLIVA A CADA DOIS MESES PARA EMBALAGENS P3. DE CIMA PARA BAIXO: TEMPO ZERO, TEMPO DOIS: CLARO (IMAGEM À ESQUERDA) E ESCURO (IMAGEM À DIREITA), TEMPO QUATRO: CLARO E ESCURO, TEMPO SEIS: CLARO E ESCURO</p>	47
<p>FIGURA 18 ANÁLISE VISUAL DA EVOLUÇÃO DA COR EM AZEITE DE OLIVA A CADA DOIS MESES PARA EMBALAGENS V1. DE CIMA PARA BAIXO: TEMPO ZERO, TEMPO DOIS: CLARO (IMAGEM À ESQUERDA) E ESCURO (IMAGEM À DIREITA), TEMPO QUATRO: CLARO E ESCURO, TEMPO SEIS: CLARO E ESCURO</p>	47
<p>FIGURA 19 COMPORTAMENTO DE AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM EM RELAÇÃO AO TEOR DE CLOROFILA, QUANDO ACONDICIONADAS NO ESCURO EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.</p>	54
<p>FIGURA 20 COMPORTAMENTO DE AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM EM RELAÇÃO AO TEOR DE CLOROFILA, QUANDO EXPOSTAS À ILUMINAÇÃO EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.</p>	54
<p>FIGURA 21 COMPORTAMENTO DE AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM EM RELAÇÃO AO TEOR DE CAROTENOIDES, QUANDO ACONDICIONADAS NO ESCURO EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.</p>	57
<p>FIGURA 22 COMPORTAMENTO DE AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM EM RELAÇÃO AO TEOR DE CAROTENOIDES, QUANDO EXPOSTAS À ILUMINAÇÃO EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.</p>	57
<p>FIGURA 23 COMPORTAMENTO DE AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM EM RELAÇÃO AO TEOR A-TOCOFEROL, QUANDO ACONDICIONADAS NO ESCURO EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.</p>	63
<p>FIGURA 24 COMPORTAMENTO DE AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM EM RELAÇÃO AO TEOR DE A-TOCOFEROL, QUANDO EXPOSTAS À ILUMINAÇÃO EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.</p>	63

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS DE PET.....	30
TABELA 2- CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS DE VIDRO	31
TABELA 3 CARACTERIZAÇÃO INICIAL DO AZEITE DE OLIVA E VALORES DE REFERÊNCIA USADOS NA PESQUISA.	33
TABELA 4 ÁCIDOS GRAXOS LIVRES (%AC OLÉICO) EM AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ACONDICIONADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.....	36
TABELA 5 ÍNDICE DE PERÓXIDO (MEQ O ₂ /KG) EM AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ACONDICIONADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.	40
TABELA 6 ANÁLISE DE COR L*A*B* EM AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ACONDICIONADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.	43
TABELA 7 COR LOVIBOND EM AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ACONDICIONADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.....	45
TABELA 8 COEFICIENTE DE EXTINÇÃO ESPECÍFICA A 232NM EM AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ACONDICIONADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.	49
TABELA 9 COEFICIENTE DE EXTINÇÃO ESPECÍFICA A 270NM EM AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ACONDICIONADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.	51
TABELA 10 TEOR DE CLOROFILA (MG FEOFITINA A/KG) EM AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ACONDICIONADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM.....	53
TABELA 11 TEOR DE CAROTENOIDES (MG/KG) EM AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ACONDICIONADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM	56
TABELA 12 TEOR DE FENÓIS TOTAIS (MG AC GALICO/KG) EM AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ACONDICIONADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM	59
TABELA 13 TEOR DE A-TOCOFEROL (MG/KG) EM AMOSTRAS DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ACONDICIONADAS EM DIFERENTES SISTEMAS DE EMBALAGEM	62

1. Introdução

O uso do azeite de oliva é milenar, entretanto foi nas últimas décadas que o consumo mundial tem se apresentado sólido, com taxas de crescimento de 6% ao ano (ASOLIVA, 2013). Atribui-se a isto, a conscientização da população em relação a hábitos saudáveis e qualidade de vida. Fatores esses que tem influência direta na alimentação e busca por alimentos leves, nutritivos e funcionais. E ainda, ao reconhecimento pela Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura (UNESCO) da dieta Mediterrânea como Patrimônio Imaterial da Humanidade. Soma-se a adoção por muitos da referida dieta como um modelo de alimentação saudável e balanceada indicada para prevenção de doenças cardíacas e câncer (PEIXOTO *et al.*, 1998; OLIVA, 2013). Entre os principais responsáveis por estes efeitos estariam o elevado teor de ácidos graxos monoinsaturados e a presença de compostos antioxidantes que atuam de forma a acelerar a oxidação das moléculas de HDL e reduzir a oxidação do LDL. (MURKOVIC *et al.*, 2004; CARRASCO-PANCORBO *et al.*, 2005).

As etapas de acondicionamento e estocagem são essenciais para a conservação dos diversos tipos de produtos e alimentos. São muitos os fatores que impactam na qualidade do azeite de oliva, das condições de clima e cultivo das oliveiras aos métodos usados para extração do azeite. Assim, a determinação de parâmetros adequados para o armazenamento podem ser um diferencial. O sistema de embalagem pode potencializar ou retardar as interações entre o azeite e o ambiente. Deve também atender às necessidades dos consumidores e evitar a deterioração do produto, protegendo-o de contaminações biológicas e reações químicas indesejáveis. Em se tratando de embalagens para azeite, óleos e gorduras, uma das características mais importantes é a propriedade de barreira contra agentes pró oxidantes tais como luz, temperatura elevada e disponibilidade de oxigênio que provocam a oxidação e a produção de odores indesejáveis no produto final (FARIA, 2004; SACCHI *et al.*, 2008). Quando o azeite de oliva é exposto à luz ocorrem as reações de foto-oxidação na presença dos fotossensores e radicais livres que desencadeiam a reação, enquanto que na ausência de luz ocorre a auto-oxidação. As duas reações geram como produto primário

hidroperóxidos, compostos sem cor, sabor e odor. Porém, são muito instáveis e que se decompõem rapidamente em compostos aromáticos e alteram as características sensoriais e nutricionais do azeite de oliva (ARAÚJO, 2008).

Atualmente o azeite de oliva é comumente encontrado em embalagens de vidro. Uma pequena parcela ainda permanece em latas e outra parte, que vem crescendo, é acondicionada em garrafas de polietileno tereftalato (PET). Em alguns países europeus e recentemente no Brasil, também pode-se encontrar as embalagens cartonadas e as do tipo *bag-in-box* (PISCOPO; POIANA, 2012). Há predomínio de embalagens de vidro transparente de 500 e 250 mL com tampa rosqueável de metal e lacre. Cada marca utiliza ainda algum tipo de dosador para facilitar o uso do produto. Há variações na coloração do vidro, atualmente as prateleiras foram tomadas por versões especiais de azeite de oliva virgem e extra virgem acondicionados em garrafas de vidro de coloração escura. Encontram-se disponíveis também as embalagens plásticas de PET transparente e âmbar: prática, inquebrável e de fácil manuseio, segundo o fabricante. Além de uma quantidade limitada de latas de folha de flandres de 250 e 500 mL das marcas mais tradicionais.

Assim, deve-se reduzir o contato do azeite de oliva (AO) com o oxigênio e aumentar a barreira da embalagem à luz e ao vapor de água. Diante dessa situação, fica claro a importância de se avaliar a estabilidade do AO em diferentes sistemas de embalagem, uma vez que os requisitos de proteção estão bem definidos.

Dessa maneira, o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de embalagens de vidro (transparente e âmbar) e polietileno tereftalato (PET) aliado à tecnologia de melhoria de barreira ao oxigênio e à radiação UV como opção à manutenção da estabilidade do AO frente aos materiais de embalagens tradicionais.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Azeite de Oliva

O fruto da oliveira é classificado como uma drupa, sendo que o mesocarpo responde por 70-90% do peso total, o endocarpo por 9-27% e a semente por 2-3%. O mesocarpo contém cerca de 30% de óleo, e a semente é constituída por 27% de óleo, sendo que o óleo proveniente do mesocarpo corresponde por mais de 95% do óleo total extraído do fruto (CONDE *et al.*, 2008). A diferença entre azeite e óleo está no modo de extração a partir de frutos ou sementes. O azeite é extraído do fruto por prensagem resultando no azeite de oliva virgem ou azeite de oliva extra virgem. Posteriormente à prensagem, pode-se adicionar a etapa de refino, resultando no azeite de oliva refinado ou azeite de oliva. Já o óleo é extraído da semente por meio da prensagem e normalmente, é submetido ao refino a fim de se aumentar a produtividade e também a estabilidade do produto final (CARDOSO, 2006). Desta forma, não é difícil entender porque o azeite de oliva virgem e extra virgem, apesar da maior instabilidade, são mais valorizados que os óleos vegetais. Uma vez que, durante o seu processamento, consegue-se reter os compostos minoritários originalmente presentes no fruto da oliveira, o que não acontece com outros óleos, onde estes compostos geralmente são removidos (CARRASCO-PANCORBO *et al.*, 2004; CARRASCO-PANCORBO *et al.*, 2005).

A legislação brasileira para Azeite de Oliva e Óleo de Bagaço de Oliva segue as diretrizes do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento contidos na Instrução Normativa (IN) nº1 de 30 de Janeiro de 2012. O objetivo do Regulamento Técnico do Azeite de Oliva e do Óleo de Bagaço de Oliva foi definir o padrão oficial de classificação destes produtos, considerando os requisitos de identidade e qualidade, amostragem, modo de apresentação e rotulagem (BRASIL, 2012).

Assim, de acordo com a matéria-prima, o processo de obtenção e os procedimentos tecnológicos, o azeite de oliva pode ser classificado como:

- Azeite de oliva virgem: é o produto obtido 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, desde que respeitando os valores dos parâmetros de qualidade.

- Azeite de oliva refinado: é o produto proveniente de azeite de oliva virgem submetido a técnicas de refino que não provoquem alteração na estrutura glicérica inicial.
- Azeite de oliva: é o produto constituído pela mistura de azeite de oliva refinado com azeite de oliva virgem ou extra virgem.

Fica estabelecido ainda que o azeite de oliva virgem deve ser classificado em: azeite de oliva extra virgem, azeite de oliva virgem, azeite de oliva lampante, de acordo com os parâmetros de qualidade pré-estabelecidos na IN nº1 de 2012.

Segundo dados do *International Olive Council* (IOC) (2013) é esperado para o período de 2013/2014 um aumento de 14% na produção mundial de azeite de oliva que deve atingir então o patamar de 3,2 milhões de toneladas, sendo a Espanha o país líder na produção tanto das azeitonas quanto do azeite de oliva. O mercado no Brasil apresenta vendas de aproximadamente 32.000 toneladas e está posicionado entre os 10 maiores consumidores do mundo (OLIVA, 2013). As crescentes taxas de consumo de azeite no Brasil indicam que cada vez mais, o brasileiro vem conhecendo e apreciando as características únicas desse tipo de produto. Diversos são os tipos de azeites encontrados no mercado e sabe-se que há um grande potencial de crescimento, uma vez que dados do CONAB (2010) indicam o baixo consumo per capita do mercado brasileiro (0,2 kg/habitante/ano), enquanto na Grécia e outros países europeus como Espanha e Itália, o consumo é de 23 e 12 kg/habitante/ano, respectivamente. Em relação ao tipo de azeite de oliva consumido, a participação de mercado do azeite extra virgem representa 37% do consumo no Brasil (OLIVA, 2013).

A composição química do azeite de oliva consiste basicamente em triacilgliceróis que representam 98% do peso total. A sua principal característica é a predominância de ácido oleico (18:1, n-9), que varia entre 55 e 83% do total de

ácidos graxos (SERVILI *et al.*, 2009). Este elevado nível garante menor susceptibilidade à oxidação, quando comparado a outros óleos (OWEN *et al.*, 2000).

O consumo do azeite de oliva virgem tem sido relacionado com a proteção contra algumas doenças crônicas e degenerativas, tumores e por ter ação antienvhecimento (SERVILI *et al.*, 2004). Assim, o azeite de oliva virgem vem sendo considerado um alimento funcional, pois além do elevado nível de ácidos graxos monoinsaturados, também possui outros componentes minoritários com funções biológicas. Os compostos fenólicos colaboram para reduzir o risco de doenças do coração e diminuir a pressão sanguínea, além de proteger contra a formação de placas nas artérias (COVAS, 2007; CONDE *et al.*, 2008; CICERALE *et al.*, 2009). O α -tocoferol (vitamina E), carotenoides e compostos fenólicos contribuem para a reserva de antioxidantes no organismo humano, enquanto os esteróis sequestram os ácidos biliares e reduzem os níveis do colesterol (ASOLIVA, 2013).

2.2 Rancidez: hidrolítica e oxidativa

Os compostos presentes no azeite de oliva estão sujeitos a alterações oxidativas durante a estocagem, provocando mudanças significativas no valor nutricional do produto final, bem como em suas características sensoriais. A oxidação é a principal causa de deterioração da qualidade de óleos vegetais durante o armazenamento (FRANKEL 1998; GUILLENH, 2005). Além de ser uma das mais importantes causas da perda de qualidade dos alimentos, devido à formação de sabores e odores indesejáveis, esta pode também estar relacionada à formação de substâncias potencialmente tóxicas (SKIBSTED, 2000; FRANKEL, 2005). O termo oxidação de lipídios refere-se a uma série de reações químicas extremamente complexas envolvendo ácidos graxos insaturados e oxigênio. Durante a oxidação de lipídios, diversas reações ocorrem simultaneamente, levando a formação de compostos primários (hidroperóxidos) e compostos secundários, dentre eles aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos (FRANKEL, 1998; GUILLENH, 2005; ARAÚJO, 2008). As duas alterações químicas mais importantes que ocorrem em óleos e gorduras são: rancidez hidrolítica (lipólise) e a rancidez oxidativa (oxidação).

A lipólise é a hidrólise das ligações ésteres por certas enzimas (lipases) ou pela combinação do calor e da umidade, que tem como resultado a liberação de ácidos graxos e glicerol, podendo ser desejável (queijos) ou não (óleos e gorduras). Normalmente, este processo é indesejável devido a formação de odores ruins. Durante a extração do azeite de oliva, deve-se considerar também a ação das enzimas peroxidases e lipoxigenases que geram peróxidos e hidroperóxidos com duplas ligações conjugadas os quais podem se envolver em diferentes reações de degradação.

O mecanismo de fotoxidação se inicia com a absorção de radiação luminosa pelo fotossensor (mioglobina, clorofila, riboflavina) que então transfere a energia para a molécula de oxigênio triplete e a transforma em seu estado instável (singlete). Dessa maneira, o oxigênio singlete encontra-se pronto para reagir com as moléculas de ácido graxo com dupla ligação formando hidroperóxidos e posteriormente, aldeídos, álcoois e outros compostos de degradação. A fotoxidação independe da concentração de oxigênio e da ação de antioxidantes. A energia de ativação desta reação é muito alta; assim a participação dos fotossensores é essencial na formação do primeiro hidroperóxido (ARAÚJO, 2008).

As reações de auto-oxidação envolvem baixa energia de ativação porém são reações bastante complexas e abrangem um grande número de reações inter-relacionadas. Como pode ser observado na Figura 1, o mecanismo geral da auto-oxidação ocorre em três etapas (FARMER *et al.*, XX).

Iniciação: na presença de luz e calor ocorre a retirada do hidrogênio da molécula do ácido graxo e formação de radicais livres.

Propagação: os radicais livres formados na etapa anterior reagem com o oxigênio, originando novos radicais, peróxidos e hidroperóxidos e assim, promovem a propagação da reação.

Término: ocorre devido à combinação de dois radicais livres dando origem a produtos estáveis (ARAÚJO, 2008).

Estudos de Di Giovacchino e colaboradores (1994) mostram que nas reações de auto-oxidação existe uma correlação direta entre a estabilidade e o conteúdo de compostos fenólicos polares no azeite de oliva virgem. Na presença de luz, os carotenoides tem função protetora importante. Sequestram a moléculas de oxigênio singlete, retardando todo o mecanismo da reação de produção de hidroperóxidos (FAKOURELIS *et al.*, 1987). Apesar da conhecida ação pró oxidante da clorofila, há relatos de que alguns fatores (substrato, condições do meio, incidência de luz) podem interferir no seu modo de ação e potencializar sua atividade antioxidante (ENDO *et al.*, 1985). Deve-se destacar também a ação antioxidante do esqualeno que varia em relação a sua concentração no azeite de oliva (PSOMIADOU; TSIMIDOU, 1999).

Desta forma é de fundamental importância controlar as condições de armazenamento do produto a fim de se retardar as reações indesejáveis e, dessa maneira, preservar a qualidade do azeite de oliva.

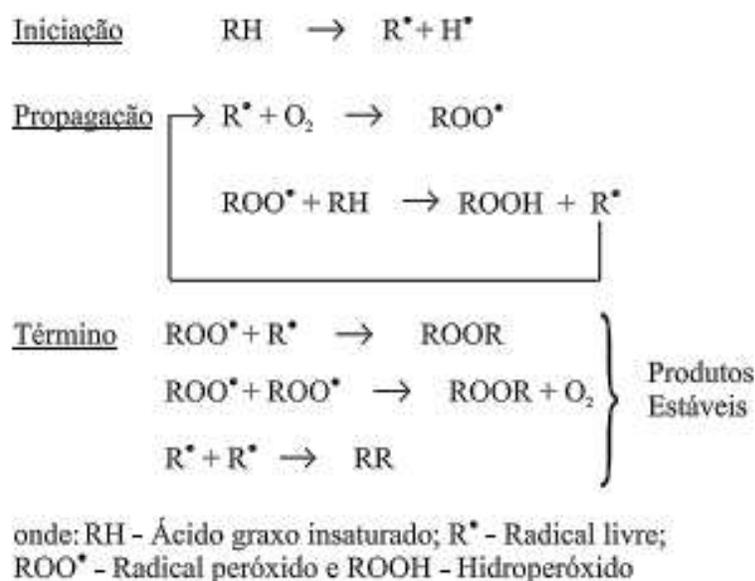


Figura 1. Mecanismo geral da oxidação lipídica

2.3 Agentes externos: oxigênio, temperatura e luz

As reações de oxidação são influenciadas por diversos fatores, dentre eles: calor, luz, oxigênio, reações de ionização, metais (cobre, ferro), umidade e enzimas.

O oxigênio é um dos principais fatores deterioradores de óleos e gorduras, quando em contato com o ar, o azeite de oliva sofre alterações de cor, sabor, odor e perda de vitaminas (PISCOPO; POIANA, 2012). Em ambientes com abundância de oxigênio, as reações de oxidação independem da concentração entretanto, quando a concentração é limitada a velocidade da reação é proporcional a esta (ARAÚJO, 2008). Segundo Piscopo; Poiana (2012) e Psomiadou; Tsimidou (2002) alterações no teor de compostos antioxidantes como compostos fenólicos polares, α tocoferol, β carotenos, clorofilas e esqualeno durante reações de auto-oxidação estão relacionadas à disponibilidade de oxigênio. Portanto, a adoção de práticas, durante o processamento, que visem preservar a qualidade do produto final devem ser incentivadas. Como exemplo, tem-se a filtração sob atmosfera controlada na presença de nitrogênio (PISCOPO; POIANA, 2012).

A maioria das reações são aceleradas devido à elevação da temperatura, em processos como a pasteurização e a esterilização tem-se como consequência o aumento da velocidade da oxidação. Já a redução da temperatura, por exemplo nos processos de refrigeração e congelamento, tem a função de reduzir a atividade enzimática e as taxas respiratórias, entretanto facilita a solubilidade do oxigênio em fase aquosa fornecendo condições para que as reações de deterioração ocorram, mesmo que de forma mais lenta. Sob elevada temperatura, como as utilizadas em frituras, tanto os ácidos graxos saturados como os insaturados são susceptíveis a oxidação. Sabe-se ainda que os primeiros são estáveis às temperaturas utilizadas para o enlatamento. Em contrapartida, os ácidos graxos insaturados são altamente susceptíveis à reação, na presença de oxigênio e elevada temperatura, condição que favorece a deterioração do produto com formação de compostos voláteis, com sabor e odor indesejáveis para óleos e gorduras. Diversos estudos têm demonstrado o efeito negativo da temperatura na estabilidade e qualidade do azeite de oliva (GAMBACORTA *et al.*, 2004; KANAVOURAS; COUTELIERIS, 2006; PRISTOURI, 2010)

Segundo Silva (2010) e Stefanoudaki (2010), em se tratando de degradação e perda de estabilidade de azeite de oliva, a luz é um dos principais fatores que deve ser considerado. A luz (fontes diretas e difusas) é capaz de iniciar reações

químicas e bioquímicas na presença de oxigênio e, conseqüentemente, provoca a oxidação de lipídios e outros compostos. Pigmentos e vitaminas são fotossensores, compostos que catalisam reações de formação de radicais livres quando expostos à luz e desempenham papel importante na degradação do azeite de oliva (PISCOPO; POIANA, 2012). O impacto negativo do armazenamento sob luz nos índices de qualidade e algumas alternativas para este fato vêm sendo estudadas ao longo dos anos (KIRITSAKIS, 1984; SKIBSTED, 2000; MORTENSEN *et al.*, 2002; MOLLER *et al.*, 2003; SILVA, 2010; STEFANOUDAKI, 2010).

2.4 Sistemas de barreira

A capacidade do material de resistir à absorção, permeação ou a luz é conhecida como propriedade de barreira (SARANTÓPOULOS *et al.*, 2002). Grande parte dos alimentos necessita de proteção que não são suficientemente fornecidas apenas por uma simples camada ou por um único tipo de material. Uma alternativa é o uso dos materiais multicamadas que comportam como membranas em série e tem sido amplamente utilizados nas inovações da indústria. Através da laminação ou coextrusão é possível a adição de uma fina camada de material de alta barreira em materiais poliolefinicos, por exemplo (ROBERTSON, 2006). Outra alternativa é o uso de blendas, definidas como mistura física de dois ou mais polímeros. Existem blendas com variadas aplicações no mercado, desde elastômeros até plásticos de engenharia (CANEVAROLO, 2002). A finalidade do uso dessas tecnologias é a obtenção de materiais com características diferenciadas como barreira ao oxigênio, barreira ao vapor de água e resistência mecânica, dentre outras, de acordo com a necessidade de aplicação e assim, manter a estabilidade e qualidade desejada do alimento (PETTERSEN *et al.*, 2004).

Outra alternativa é a incorporação de aditivos às embalagens, como a adição de uma camada de revestimento interno ou externo ou, ainda, a incorporação direta de aditivos na matriz do material, a fim de se aprimorar a proteção da embalagem em relação a algum fator indesejável (VERMEIREN *et al.*, 1999; CECCHI *et al.*, 2009).

Para reduzir a permeabilidade do oxigênio atmosférico e consequentes problemas, deve-se usar tecnologias de barreira aos gases. O uso de sequestradores de oxigênio, aplicação de revestimentos, assim como de novas blendas para filmes tendem a reduzir a permeabilidade do oxigênio, prolongando a estabilidade dos alimentos devido à redução das reações de oxidação (LANGE; WYSER, 2003; ZERDIN *et al.*, 2003; BAIANO *et al.*, 2004).

A redução da disponibilidade de oxigênio em embalagens envolve os níveis residuais do gás no momento do fechamento, assim como o oxigênio incorporado no produto e sua permeabilidade durante o armazenamento. O transporte de oxigênio através de uma embalagem é calculado a partir da taxa de transmissão ao oxigênio, podendo ser utilizada como orientação, a norma ASTM F1307-02 de 2007. Essa taxa é relativa ao ambiente, temperatura de armazenamento, espessura do material e umidade (BROWN, 1992; ROBERTSON, 1993). A principal característica dos sequestradores de oxigênio se baseia na capacidade de remoção do teor residual. Algumas classes, quando incorporadas ao polímero, podem também resultar no aumento da barreira à permeação de oxigênio atmosférico (RISCH, 2009). Esses sequestradores são moléculas que podem ser facilmente incorporadas ao material da embalagem sem alterar suas propriedades (MALOBA *et al.*, 2006). Compostos como óxidos de ferro e alguns sais de sódio são usados em reações para absorver o oxigênio residual comumente usados na forma de sachês. Outro composto, utilizado como aditivo incorporado em polímeros, é o óxido de cobalto. Essa tecnologia baseia-se em reações de oxido-redução, ou ainda na ativação de polímeros fotossensíveis, enzimas, entre outros (FLOROS *et al.*, 1997; LABUZA; BREENE, 1989; VERMEIREN *et al.*, 1999).

Vários estudos na área de frutas e hortaliças tem avaliado a viabilidade e preservação das características do produto, quando acondicionados em sistemas de embalagens com esta tecnologia. Segundo Charles e colaboradores (2008), embalagens com absorvedores de oxigênio retardaram o amadurecimento e escurecimento de endívias além de manter a qualidade. Outros estudos mostram que este tipo de sistema de embalagem melhora a firmeza de pêssegos (BOLIN;

HUXSOLL, 1989), minimiza as alterações de cor de uva passa (TARR; CLINGELEFFER, 2005) e o efeito combinado de sequestradores de oxigênio e de gás carbônico mantém a qualidade de morangos frescos, apresentando-se como uma tecnologia viável e com resultados satisfatórios durante a distribuição e período de armazenamento (SECKIN *et al.*, 2011).

Algumas pesquisas em outras áreas também apresentaram dados positivos sobre o uso de sequestradores de oxigênio. Para acondicionamento de peixe houve redução da oxidação lipídica e manutenção dos atributos sensoriais, principalmente na aparência (GONÇALVES *et al.*, 2004). Em relação a amêndoas como nozes e avelã o uso de sistemas de embalagem com sequestrador de oxigênio garantiu ótimas condições de armazenamento, reduzindo significativamente o índice de hexanal, indicativo da oxidação lipídica, principal parâmetro de qualidade (JENSEN *et al.*, 2003; PASTORELLI *et al.*, 2007).

Em relação ao acondicionamento de azeite, estudos de Gambacorta e colaboradores (2004) sugerem o uso de embalagens de PET com alta barreira ao oxigênio como alternativa as embalagens tradicionais de vidro e PET convencional para azeite de oliva, uma vez que estas conseguiram reduzir as reações oxidativas, principais responsáveis pela perda de qualidade do produto, o que não foi observado quando pequenas concentrações de sequestrador de oxigênio (1 e 3%) foram avaliadas. Além disso, com base nos recentes estudos de Cecchi e colaboradores (2010), constatou-se que o uso de sequestradores de oxigênio é uma excelente maneira de se manter as características originais do azeite de oliva extra virgem. O autor, ao final do estudo, sugere o uso de embalagens com barreira à luz e ao oxigênio como a mais indicada para este tipo de produto e, ainda, recomenda que mais estudos sejam realizados com materiais alternativos ao vidro para acondicionamento de azeite de oliva extra virgem.

Deve-se considerar ainda, a crescente demanda por embalagens plásticas transparentes, que permitam melhor visibilidade do produto a ser adquirido (LANGE; WYSER, 2003), entretanto a transmissão de luz pode afetar a qualidade do produto durante seu armazenamento. Estudos de Mortense (2002), Moller (2003) e Parra

(2012) concluíram que a exposição à radiação fluorescente, comumente encontrada em supermercados, provoca grandes elevações nos índices de oxidação em produtos gordurosos como queijos e produtos cárneos. A intensidade da radiação luminosa, comprimento de onda e a fonte de radiação são alguns parâmetros que podem influenciar diretamente as reações de oxidação e, conseqüentemente, a perda de qualidade dos alimentos.

Diferentes materiais de embalagem fornecem distintas propriedades de barreira à luz, devido às taxas de transmissão e reflexão características. Sabe-se que enquanto expostos nas prateleiras de supermercados os alimentos são expostos à iluminação. Assim, alterar as propriedades de barreira à luz do material pode representar redução das reações de foto-oxidação que seria interessante em se tratando de aumentar a estabilidade (BRADLEY; MIN, 1992; KHAN; SHAHIDI, 1999). A fotodegradação de ingredientes contidos nos alimentos resulta em mudanças indesejáveis na aparência, sabor, aroma, valor nutricional e funcional (SKIBSTED, 2000). Além disso, o contato com o oxigênio e a exposição à luz tem efeito sinérgico, conforme afirmado por Mortensen e colaboradores (2002), Moller e colaboradores (2003).

A forma clássica de bloquear a passagem da luz através da embalagem é por meio da incorporação de pigmentos diversos como dióxido de titânio ou coloridos que apresentam capacidade de bloquear a transmissão de radiação tanto ultravioleta (UV) como visível através do material (COUGHLIN; SCHAMBONY, 2008). Apesar da boa efetividade do sistema na prevenção da fotodegradação, esta solução prejudica a visibilidade do produto. Considerando que a radiação emitida na região do espectro do ultravioleta (200 a 400 nm), mesmo sendo uma pequena faixa de emissão, tem maior energia do que a radiação visível (de 400 a 780nm), pois a energia é diretamente proporcional à frequência (SILVERSTEIN, 1987). Assim, a radiação UV, por possuir maior quantidade de energia, induz uma maior taxa de oxidação, que explica o fato da radiação UV ser a responsável pela maioria das reações fotoquímicas. Surge então a opção de acrescentar aditivos que

protejam o alimento e que permitam a passagem de radiação visível, mantendo a transparência do material e bloqueando somente a radiação UV, se for necessário.

Os estabilizantes são classificados como aditivos de antienvelhecimento, pois estabilizam a radiação UV incidente na embalagem plástica e nos produtos, evitando a degradação de ambos. Estes compostos são classificados em duas classes distintas e conseqüentemente, agem em etapas diferentes das reações de foto-oxidação.

Os derivados de benzotriazóis e hidroxibenzenonas são adicionados diretamente à resina e seu consumo representa 50% da demanda global de absorvedores de radiação UV, além disso apresentam alta eficiência e previnem a formação de radicais livres (GUGUMUS, 2001). Esta classe de aditivos atua de forma a absorver a radiação UV e dissipá-la como energia térmica, sendo assim a espessura do material deve ser considerada para a ação eficiente dos absorvedores. Os benzotriazóis (Figura 2) são mais usados como aditivos de plásticos de engenharia, como poliamidas e policarbonatos, enquanto as hidroxibenzenonas (Figura 3) são usadas em poliolefinas e PVC. Além de sua absorbância na região do UV, possuem um amplo espectro de absorção de luz e alto nível de estabilidade (COUGHLIN; SCHAMBONY, 2008). O mecanismo de estabilização pelo qual a luz é absorvida e a energia liberada em forma de calor é conhecido como tautomeria ceto-enólica conforme representada na Figura 4 (GUGUMUS, 2001).

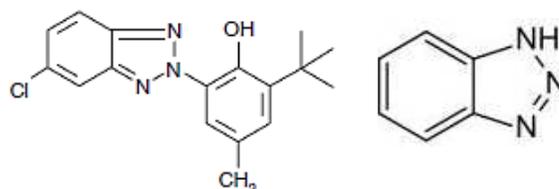


Figura 2. Estrutura química de estabilizantes de radiação UV do tipo benzotriazóis

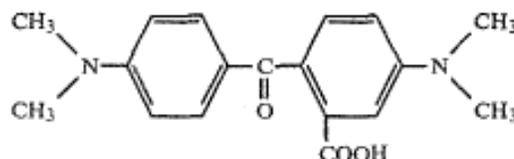


Figura 3. Estrutura química de estabilizantes de radiação UV do tipo Hidroxibenzenonas.

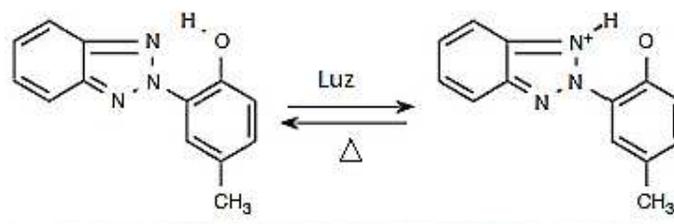


Figura 4. Mecanismo de estabilização dos benzotriazóis do tipo UVA

Outro grupo de estabilizantes à luz, conhecido como absorvedores de radicais livres, é a classe dos HALS (*hindered amine light stabilizers*) ou aminas com impedimento estérico, conforme mostrado na Figura 5. Atuam inibindo os radicais livres, seja por meio de reações térmicas ou de oxidação, e são muito utilizados em poliolefinas como o polietileno (PE) e polipropileno (PP). Assim, ao se optar por uma determinada classe de estabilizantes à luz UV, pode-se bloquear ao máximo apenas a radiação UV e manter a transparência dos materiais, nos casos em que a aparência do produto tem um apelo de marketing.

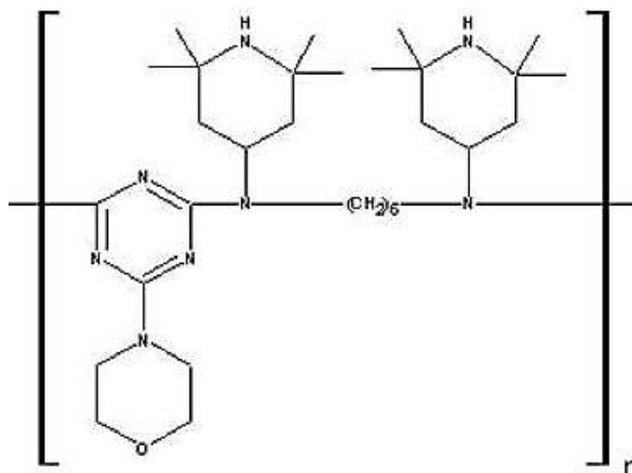


Figura 5. Estrutura química de estabilizantes de radiação UV do tipo HALS

É nesse sentido que as pesquisas vêm se desenvolvendo ao longo dos anos. Segundo Jakobsen (2005), baixas concentrações de oxigênio quando em contato com a luz, tem efeito significativo na oxidação de produtos com elevados níveis de gordura. Estudos mostraram que em leite pasteurizado, houve destruição de vitaminas A e E durante armazenamento em garrafas de PET tradicionais e a exposição em condições mais rigorosas com luz artificial provocou *off flavor* no leite

(MOYSSIADI, 2004; PAPACHRISTOU *et al.*, 2006). No caso de suco de laranja, alguns estudos indicam que a exposição do produto à luz artificial quando armazenado em garrafas de vidro tradicionais aumenta a degradação de vitamina C, depreciando sua qualidade nutricional. Fato que poderia ser evitado com o uso da tecnologia de melhoria de barreira à luz, ou mesmo com a mudança do material da embalagem.

Estudos de Alves e colaboradores (2008) avaliaram a transmissão de luz em embalagens farmacêuticas e indicaram boa eficiência de absorvedores de UV, quando incorporados ao PET cristal na faixa até 370 nm, em comparação a embalagens convencionais. Entretanto, conclui-se que as embalagens disponíveis no mercado, transparentes, de estrutura amorfa, a exemplo do PET com ou sem absorvedor de radiação UV e o vidro transparente, não apresentam propriedades suficientemente adequadas de barreira à luz para acondicionamento de produtos fotossensíveis.

Em relação as embalagens para óleos e gorduras, estudos publicados (SILVA, 2010; STEFANOUDAKI, 2010) indicam a luz como principal fator deteriorante e, além disso, a embalagem mais adequada para manutenção dos parâmetros de qualidade do azeite seria a embalagem metálica, o que se contrapõem com o que se tem disponível nas prateleiras dos supermercados. Pesquisas de Machado (1997) mostraram que a aplicação dos absorvedores de UV possibilitam a redução das taxas de foto-oxidação do óleo comestível acondicionado em garrafas de PET. Ao mesmo tempo, Azeredo (2001) em estudos envolvendo o uso de absorvedores de UV incorporados em embalagens de PET de óleos comestíveis conseguiu reduções nas taxas de foto-oxidação de 15%.

Ao se aprimorar as propriedades de barreira de um material, cria-se um novo sistema de embalagem que envolve o material, o produto, o ambiente e suas interações. Assim, faz-se necessário estudos envolvendo desde o desenvolvimento de novos materiais, caracterização, aplicação e interações com o produto envasado durante o acondicionamento e a estabilidade das diversas classes de alimentos.

2.5 Embalagens para azeite

Os índices de qualidade do azeite de oliva virgem sofrem alterações com o tempo e condições de estocagem. Naturalmente, a acidez aumenta, ocorrem perdas de compostos aromáticos e da coloração. O acondicionamento em sistemas de embalagem adequados através do uso de materiais com propriedades de barreira efetivas, selagem e fechamento apropriados para este tipo de produto, é capaz de manter as propriedades do azeite de oliva virgem e garantir sua estabilidade (PISCOPO; POIANA, 2012). Ao mesmo tempo em que aumentam as exigências dos consumidores dispostos a pagar mais caro por azeites de oliva do tipo extra virgem desde que mantenham a qualidade.

Uma das características mais importantes, para embalagens de óleos e gorduras, é a propriedade de barreira contra agentes pró-oxidantes (FARIA, 2004; SACCHI *et al.*, 2008). Se por um lado, os compostos antioxidantes do azeite de oliva retardam a rancidez, uma vez iniciada a reação de oxidação, desencadeia-se uma série de reações que levam a sua deterioração (PISCOPO; POIANA, 2012). Estudos de Ricci (2007) ressaltam a elevada capacidade de absorção de aromas e odores presentes na atmosfera pelo azeite de oliva, quando acondicionado em embalagens fechadas de forma não hermética. Além disso, a falta de informação e divulgação de métodos de conservação de alimentos levam as práticas inapropriadas, tais como armazenamento de azeite de oliva em locais de elevada temperatura na casa do consumidor, incidência direta de luz pela embalagem, tanto nos locais de venda como na casa do consumidor, fechamento incorreto da embalagem após aberta.

Os plásticos, principalmente o PET, têm dominado o mercado de embalagens para alimentos nas últimas duas décadas, com grande participação no segmento de embalagens para óleos comestíveis, devido as suas características termoplásticas, brilho e transparência, boa resistência mecânica, estabilidade dimensional e química, baixo custo de produção e baixo peso. Todos estes são fatores positivos que vem contribuindo para o crescimento da demanda desse tipo de plástico (KAYA *et al.*, 1993; BOVE *et al.*, 2002; SACCHI *et al.*, 2008). Além disso,

as embalagens de PET podem ser feitas no próprio local de envase a partir de pré-formas. A pré-forma é produzida por um processo de injeção e, posteriormente, moldada através dos processos de injeção-estiramento-sopro. As tampas utilizadas podem ser de polipropileno (PP) ou polietileno de alta densidade (PEAD), produzidas por injeção na maioria das vezes. As garrafas de PET utilizadas para acondicionar óleos vegetais são recicladas pelo processo convencional, porém devem ser separadas na esteira de seleção, no início do processo de reciclagem, a fim de se realizar o tratamento químico adequado. Posteriormente, voltam ao processo e assim podem ser aproveitadas em grande número de processos e produtos. Além disso, a permeabilidade através de sua fase amorfa representa uma grande desvantagem em se tratando de barreira aos gases e vapor de água (SACCHI *et al.*, 2008; STEFANOUDAKI *et al.*, 2010).

Garrafas de vidro, apesar do peso elevado e da baixa resistência mecânica, apresentam grande versatilidade de volumes, formas e cores e são as dominantes no mercado para acondicionamento de azeite de oliva virgem. O vidro tem como propriedade intrínseca ser impermeável a água e aos gases, fator que lhe destaca dos demais materiais. Alguns estudos indicam o vidro como um dos melhores materiais para acondicionamento de azeite de oliva (KANAVOURAS *et al.*, 2004; PRISTOURI, 2011).

As latas de folha de flandres tradicionalmente de formato retangular, solda nas laterais e verniz na parte interna teoricamente são as que apresentam a maior proteção ao azeite de oliva. Segundo apontamentos de Piscopo; Poiana (2012), quando comparada ao vidro apresenta condições iguais ou superiores de barreira ao oxigênio, umidade, luz além da praticidade e higiene. Estudos de Silva (2010) indicam também a lata de folha-de-flandres como a mais adequada para a manutenção da estabilidade e conservação dos compostos nutricionais do azeite de oliva extra virgem. Os trabalhos de Dabbou e colaboradores (2011) confirmaram que embalagens de folha-de-flandres e vidro escuro são as mais indicadas para o acondicionamento deste tipo de produto. Entretanto, foi observado por Rababah e colaboradores (2011) significativa redução dos atributos sensoriais e grande

quantidade de material sedimentado nas latas após 60 dias de estocagem a 25 °C. No referido estudo, os autores recomendam como mais adequadas, segundo as características sensoriais, as embalagens de vidro transparente, seguida das de polipropileno (PP) e por último as latas de folha de flandres.

Assim, uma alternativa para azeite de oliva e que visa melhorar a barreira das embalagens PET é a utilização de materiais de alta barreira ao oxigênio e a radiação UV, com o objetivo de manter a qualidade e estabilidade do produto frente às reações oxidativas após o envase. E ainda, agregar mais uma característica necessária ao PET, material que tem se mostrado bastante versátil nos dias atuais.

As novas propriedades adicionais aumentariam a barreira do material da embalagem à difusão de oxigênio atmosférico (MALOBA *et al.*, 2006). Em relação ao uso de absorvedores de UV, busca-se substâncias que, quando incorporadas ao material da embalagem, absorvam a energia UV incidente ou inative cromóforos excitados protegendo o produto (COLTRO; BURATIN, 2004), mantendo a transparência característica do PET. Segundo Coltro e Buratin (2004), são necessários mais estudos para que se possa esclarecer e orientar os produtores de azeite e óleos vegetais em relação a real necessidade da utilização dessas barreiras em embalagens e a quantidade de aditivo adequada. E, além disso, faz-se necessário relacionar o uso destes aditivos a estabilidade de óleos e azeites. Ainda, deve-se considerar os estudos de (CECCHI *et al.*, 2010; SILVA, 2010; STEFANOUDAKI *et al.*, 2010), que indicam o uso de embalagens com barreira tanto ao oxigênio quanto à luz, para manutenção da qualidade de azeite de oliva extra virgem, e incentivam novos estudos com materiais de barreira como alternativa.

Vale destacar, ainda, que o acondicionamento é a última etapa de produção do azeite de oliva, importante para manutenção da estabilidade e dos índices de qualidade. Porém, para que se mantenha a boa qualidade e os compostos que garantirão a funcionalidade do produto final, deve-se controlar toda a cadeia de produção. Ações que orientem sobre o cultivo das azeitonas, as boas práticas na colheita, armazenamento, processamento, fracionamento e estocagem são

fundamentais, uma vez que a embalagem não melhora o produto mas retarda sua perda de qualidade.

3. Material e Métodos

A parte experimental do projeto foi realizada nos Laboratórios de Embalagens, Instrumentação e Óleos e Gorduras do Departamento de Tecnologia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos, FEA, Unicamp.

3.1 Embalagens

3.1.1 Embalagens de polietileno tereftalato (PET)

Utilizou-se embalagens de polietileno tereftalato (PET) fornecidas pela empresa M&G Polymers, Houston, Texas USA. No processo de fabricação das embalagens, foi utilizada tecnologia patenteada pela empresa que se baseia no uso de blendas de PET e Nylon MXD6[®] com incorporação de óxido de Cobalto e de aditivos da classe dos benzotriazóis, a fim de se melhorar as propriedades de barreira do material. Por motivo de sigilo e proteção, não foi autorizada a publicação mais detalhada e nem as concentrações de cada aditivo. O processo de produção das embalagens consiste basicamente das etapas de injeção, estiramento e sopro com terminação tipo rosca. Assim, mantem-se o elevado brilho, a transparência e a resistência à garrafa. O envase foi feito de forma manual, considerando um espaço livre (*headspace*) de 10% em relação ao volume do frasco, segundo orientação da Portaria INMETRO nº 162 de 1995 para embalagens rígidas. O fechamento foi feito por indução (8s) com selo laminado e tampa de rosca de polipropileno (PP), sem aplicação de fluxo de N₂ no *headspace*. Os sistemas estudados estão descritos a seguir (Figura 6):

P1 - PET comum: Polímero natural sem aditivos;

P2 - PET barreira O₂: Blenda de PET e Nylon MXD6[®] com adição de óxido de Cobalto (absorvedor de oxigênio);

P3 - PET barreira ($O_2 + UV$): Blenda de PET e Nylon MXD6® com adição de óxido de Cobalto (absorvedor de oxigênio) e estabilizante de radiação UV da classe dos benzotriazóis.



Figura 6 Embalagens de PET utilizadas no experimento, da esquerda para a direita: P2, P1, P3.

3.1.2 Embalagens de vidro

Foram utilizadas embalagens de vidro âmbar e transparente fornecidas pela empresa Samavidros, São Paulo, Brasil. Os sistemas de embalagens estudados foram (Figura 7):

V1: Frasco de vidro transparente;

V2: Frasco de vidro âmbar.



Figura 7 Embalagens de vidro utilizadas no experimento, da esquerda para a direita: V2, V1.

O envase foi feito de forma manual, considerando um espaço livre (*headspace*) de 10% em relação ao volume do frasco, segundo orientação da Portaria INMETRO nº 162 de 1995 para embalagens rígidas. O fechamento foi feito com batoque-pressão de polietileno de baixa densidade (PEBD) e tampa de rosca de polipropileno (PP), sem aplicação de fluxo de N₂ no *headspace*.

3.2 Matéria Prima

Utilizou-se neste projeto Azeite de Oliva Cardeal, acidez 0,5, tipo extra virgem, fornecido pela empresa Bunge Brasil, Jaguaré, SP, elaborado através de um *blend* de azeitonas nobres na região Mediterrânea. O produto foi recebido em garrafas de vidro de 500mL com tampa de rosca de alumínio. Foram utilizadas amostras do lote L1486, envasado em 12 de Agosto de 2011 e com validade até 12 de fevereiro de 2013.

3.3 Condições de estocagem

As amostras de azeite de oliva acondicionadas nas embalagens em estudo foram separadas em dois grupos. Metade delas foi estocada em caixas de papelão mantidas no escuro, sob o abrigo da luz com temperatura e umidade relativa, respectivamente, de 23 ± 2 °C, $50 \pm 5\%$ UR conforme mostrado na Figura 8. Ao mesmo tempo, a outra metade das amostras foi mantida em câmara iluminada (1,4x1,0x1,0 m) com lâmpadas Osram (FO 840 Lumilux Cool/White 32W) e temperatura e umidade relativa, respectivamente, de 25 ± 3 °C, $46 \pm 9\%$ UR conforme mostrado na Figura 9.

Verificou-se através de luxímetro a intensidade luminosa a qual o azeite de oliva fica exposto nas prateleiras dos supermercados de Campinas. Apesar da ampla faixa encontrada, entre 300 a 2200 lux, a maior frequência dos valores ocorreu ao redor de 1000 lux. Além disso, o tempo de exposição à iluminação nos pequenos mercados é de 12h, já na maioria dos supermercados é superior a 12h por dia. Baseado nessas informações e nos estudos mais recentes sobre reações de oxidação, embalagem e azeite, foram definidos os parâmetros de trabalho.

Assim, foi criado um ambiente com intensidade luminosa de 1000 lux sob iluminação intermitente por períodos de 12h semelhante às condições as quais o azeite de oliva é submetido nos pontos de venda. Durante a estocagem à temperatura ambiente, foram feitos rearranjos mensais para garantir a uniformidade da exposição à luz. As análises de estabilidade do azeite de oliva nos diversos sistemas de embalagem foram feitas ao longo de seis meses. Além disso, monitorou-se a umidade relativa do ar e a variação da temperatura do ambiente.



Figura 8- Condição de estocagem em ambiente escuro.



Figura 9- Condição de estocagem em câmara iluminada.

3.4 Métodos

Todas as análises foram avaliadas de acordo com os parâmetros recomendados pela legislação vigente no Brasil, IN nº1 de 2012 do MAPA. A temperatura e a umidade do ambiente de estocagem foram monitoradas por meio

do uso de termohigrômetro. As análises realizadas seguiram as seguintes metodologias.

3.4.1 Caracterização das embalagens

Inicialmente, foram feitas análises de caracterização das embalagens.

3.4.1.1 Peso e capacidade volumétrica

O peso e a capacidade volumétrica das embalagens foram determinadas de acordo com as normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) através da metodologia ASTM D2911-94 (2005).

3.4.1.2 Espessura

A espessura das embalagens foi determinada através da metodologia ASTM D4166-99 (2004) e1.

3.4.1.3 Transmitância

A transmissão de luz total ou transmitância (T%), definida como a porcentagem total de luz incidente que é transmitida através do material, foi determinada segundo metodologia ASTM D1003-07 (2007). A análise foi realizada em espectrofotômetro SPECORD 210 equipado com detector de esfera integrada, na faixa de varredura de 200 a 800nm e velocidade de 2 nm/s.

3.4.1.4 Taxa de permeabilidade ao oxigênio

A taxa de permeabilidade ao oxigênio foi determinada através do método coulométrico com uso do aparelho de transmissão de oxigênio do tipo OX-TRAN Oxigen Permeability (Modern Company Inc. – MOCON), segundo metodologia ASTM F1307-02 (2007).

3.4.1.5 Taxa de permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água foi determinada através do método gravimétrico, segundo metodologia ASTM D4279-95 (2003).

3.4.1.6 Concentração de oxigênio no espaço livre

A análise da concentração de oxigênio no espaço livre foi feita com o uso de um analisador de gás PacCheck™ 650 Dual Head Space Analyser (Modern Company Inc. – MOCON). Uma alíquota de gás do espaço livre foi coletada com

uma seringa, através de um septo colado na embalagem e injetado imediatamente no analisador.

3.4.2 Análises físico-químicas do azeite de oliva

Paralelamente, foram feitas as análises indicativas de qualidade e estabilidade do azeite de oliva.

3.4.2.1 Composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa

A análise da composição em ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo em fase gasosa com coluna capilar – CGC AGILENT 6850 SERIES GC SYSTEM, após esterificação utilizando BF₃ como reagente, de acordo com as normas da *American Oil Chemists Society* (AOCS, 2009), o método Ce 1-62. Os ésteres metílicos de ácidos graxos foram separados de acordo com as normas da *American Oil Chemists Society* (AOCS, 2009), o método Ce 2-66 em coluna capilar DB – 23 AGILENT (50% cyanopropyl-methylpolysiloxano), dimensões 60m, ϕ int: 0,25 mm, 0,25 μ m filme. Temperatura do forno de 110°C-5min, 110°C-215°C (5°C/min), 215°C- 24min; temperatura do detector: 280°C; temperatura do injetor 250°C; gás de arrastre: Hélio; Razão Split 1:50; volume injetado: 1,0 μ L. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os dos respectivos padrões de ácidos graxos. A composição qualitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa.

3.4.2.2 Ácidos Graxos Livres

A determinação da acidez foi realizada de acordo com o método Ca 5a-40 (AOCS, 2009). Os resultados foram expressos em porcentagem de ácido oléico.

3.4.2.3 Índice de peróxido

A determinação do índice de peróxido foi realizada de acordo com o método Cd 8b-90 (AOCS, 2009). Os resultados do índice de peróxido foram expressos em miliequivalentes de oxigênio ativo por quilograma de azeite (mEq O₂/ kg).

3.4.2.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação das amostras foi calculado a partir da composição em ácidos graxos segundo o método Cd 3a-94 (AOCS, 2009).

3.4.2.5 Índice de iodo

O índice de iodo das amostras foi calculado a partir da composição em ácidos graxos segundo o método Cd 1c-85 (AOCS, 2009).

3.4.2.6 Análise instrumental de cor

A cor foi avaliada através de um espectrofotômetro Hunterlab modelo Colorquest II, usando um sistema de cor CIELAB e $L^* a^* b^*$ para transmitância total de cada amostra. Foi utilizada cubeta de vidro opticamente limpa com 10 mm de caminho óptico.

3.4.2.7 Cor Lovibond

A cor Lovibond foi determinada em aparelho PFX 995 Tintometer, através da leitura direta do azeite em cubeta de vidro optico de 5¼", segundo o método Cc 13j-97 (AOCS, 2009).

3.4.2.8 Coeficiente de Extinção Específica

A determinação do coeficiente de extinção específica foi realizada de acordo com o método Ch 5-91 (AOCS, 2009). As análises foram realizadas em espectrofotômetro UV/ Visível Beckman, modelo DU-70. As medições das soluções foram conduzidas em comprimentos de onda de 232 e 270nm, utilizando-se cubetas de quartzo de 1 cm de espessura e tendo-se o isoctano como referência.

3.4.2.9 Estabilidade Oxidativa

A resistência à oxidação foi determinada em aparelho Methrohm Rancimat (Methrohm, Herisau, Switzerland) a 110°C com fluxo de ar de 9L ar/h. O resultado foi expresso como tempo de indução em horas (LÄUBLI *et al.*, 1986; KYRITSAKIS *et al.*, 1987)

3.4.2.10 Matéria insaponificável

A análise da fração insaponificável foi realizada segundo o método Ca 6a-40 (AOCS, 2009).

3.4.2.11 Análise de clorofila total

O conteúdo de pigmentos clorofílicos totais foi realizado através de análises em espectrofotômetro Perkin Elmer UV/Visível e estimado pela equação (IUPAC, 1987):

$$C \text{ (mg de Pheo a/kg de óleo)} = 345.3 [A_{670} - (A_{630} + A_{710})/2] / L$$

Sendo: A_{λ} = absorvância do óleo no respectivo comprimento de onda

L= espessura da cubeta em mm

3.4.2.12 Análise de carotenoides

O conteúdo de carotenoides foi avaliado por análise em espectrofotômetro Perkin Elmer UV/Visível através da absorção máxima da solução de óleo em ciclohexano (1:1) v/v a 470 nm segundo MINGUEZ-MOSQUERA (1991).

3.4.2.13 Análise colorimétrica de fenóis totais

Os compostos fenólicos totais foram quantificados segundo metodologia adaptada de Gutfinger (1981). Os compostos fenólicos foram obtidos de 6 g de azeite de oliva extra virgem diluída em hexano e seguida de três extrações com solução de metanol:água (60:40 v/v). Em seguida, foi feita a centrifugação e reação com 2,5 mL de solução de Folin Ciocalteu (20%). Os resultados foram expressos como equivalentes de ácido gálico, determinados por espectrofotometria de absorção ultravioleta na região do visível (760nm).

3.4.2.14 Análise de tocoferóis totais

A determinação de tocoferóis totais foi realizada em cromatógrafo Perkin Elmer Séries 200 de acordo com o método Ce 8-89 (AOCS, 2009) utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com sistema gradiente em fase móvel n-hexano/ 2-propanol (99:1 v/v) em coluna analítica de sílica gel (partícula de 5µm, 250mm x 4mm) de fluxo médio de 1,0 mL/min, com detector UV/Visível Perkin Elmer de comprimento de onda de 292 nm.

3.5 Análise Estatística

Os dados foram analisados no programa Assistat através do Delineamento em Blocos Casualizados (DBC), seguido da Análise de Variância e Teste de Tukey para as médias considerando 5% de probabilidade.

4. Procedimento Experimental

Inicialmente, procedeu-se à caracterização, paralelamente, das embalagens e das amostras de azeite de oliva recebidas, de acordo com os parâmetros recomendados. Em seguida, foi feito o acondicionamento nos diferentes sistemas de embalagem, seguido do fechamento adequado e estocagem nas condições de estudo.

Para avaliação dos parâmetros de qualidade e estabilidade das amostras, foram realizadas as seguintes análises:

Mensalmente: acidez, índice de peróxido, extinção específica a 232 e 270nm, cor L*, a*, b*, cor Lovibond.

Bimestralmente (a cada dois meses): quantificação de clorofila, carotenoides e α -tocoferol.

Trimestralmente (a cada três meses): quantificação de fenóis totais.

Para a realização do experimento, utilizou-se 10 sistemas de embalagens diferentes. Além disso, foram feitas análises em duplicata para cada tratamento e o experimento foi feito em triplicata. Porém, os tratamentos EP3 e EV2 foram utilizados apenas para a análise comparativa estatística e os resultados não foram apresentados, uma vez que nesta condição de escuro, ambos poderiam ser bem representados pelas embalagens EP2 e EV1, respectivamente. Resumidamente, as condições de estocagem utilizadas foram: Escuro: embalagens condicionadas dentro de caixas de papelão, na ausência de luz. Claro: embalagens condicionadas em câmara com iluminação intermitente de 1000 lux por períodos de 12h. Tratamentos analisados:

ESCURO (E)

1. EP1-pet comum
2. EP2-pet barreira ao O₂
3. EP3-pet barreira ao O₂ + UV
4. EV1-vidro transparente
5. EV2-vidro âmbar

CLARO (C)

6. CP1-pet comum
7. CP2-pet barreira ao O₂
8. CP3-pet barreira ao O₂ + UV
9. CV1-vidro transparente
10. CV2-vidro âmbar

5. Resultados e Discussão

5.1 Caracterização das embalagens

Foram analisadas as características das garrafas de PET (Tabela 1) e de vidro (Tabela 2).

As garrafas de PET apresentaram valores de espessura e peso total muito semelhantes entre si em torno de 0,22 a 0,27 mm e $22,5 \pm 0,2$ g, respectivamente, indicando que não houve influência da mistura de polímeros e nem da aditivação durante o processamento e formação das garrafas. Ao mesmo tempo, entre os frascos de vidro, nota-se maior diferença. As embalagens do tipo V1 apresentaram valores de espessura e peso total superiores aos encontrados para V2 em todas regiões analisadas. O vidro e o PET mostraram-se muito distintos, sendo esta característica de elevado peso uma das grandes desvantagens do vidro em relação aos demais tipos de materiais. Apesar da variação observada e da tendência atual de redução do uso de materiais, as amostras analisadas se enquadram dentro dos padrões encontrados no mercado (COLTRO; BURATIN, 2004; FLOR, 2013).

Considerando a composição das garrafas de PET, nota-se que houve influência da tecnologia utilizada na taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO_2). A amostra P1 apresentou taxa de permeabilidade de $0,0403 \text{ O}_2 \cdot \text{cm}^3 \cdot (\text{embalagem} \cdot \text{dia})^{-1}$ ($25^\circ - 50\% \text{UR}$) conforme esperado para este tipo de material. Estudos de Rizzo e colaboradores (2013) encontraram taxa de $0,032 \text{ O}_2 \cdot \text{cm}^3 \cdot (\text{embalagem} \cdot \text{dia})^{-1}$ ($21^\circ - 50\% \text{UR}$) para garrafas de PET. As embalagens P2 e P3 apresentaram valores semelhantes entre si, mas distintos de P1 ao nível de 5% de significância. Observa-se redução da taxa de 0,0403 apresentado por P1 para 0,0035 (P2) e $0,0038 \text{ cm}^3 \cdot (\text{embalagem} \cdot \text{dia})^{-1}$ para P3. Vale ressaltar que com o uso de blendas e adição de absorvedores, tal qual usado neste trabalho, consegue-se de fato, apenas a redução da permeabilidade das paredes do polímero ao oxigênio. As concentrações de oxigênio residual e dissolvido não são afetadas.

Na análise da taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) encontrou-se valores próximos a $0,02 \text{ g água} / (\text{embalagem} \cdot \text{dia})$ ($25^\circ - 75\% \text{UR}$) para os três tipos de embalagens de PET.

Por fim, deve-se deixar claro que as medições de TPO₂ e TPVA dos frascos de vidro não foram realizadas, pois não se justificam, uma vez que já está bem estabelecido como propriedade intrínseca sua impermeabilidade à água e aos gases. Com relação ao fechamento, apesar da baixa barreira característica do PEBD e PP, materiais respectivamente do batoque e das tampas, os sistemas conferiram a adequada estanqueidade para as embalagens e estas foram abertas apenas uma vez para as análises previstas. No mercado, são encontrados diversos padrões de fechamento com predominância das tampas metálicas capazes de garantir melhor hermeticidade ao sistema de embalagem.

A Figura 10 representa o espectro de transmissão de luz das embalagens. As embalagens V1 e P1 apresentaram desempenho semelhante, com os maiores valores de transmissão a partir de 320 nm. Como pode ser observado, tanto o PET quanto o vidro, naturalmente, possuem boa barreira à radiação UVB (MESTDAGH *et al.*, 2005). Logo, na faixa de 280 a 320 nm não houve diferença entre as amostras. Entretanto, nas embalagens P2 e P3 houve alteração nas curvas de transmissão de luz. Atribui-se a alteração à presença do Nylon MXD6[®] que provavelmente, influenciou na redução da transmitância da embalagem P2 principalmente na faixa do UVA (320-400nm) e também alguma redução na porcentagem de transmissão no visível quando comparada a P1, sendo o efeito mais pronunciado em P3. A adição do absorvedor de radiação UV, na embalagem P3, reduziu a praticamente zero a transmitância do material na região do UVA, conferindo-lhe excelente barreira à luz UV. E, ainda, foi observada um pouco de redução da transmissão na faixa da radiação visível. A maior proteção, no entanto foi garantida pela embalagem V2 que apresentou valores de transmitância entre 0 e 40% em toda a faixa analisada. Dessa maneira, com relação à radiação UV as amostras P3 e V2 mostraram-se com excelente barreira protetora; a amostra P2 apresentou barreira intermediária e as embalagens convencionais V1 e P1 foram as mais susceptíveis à transmissão de luz. Considerando o espectro do visível, a embalagem V2 apresentou a maior barreira à transmissão, seguida de P3 e P2. Com valores de transmitância superiores a 85%, novamente, as embalagens P1 e V1 foram as que apresentaram a menor barreira à luz.

Tabela 1- Caracterização das embalagens de PET

Características	P1*		P2*		P3*	
	Média	D P*	Média	D P	Média	D P
Espessura (mm)						
Corpo	0,2382	0,0079	0,2502	0,0093	0,2188	0,009
Ombro	0,2515	0,0058	0,2582	0,0182	0,2357	0,0137
Fundo	0,2657	0,0039	0,2443	0,0088	0,2564	0,014
Peso garrafa (g)	18,4581	0,001	18,6546	0,0042	18,6939	0,0147
Peso garrafa+tampa+selo (g)	22,4074	0,0567	22,6859	0,0503	22,6577	0,0706
Volume (mL)	290	0,27	290	0,30	290	0,25
TPVA* g água/(embalagem*dia)	0,023	0,011	0,0175	0,0085	0,022	0,012
TPO ₂ * cm ³ /(embalagem*dia)	0,0403	0,0053	0,0035	0,0002	0,0038	0,0005

*TPVA: Taxa de permeabilidade ao vapor de água a 25°-75%UR

*TPO₂ – Taxa de permeabilidade ao oxigênio 25°-50%UR

*D P: Desvio padrão

*P1: PET comum

*P2: PET barreira ao O₂

*P3: PET barreira (O₂ + UV)

Tabela 2- Caracterização das embalagens de vidro

Características	V1*		V2*	
	Média	D P*	Média	D P
Espessura (mm)				
Corpo	3,8	0,4	2,6	0,7
Ombro	4,4	0,1	2,9	0,3
Fundo	>4,5	0,2	>4,5	0,3
Peso garrafa (g)	172,00	0,15	130,00	0,21
Peso garrafa+tampa+batoque (g)	175,67	0,18	133,67	0,19
Volume (mL)	250,00	0,65	250,00	0,24

D P: Desvio padrão

*V1: Frasco de vidro transparente

*V2: Frasco de vidro âmbar

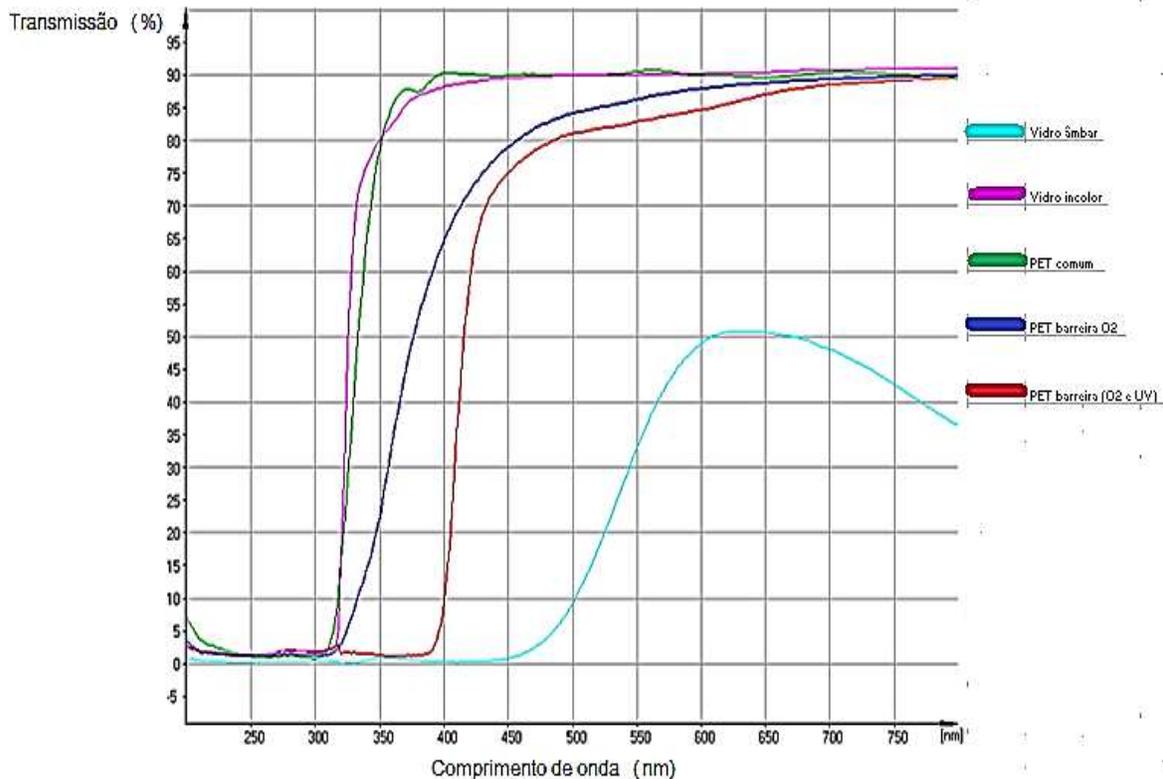


Figura 10- Transmitância das embalagens de PET e vidro

5.2 Análises físico químicas do azeite de oliva

5.2.1 Caracterização inicial da amostra de azeite de oliva

Foram feitas análises iniciais para caracterização da amostra (Tabela 3). Os valores encontrados satisfazem os limites estabelecidos na IN nº1 de 2012 do MAPA. É importante salientar, de acordo com a legislação brasileira, que as exigências para distinção entre azeite de oliva extra virgem e virgem são pequenas. Nota-se diferença nos limites apenas para a acidez (extra virgem: $\leq 0,8$, virgem: $\leq 2,0$) e coeficiente de extinção específica a 232nm (extra virgem: $\leq 2,5$, virgem: $\leq 2,6$) e a 270nm (extra virgem: $\leq 0,22$, virgem: $\leq 0,25$). Algumas análises específicas como a quantificação de compostos fenólicos e fitosteróis também são utilizadas para a diferenciação. São consideradas ainda algumas diferenças sensoriais. Fica mais evidente, porém as diferenças entre os azeites de oliva do tipo virgem e comum.

Tabela 3 Caracterização inicial do azeite de oliva e valores de referência usados na pesquisa.

Análise	Resultado	Limite máximo*
Ácidos Graxos Livres (% ac. oleico)	0,25	0,8
Índice de peróxido (mEq O ₂ /kg)	8,47	20
Índice de saponificação (mg KOH/g)	192,2	196
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	79	75 a 94
Extinção específica 232nm	1,61	2,5
Extinção específica 270nm	0,16	0,22
Matéria insaponificável (%)	0,88	15
Umidade (%)	0,07	0,2
Estabilidade Oxidativa (h)	22,68	-
Composição de ácidos graxos (%)		
Mirístico C 14:0	0,02	<0,05
Palmítico C 16:0	10,46	7,5 a 20
Palmitoléico C 16:1	0,89	0,3 a 3,5
Margárico C 17:0	0,05	<0,3
Margaroléico C 17:1	0,1	<0,3
Esteárico C 18:0	3,41	0,5 a 5
Oléico C 18:1	78,63	55 a 83
Linoléico C 18:2	4,95	3,5 a 21
Linolênico C 18:3	0,65	<1
Araquídico C 20:0	0,39	<0,6
Gadoléico C 20:1	0,26	<0,4
Behênico C 22:0	0,10	<0,2
Lignocérico C 24:0	0,06	<0,2

*De acordo com limites estabelecidos na IN nº1, 2012 MAPA para azeite de oliva extra virgem.

5.2.2 Composição em ácidos graxos por cromatografia gasosa

A análise da composição de ácidos graxos possibilita a descrição e confirmação de adulterações mais grosseiras, facilmente encontradas neste tipo de produto. Sabe-se ainda que variações na composição em ácidos graxos são observadas devido as condições do plantio, clima, latitude e grau de maturação dos frutos. Assim, apesar deste parâmetro não se alterar com o tempo e nem com as diferentes classificações do azeite de oliva, há limites tolerados para cada ácido graxo definido na legislação. O padrão encontrado no azeite de oliva em análise, com 13 ácidos graxos e elevada concentração de ácido graxo oléico, é característico para azeite de oliva, representando os ácidos graxos majoritários presentes na amostra analisada.

5.2.3 Ácidos Graxos Livres (AGL)

Segundo a IN nº1 de 2012, norma vigente no Brasil, este índice representa o teor de ácidos graxos na forma livre encontrado no azeite de oliva. Elevada concentração desses compostos pode indicar má qualidade dos frutos. Na Tabela 4 estão os valores de acidez encontrados para cada sistema de embalagem no decorrer de seis meses de estocagem.

Conforme evidenciado pela análise estatística, as amostras armazenadas no escuro apresentaram um pequeno aumento na acidez e dentre os sistemas avaliados todos apresentaram comportamento semelhante (Figura 11). Pode-se notar, todavia, variações mais expressivas nas amostras submetidas à luz (Figura 12). Nessa condição houve aumento significativo dos valores encontrados, como pode ser observado no quinto mês. Entretanto, todos os valores encontrados se mantiveram dentro dos limites da legislação durante os seis meses de análise. Foi notável, também nessa condição, o comportamento muito semelhante apresentado por todas as amostras. Isso provavelmente reforça a ideia de Suarez-Martinez (1975) e Boskou (2006) de que a acidez é resultante principalmente da ação de enzimas e de microrganismos que estão presentes e agem na matéria-prima. No estudo entretanto, destaca-se a

embalagem CP3 que diferiu-se significativamente das demais, apresentando o menor aumento.

Além disso, existem diversos estudos que analisaram os possíveis efeitos da embalagem a fim de se justificar os resultados encontrados, dentre eles Mendéz; Falqué (2007) avaliaram o efeito do tempo de estocagem e tipos de embalagem nos índices de qualidade de amostras comerciais de azeite de oliva extra virgem. Foram avaliados cinco diferentes tipos de embalagem condicionadas sob luz durante seis meses. Observou-se comportamento similar e aumento do teor de acidez em todas as amostras acondicionadas em PET, vidro e lata, sendo as amostras em embalagem de PET convencional as que mais sofreram alteração. Entretanto, as embalagens de PET com proteção à luz (revestidas com folha de alumínio), apesar de apresentar comportamento similar as demais embalagens, apresentaram menor aumento de acidez. Estudos de Tawfik; Huyghebaert (1999) também concluíram que a acidez é influenciada principalmente pelo tempo de estocagem e tende a aumentar com o tempo. Pristouri e colaboradores (2010) ressaltam que apesar do índice de acidez não ser um bom indicador de qualidade para azeite de oliva, uma vez que pouco interfere nos atributos sensoriais do produto, ele é comumente utilizado para classificar e comparar diferentes amostras. Os autores avaliaram o efeito das propriedades da embalagem na qualidade do azeite de oliva extra virgem durante 12 meses. Os resultados indicaram que a permeabilidade da embalagem ao oxigênio e à luz influenciam na formação de hidroperóxidos e, conseqüentemente, de ácidos carboxílicos afetando diretamente a acidez do azeite de oliva.

Tabela 4 Ácidos Graxos Livres (%Ac Oléico) em amostras de azeite de oliva extra virgem acondicionadas em diferentes sistemas de embalagem.

Ácidos Graxos Livres (%Ac Oléico)					
ESCURO					
Tempo (meses)/Amostras	*EP1	*EP2	*EV1		
0	0,25aA	0,25aA	0,25aA		
1	0,3001aA	0,306aA	0,3094aA		
2	0,3808abA	0,3943aA	0,3791bA		
3	0,3754aA	0,3733aA	0,3633aB		
4	0,2582cA	0,2791bcA	0,3528aA		
5	0,4482aA	0,4584aA	0,4567aA		
6	0,3373aA	0,3756aA	0,3348aA		
CLARO	*CP1	*CP2	*CP3	*CV1	*CV2
0	0,25aA	0,25aA	0,25aA	0,25aA	0,25aA
1	0,4044aB	0,3893aB	0,3977aB	0,4078aB	0,4103aB
2	0,4220aB	0,4120bB	0,4120bB	0,4279aB	0,4119bB
3	0,3107cB	0,2969cB	0,3188cB	0,3948aA	0,3689bA
4	0,3868abB	0,3277dB	0,3479cdB	0,4046aB	0,3738bcB
5	0,5294aB	0,4922bB	0,4584cB	0,5446aB	0,4702bB
6	0,4044aB	0,4165abB	0,3782bB	0,4396aB	0,4011abB

*letras minúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma linha** com $p > 0,05$

*letras maiúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença **estatística entre os valores da mesma coluna quando comparadas diferentes condições de estocagem (escuro e claro)** com $p > 0,05$.

*P1: PET comum; *P2: PET barreira ao O₂; *P3: PET barreira (O₂ + UV)

*V1: Frasco de vidro transparente; *V2: Frasco de vidro âmbar

*E: condicionamento na ausência de luz, **escuro**; *C: condicionamento na presença de luz, **claro**

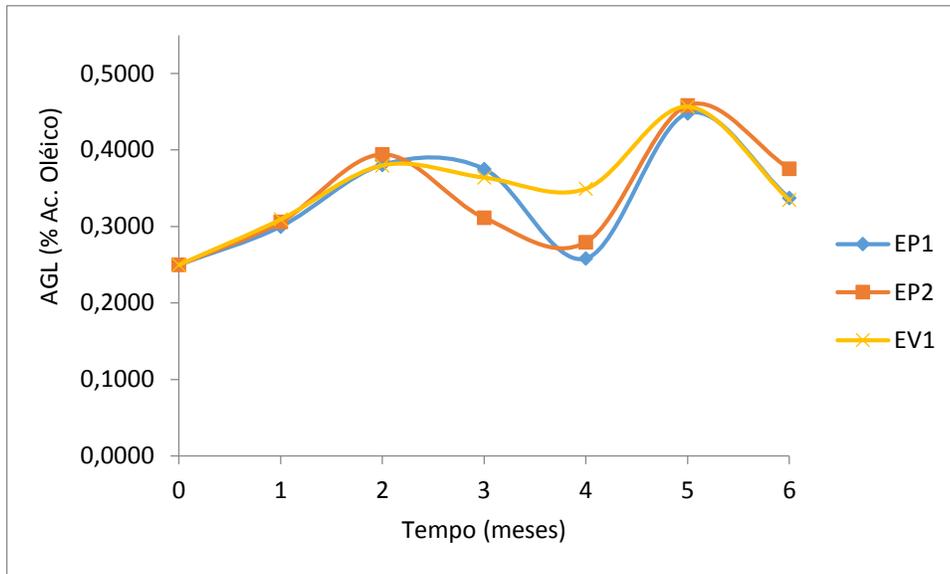


Figura 11 Comportamento de amostras de azeite de oliva extra virgem em relação à acidez, quando acondicionadas no **escuro** em diferentes sistemas de embalagem.

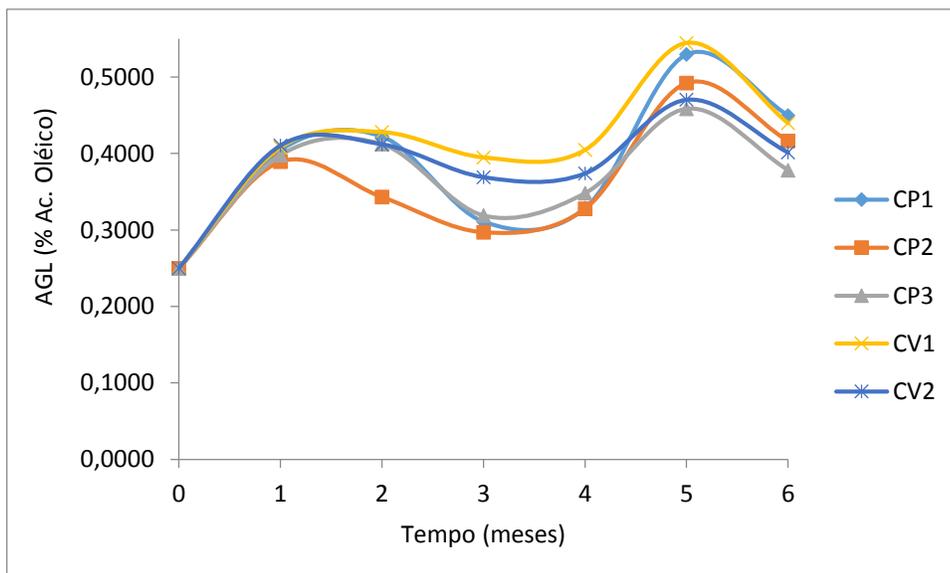


Figura 12 Comportamento de amostras de azeite de oliva extra virgem em relação à acidez, quando expostas à **iluminação** em diferentes sistemas de embalagem.

5.2.4 Índice de peróxido

Segundo a IN nº1 de 2012, este índice representa a presença de peróxidos e outros produtos semelhantes, resultantes da oxidação de ácidos graxos insaturados. É utilizado como indicativo do início das reações oxidativas e da

deterioração do sabor e odor em óleos e gorduras (ARAÚJO, 2008). Na Tabela 5 e Figuras 13 e 14 estão os valores de Índice de Peróxido encontrados para cada sistema de embalagem no decorrer dos seis meses de estocagem analisados.

Houve diferença significativa entre as amostras acondicionadas tanto no escuro como no claro e também entre as duas condições. No escuro, com 1 mês a embalagem EP1 apresentou o maior índice de peróxido. Inesperadamente no terceiro mês, todas as amostras apresentaram valores semelhantes. No quarto mês notou-se um aumento nos índices e a partir de então os valores começaram a decrescer novamente para todos os sistemas. Não foi observada nenhuma tendência clara em relação ao comportamento dos diferentes sistemas. Segundo Araújo (2008), durante as etapas de oxidação os valores de peróxido atingem certas concentrações e depois diminuem. Sabe-se ainda que no início, a reação ocorre de maneira uniforme e lenta dependendo da presença de antioxidantes naturais.

Os resultados encontrados para as amostras acondicionadas no escuro foram superiores aos apresentados pelas embalagens sob iluminação. Estudos de Rizzo e colaboradores (2013) indicam a tendência da luz em acelerar as reações de oxidação e, conseqüentemente, por ser o hidroperóxido um composto intermediário do processo, suas reações de decomposição são influenciadas pela incidência dessa.

Em relação aos tratamentos expostos à luz, as amostras acondicionadas na embalagem de CP1, da mesma maneira que no escuro, com 1 mês apresentaram os maiores índices de peróxido. A partir do segundo mês houve redução dos valores apresentados por todas as amostras, seguida de aumento no terceiro mês para as amostras CP1, CP2, CV1 e no quarto mês para as amostras CP3 e CV2.

Nesse sentido, estudos de Cecchi e colaboradores (2010) avaliaram a qualidade de azeite de oliva extra virgem acondicionado em embalagens PET e PET com absorvedor de oxigênio durante 13 meses e relataram que inicialmente houve um decréscimo no índice de peróxido em todas as amostras avaliadas, seguido de gradual aumento com o tempo. A justificativa se baseia no fato de que dependendo do material da embalagem, nos primeiros estágios de oxidação, a taxa de formação de hidroperóxidos pode ser menor que sua taxa de degradação.

Uma série de outros estudos relacionam o índice de peróxido com as reações de autoxidação na ausência de luz e fotoxidação na presença dela (KIRITSAKIS; DUGAN, 1984; DEL NOBILE *et al.*, 2003; PRISTOURI *et al.*, 2010). Constatou-se, por fim, que a luz tem importante papel no sentido de acelerar a degradação dos hidroperóxidos. E ainda, a barreira conferida pelo sistema de embalagem pode influenciar os mecanismos da reação e conseqüentemente afetar as características do produto final.

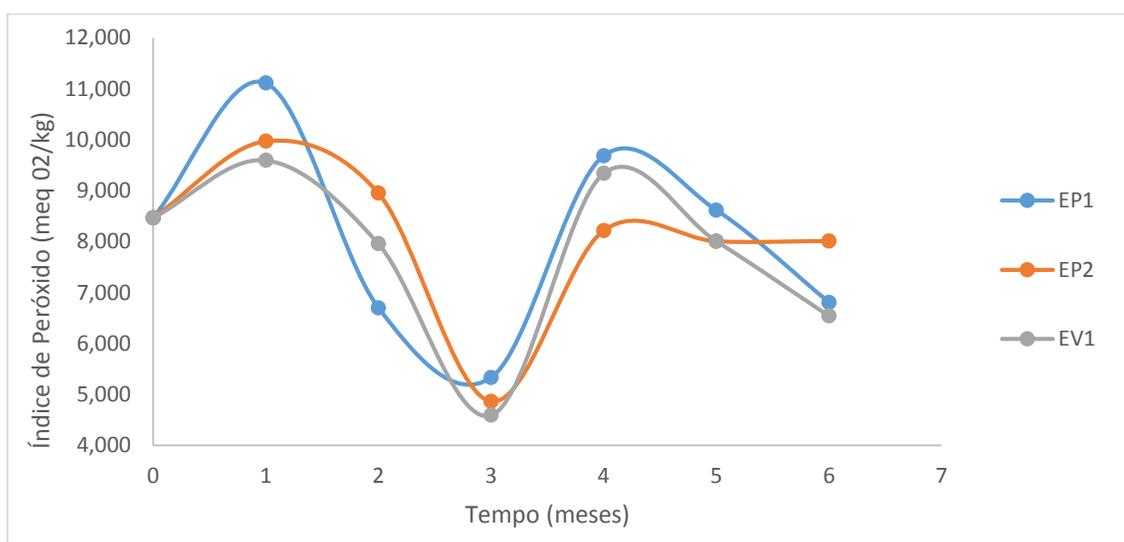


Figura 13 Comportamento de amostras de azeite de oliva extra virgem em relação ao índice de peróxido, quando acondicionadas no **escuro** em diferentes sistemas de embalagem.

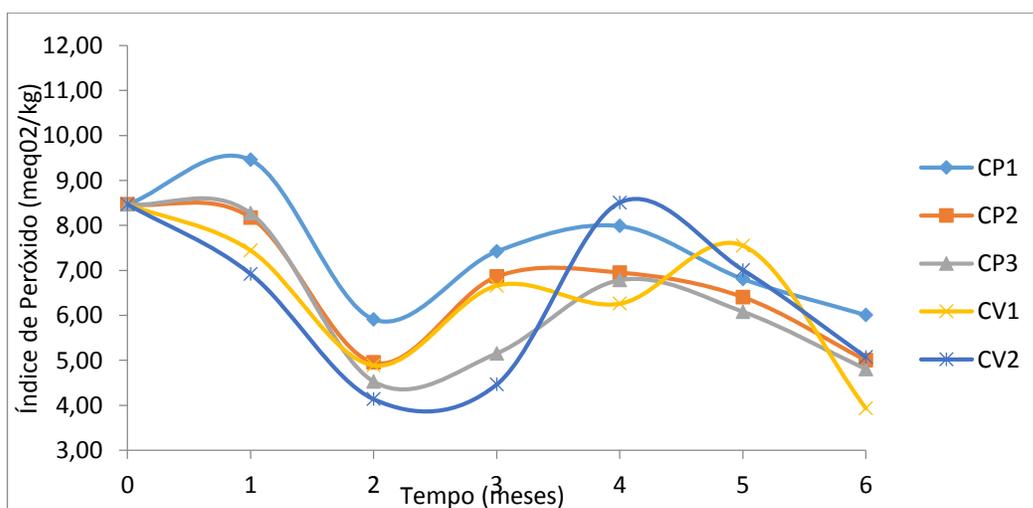


Figura 14 Comportamento de amostras de azeite de oliva extra virgem em relação ao índice de peróxido, quando expostas à **iluminação** em diferentes sistemas de embalagem.

Tabela 5 Índice de peróxido (meq O₂/kg) em amostras de azeite de oliva extra virgem acondicionadas em diferentes sistemas de embalagem.

Ind Peróxido (meqO₂/kg)					
ESCURO					
Tempo (meses)/ Amostras	*EP1	*EP2	*EV1		
0	8,4667aA	8,4667aA	8,4667aA		
1	11,1114aA	9,9699bA	9,5960bA		
2	6,7071cA	8,9504aA	7,9579bA		
3	5,329aA	4,8601aA	4,5919aB		
4	9,6855aA	8,2166bA	9,3389aA		
5	8,6170aA	8,0057bA	8,0086bA		
6	6,8060bA	8,0108aA	6,5417bA		
CLARO	*CP1	*CP2	*CP3	*CV1	*CV2
0	8,4667aA	8,4667aA	8,4667aA	8,4667aA	8,4667aA
1	9,4558aB	8,1739bcB	8,2719bB	7,3883bcB	6,9198cB
2	5,9111aA	4,9526abB	4,5277bB	4,7248bB	4,1389bB
3	7,4208aB	6,8602abB	5,1537cB	6,6544bB	4,4661cB
4	7,9852aB	6,9501bB	6,7847bB	6,2521bB	8,5057aB
5	6,8087bcB	6,4062cdB	6,0815dB	7,5506aA	7,0084bB
6	6,0051aB	5,0014abB	4,8038bcB	3,9331cB	5,0717abB

*letras minúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma linha** com $p > 0,05$

*letras maiúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma coluna quando comparadas diferentes condições de estocagem (escuro e claro)** com $p > 0,05$

*P1: PET comum; *P2: PET barreira ao O₂; *P3: PET barreira (O₂ + UV)

*V1: Frasco de vidro transparente; *V2: Frasco de vidro âmbar

*E: condicionamento na ausência de luz, **escuro**; *C: condicionamento na presença de luz, **claro**

5.2.5 Análise instrumental de cor

Segundo as orientações da IN nº1 de 2012, não há nenhum requisito estabelecido para caracterização e padronização da cor do azeite de oliva extra virgem no Brasil. Entretanto, este parâmetro pode ser usado complementarmente às análises padrões, a fim de se avaliar e acompanhar a qualidade do produto ao longo do tempo. Na Tabela 6 estão os valores de L^* , a^* , b^* encontrados para cada sistema de embalagem no decorrer dos seis meses de estocagem analisados.

Os valores finais observados pouco se diferenciaram dos iniciais L^* , a^* , b^* para os tratamentos mantidos no escuro. Nesta condição destaca-se a diferença significativa em relação as embalagens de PET e vidro que pode ser observada principalmente para os parâmetros a^* e b^* .

As amostras sob luz apresentaram valores de L^* mais elevado o que indica que estas mudaram sua tonalidade na escala de cinzas, apresentando ao final do experimento tons mais escuros. Em especial aquelas acondicionadas nas embalagens de PET (CP1, CP2, CP3).

A análise mês a mês das amostras acondicionadas na embalagem CP3, mostra que a barreira à luz e ao oxigênio teve ação significativa principalmente nos quatro primeiros meses. A partir deste intervalo, foram encontrados parâmetros cada vez mais semelhantes ao das amostras acondicionadas nas outras embalagens PET. Já a amostra acondicionada na embalagem CV2 distinguiu-se significativamente das demais desde os meses iniciais, mas mesmo assim, apresentou valores de L^* superiores aos encontrados pelas amostras no escuro. Ainda em relação ao parâmetro L^* , pode-se dizer que as embalagens de vidro de forma geral mostraram-se mais protetoras e, conseqüentemente, mais adequadas para o acondicionamento de azeite de oliva extra virgem, uma vez que preservaram por mais tempo as características iniciais do produto.

A tonalidade do azeite de oliva extra virgem foi quantificada pelas variáveis a^* e b^* . Estes parâmetros também foram influenciados pelo tipo do material da embalagem e pela barreira adicionada. De modo geral os resultados indicam que o vidro preservou por mais tempo as características iniciais do produto.

Ao avaliar a aceitabilidade de quatro tipos de azeite de oliva extra virgem, estudos de Recchia e colaboradores (2012) indicam que diferentes tipos de cor podem ter influência positiva ou negativa na aceitabilidade do produto quando exposto ao consumidor. Os autores destacam a baixa aceitação do azeite com cor verde escuro.

Estudos de Delgado; Guinards (2011) com consumidores norte-americanos indicam que 68% deles adquirem azeite de oliva extra virgem em grandes redes de supermercados. O que mostra as diferenças destes em relação aos tradicionais consumidores de azeite de oliva extra virgem, habitantes das regiões mediterrâneas, acostumados a degustar e valorizar principalmente os parâmetros intrínsecos do produto. Nesse mesmo sentido, estudos de Jiménez-Guerrero e colaboradores (2012) com os novos consumidores de azeite de oliva indicam uma maior valorização dos parâmetros extrínsecos como embalagem e preço sobre os atributos intrínsecos.

Tabela 6 Análise de cor L*a*b* em amostras de azeite de oliva extra virgem acondicionadas em diferentes sistemas de embalagem.

Cor L*a*b*		Escuro			Claro				
	Tempo (meses)	*EP1	*EP2	*EV1	*CP1	*CP2	*CP3	*CV1	*CV2
L*	0	78,77aA							
	2	78,92abA	78,81bA	78,87aA	82,13abB	82,25aB	81,6cB	81,8bcB	79,65dB
	4	79,16aA	79,3aA	78,88bA	84,46abB	84,56aB	84,11bcB	83,71cB	81,38dB
	6	79,4aA	79,16bA	78,77cA	85,35aB	85,46aB	85,56aB	84,92bB	83,12cB
a*	0	6,91aA							
	2	6,69aA	6,67aA	6,75aA	6,87bB	7,15aB	6,79bB	7,08aB	6,34cB
	4	5,73bA	5,82bA	6,23aB	6,29aB	6,26aB	6,02bB	5,75cA	5,29dB
	6	6,2aA	6,25aA	6,32aA	6,08aB	5,89bB	5,77bB	5,34dB	5,5cA
b*	0	111,9aA							
	2	111,85aA	111,76aA	111,92aA	113,34aB	113,34aB	113,22aB	112,65bB	112,5bB
	4	111,84bA	112,22aA	111,94bA	113,82bB	114,07aB	113,78bB	112,12cB	112,26cB
	6	112,17aA	112,08aA	111,52bA	114,09aB	114,04aB	114,22aB	112,06cB	112,68bB

*letras minúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma condição de estocagem** com $p > 0,05$

*letras maiúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença **estatística entre os valores quando comparadas as diferentes condições de estocagem (escuro e claro)** com $p > 0,05$

*P1: PET comum; *P2: PET barreira ao O₂; *P3: PET barreira (O₂ + UV)

*V1: Frasco de vidro transparente; *V2: Frasco de vidro âmbar

*E: condicionamento na ausência de luz, **escuro**; *C: condicionamento na presença de luz, **claro**

5.2.6 Cor Lovibond

A Tabela 7 representa a análise de cor na escala Lovibond (R, Y, B, N) encontrada para cada sistema de embalagem e as Figuras 15, 16, 17, e 18 representam a evolução visual da cor no decorrer dos seis meses de estocagem analisados

Conforme esperado, as amostras acondicionadas no escuro sofreram poucas alterações. Não havendo diferença significativa entre elas. Nas amostras acondicionadas sob iluminação, houve significativo aumento da escala R (vermelho) em especial para as amostras acondicionadas em embalagem de PET (CP1, CP2 e CP3) indicando o escurecimento das amostras. A partir do quarto mês não houve diferença entre as amostras nas escalas Y (amarelo) e B (azul). As amostras atingiram valores iguais a 70 na escala Y e zero na escala B e os mantiveram até o sexto mês. Aquelas acondicionadas em embalagens transparente de PET e vidro, devido a maior exposição à luz, foram as que mais rapidamente atingiram este estado. Por fim, todas as amostras sob iluminação apresentaram significativo aumento na escala N (neutro) com exceção das amostras nas embalagens CV2.

Estudos de Silva (2011) compararam o grau de proteção de embalagens PET e lata para azeite de oliva extra virgem e também apontam para o aumento nas escalas R e N quando embalagens de PET cristal foram expostas à luz. O que não ocorreu com as amostras acondicionadas em latas. De acordo com os resultados de Arruda e colaboradores (2006) o escurecimento observado em óleos pode ser atribuído às reações de decomposição dos pigmentos, especialmente os carotenoides.

Tabela 7 Cor Lovibond em amostras de azeite de oliva extra virgem acondicionadas em diferentes sistemas de embalagem.

Cor Lovibond		Escuro					Claro			
	Tempo (meses)	*EP1	*EP2	*EV1	*CP1	*CP2	*CP3	*CV1	*CV2	
R	0	3,2aA	3,2aA	3,2aA	3,2aA	3,2aA	3,2aA	3,2aA	3,2aA	
	2	3,9abA	4,1aA	3,8abA	4,3bB	4,9aB	4,3bB	4,4bB	3,5cA	
	4	3,3abA	3,5aA	3,3abA	5,6aB	5,6aB	5,3bB	5,1bB	3,3cB	
	6	3,2aA	3,1aA	3,1abA	5,5aB	5,4abB	5,2bB	4,9cB	3,8dB	
Y	0	71,3aA	71,3aA	71,3aA	71,3aA	71,3aA	71,3aA	71,3aA	71,3aA	
	2	72,38abA	72,62aA	72,37bA	70bB	70,37bB	70,42bB	70bB	71,6aB	
	4	71,32bA	71,68aA	71,4bA	70aB	70aB	70aB	70aB	70aB	
	6	71,18aA	71,18aA	71,1aA	70aB	70aB	70aB	70aB	70aB	
B	0	1,3aA	1,3aA	1,3aA	1,3aA	1,3aA	1,3aA	1,3aA	1,3aA	
	2	2,38abA	2,62aA	2,37abA	0bB	0,37bB	0,42bB	0bB	1,6aB	
	4	1,3bA	1,7aA	1,5bA	0aB	0aB	0aB	0aB	0aB	
	6	1,4aA	1,2aA	1,1aA	0aB	0aB	0aB	0aB	0aB	
N	0	0aA	0aA	0aA	0aA	0aA	0aA	0aA	0aA	
	2	0aA	0aA	0aA	0aA	0aA	0aA	0aA	0aA	
	4	0aA	0aA	0aA	0,9aB	0,9abB	0,9aB	0,8bB	0cB	
	6	0aA	0aA	0aA	1abB	0,9bB	1,1aB	1abB	0,1cB	

*letras minúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma condição de estocagem** com $p > 0,05$

*letras maiúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores quando comparadas as diferentes condições de estocagem (escuro e claro)** com $p > 0,05$

*P1: PET comum; *P2: PET barreira ao O₂; *P3: PET barreira (O₂ + UV)

*V1: Frasco de vidro transparente; *V2: Frasco de vidro âmbar

*E: condicionamento na ausência de luz, **escuro**; *C: condicionamento na presença de luz, **claro**



Figura 15 Análise visual da evolução da cor em azeite de oliva a cada dois meses para embalagens P1. De cima para baixo: tempo zero, tempo dois: claro (imagem à esquerda) e escuro (imagem à direita), tempo quatro: claro e escuro, tempo seis: claro e escuro.



Figura 16 Análise visual da evolução da cor em azeite de oliva a cada dois meses para embalagens P2. De cima para baixo: tempo zero, tempo dois: claro (imagem à esquerda) e escuro (imagem à direita), tempo quatro: claro e escuro, tempo seis: claro e escuro.



Figura 17 Análise visual da evolução da cor em azeite de oliva a cada dois meses para embalagens P3. De cima para baixo: tempo zero, tempo dois: claro (imagem à esquerda) e escuro (imagem à direita), tempo quatro: claro e escuro, tempo seis: claro e escuro



Figura 18 Análise visual da evolução da cor em azeite de oliva a cada dois meses para embalagens V1. De cima para baixo: tempo zero, tempo dois: claro (imagem à esquerda) e escuro (imagem à direita), tempo quatro: claro e escuro, tempo seis: claro e escuro

5.2.7 Coeficiente de Extinção Específica

Segundo a IN nº1 de 2012, este índice representa a absorção da radiação UV a 232nm e 270nm. Estes coeficientes servem como indicativos em relação a qualidade, conservação, e etapas do processamento do azeite de oliva (KIRITSAKIS; CHRISTIE, 2003). Nas Tabelas 8 e 9 estão os valores do coeficiente de extinção específica encontrados.

Os valores iniciais de K_{232} e K_{270} foram respectivamente 1,6110 e 0,163 e se enquadram dentro da norma vigente para classificação como azeite de oliva extra virgem no Brasil. As amostras condicionadas no escuro, influenciadas principalmente pelas reações envolvendo o oxigênio, apresentaram valores de K_{232} menores que 2,5 durante os seis meses de análise, embora algumas amostras tenham ficado perto do limiar. Em relação a estas amostras, aquelas acondicionadas nas embalagens do tipo EP1 foram as que apresentaram os valores de K_{232} mais elevados. Além disso, até o terceiro mês a embalagem de vidro preservou por mais tempo os valores de K_{232} , o que provavelmente indica a capacidade deste sistema em retardar o início das reações oxidativas e, conseqüentemente, a geração de produtos de oxidação primária.

Em relação as amostras submetidas a iluminação, não foi identificado comportamento padrão e nenhuma distinção significativa entre elas. Notou-se apenas que houveram oscilações e de certa forma aumento dos coeficientes com o tempo. As amostras apresentaram valores de K_{232} semelhantes tanto no segundo como no sexto mês.

Resultados semelhantes foram encontrados por Silva (2010) no qual avaliou-se embalagens de PET e lata e sua influência na conservação de azeite de oliva extra virgem. Comportamentos semelhantes entre as amostras foram observados e houve diferenças significativas apenas em relação ao tempo. Estudos de Pristouri e colaboradores (2010) indicaram que amostras de azeite de oliva em embalagens de PET apresentaram valores de K_{232} superiores ao limites esperados em apenas três meses de estudo, quando acondicionadas sob luz. Enquanto embalagens de vidro no escuro mantiveram os coeficientes baixos por mais tempo, quando comparadas ao PET.

Tabela 8 Coeficiente de extinção específica a 232nm em amostras de azeite de oliva extra virgem acondicionadas em diferentes sistemas de embalagem.

K₂₃₂					
ESCURO					
Tempo (meses)/ Amostras	*EP1	*EP2	*EV1		
0	1,6110aA	1,6110aA	1,6110aA		
1	2,0053abA	2,1418aA	1,8236bA		
2	2,4497aA	2,0127bA	2,1406bA		
3	2,2432bA	2,3423aA	1,9266cA		
4	1,4401aA	1,4965aA	1,515aA		
5	2,067aA	1,9004bA	1,9809bA		
6	1,9468aA	1,7542cA	1,8868bA		
CLARO	*CP1	*CP2	*CP3	*CV1	*CV2
0	1,6110aA	1,6110aA	1,6110aA	1,6110aA	1,6110aA
1	1,583cB	1,944abB	1,9433aA	1,8235abA	1,7815bB
2	2,3449aA	2,2382aA	2,261aA	2,2083aA	1,9648aA
3	1,6094dB	1,8695bcB	2,1841aB	1,9621bA	1,7278cdB
4	2,1139aB	2,0974aB	1,9047bB	2,0478abB	2,1107aB
5	1,7579bcB	1,8762abA	1,7201cB	1,9180aA	1,8201abcB
6	1,9795aB	2,0653aB	2,0436aB	2,0157aB	2,1664aB

*letras minúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística entre os valores da mesma linha com $p > 0,05$

*letras maiúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma coluna quando comparadas diferentes condições de estocagem (escuro e claro)** com $p > 0,05$

*P1: PET comum; *P2: PET barreira ao O₂; *P3: PET barreira (O₂ + UV)

*V1: Frasco de vidro transparente; *V2: Frasco de vidro âmbar

*E: condicionamento na ausência de luz, **escuro**; *C: condicionamento na presença de luz, **claro**

Conforme representado na Tabela 9, os valores de K_{270} sofreram alterações com o tempo, principalmente as amostras expostas à iluminação. Estas inclusive ultrapassaram os limites previstos na legislação vigente nos primeiros três meses de análise.

Dentre as amostras acondicionadas no escuro observou-se aumento dos coeficientes de K_{270} em todas as amostras até o terceiro mês. A partir de então, houve queda dos valores até atingirem o patamar inicial no sexto mês. Não foi notada nenhuma tendência dentre o comportamento das amostras.

O efeito da luz, conforme mencionado, foi significativo. Observou-se expressivo aumento de K_{270} em todas as amostras expostas à iluminação. Em especial naquelas acondicionadas em CV1. Foram observados os maiores valores no terceiro e sexto mês. O acondicionamento nas embalagens CV2, provavelmente retardou o início das reações secundárias, uma vez que estas amostras apresentaram baixos coeficientes de K_{270} até o segundo mês. Inesperadamente, a partir do quarto mês foram as embalagens de PET que apresentaram os menores valores de K_{270} .

Segundo Stefanoudaki (2010) o índice de peróxido e os coeficientes K_{232} e K_{270} são os principais marcadores das reações de oxidação. Além disso, os valores de K_{270} normalmente se sobressaem em reações que envolvem a presença de luz. Estudos de Rahmani; Csallany (1998) confirmam que as menores alterações de qualidade encontradas em amostras de azeite de oliva extra virgem condicionadas no escuro são resultantes do efeito antioxidante de pigmentos naturais e compostos fenólicos. Entretanto, caso a embalagem apresente elevada taxa de permeabilidade ao oxigênio o processo de auto-oxidação é iniciado formando hidroperóxidos e, conseqüentemente, diversos outros compostos indesejáveis.

Tabela 9 Coeficiente de extinção específica a 270nm em amostras de azeite de oliva extra virgem acondicionadas em diferentes sistemas de embalagem.

K₂₇₀					
ESCURO					
Tempo(meses)/ Amostra	*EP1	*EP2	*EV1		
0	0,163aA	0,163aA	0,163aA		
1	0,1701cA	0,1901aB	0,1861bA		
2	0,1986aA	0,1853bA	0,2024aA		
3	0,2540aA	0,2046bB	0,1941bA		
4	0,1556aA	0,1536aA	0,1440bA		
5	0,1784bA	0,1756bA	0,1859aA		
6	0,161aA	0,156abA	0,1673aA		
CLARO					
	*CP1	*CP2	*CP3	*CV1	*CV2
0	0,163aA	0,163aA	0,163aA	0,163aA	0,163aA
1	0,1956cB	0,2001cB	0,2711aB	0,228bB	0,216bcB
2	0,2358abB	0,2626aB	0,2319bcB	0,2437abB	0,2056cB
3	0,2758bA	0,3135aA	0,3058abA	0,3121aA	0,3122aA
4	0,2502cB	0,2424cB	0,2554bcB	0,2863aB	0,2664bB
5	0,2544cB	0,2616cB	0,2859bB	0,3029aB	0,3035aB
6	0,2738dB	0,2946cB	0,2957cdB	0,3151bB	0,329aB

*letras minúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma linha** com $p > 0,05$

*letras maiúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença **estatística entre os valores da mesma coluna quando comparadas diferentes condições de estocagem (escuro e claro)** com $p > 0,05$

*P1: PET comum; *P2: PET barreira ao O₂; *P3: PET barreira (O₂ + UV)

*V1: Frasco de vidro transparente; *V2: Frasco de vidro âmbar

*E: condicionamento na ausência de luz, **escuro**; *C: condicionamento na presença de luz, **claro**

5.2.8 Análise de clorofila total por espectrofotometria de absorção

Como pode ser observado na Tabela 10, o teor inicial de clorofila encontrado foi de 14,03 mg/kg e durante os seis meses de análise, conforme esperado, houve redução significativa deste número. Na ausência de iluminação, não houve diferença significativa entre as amostras acondicionadas em diferente embalagens, além disso, observou-se um comportamento muito semelhante entre elas. O valor encontra-se dentro do esperado para azeite de oliva extra virgem segundo Minguéz-Mosquera; Rejano-Navarro (1991).

As amostras expostas à iluminação apresentaram uma queda mais acentuada no teor de clorofila, principalmente aquelas acondicionadas em embalagens convencionas (CP1 e CV1), atingindo o zero ao final de seis meses. O azeite acondicionado em embalagens CV2 distinguiram-se das demais apresentando deterioração significativa dos compostos clorofílicos somente a partir do 4º mês, e ao final de seis meses o teor encontrado foi de 3,29 mg/kg.

Além disso, nota-se nas Figuras 19 e 20 que o simples aumento da barreira ao oxigênio não foi efetivo para se evitar a degradação da clorofila. Em contrapartida, com o aumento em conjunto da barreira tanto ao oxigênio quanto à luz UV conseguiu-se postergar a deterioração do pigmento.

Os resultados confirmam a influência direta da luz na degradação deste pigmento que atua como agente fotossensibilizador. Conforme relatado também por Caponio e colaboradores (2005), Marzouk; Riahi (2000) e Psomiadou; Tsimidou (1998).

Tabela 10 Teor de clorofila (mg feofitina a/kg) em amostras de azeite de oliva extra virgem acondicionadas em diferentes sistemas de embalagem

Teor de clorofila (mg feofitina a/kg)					
ESCURO					
Tempo (meses)/Amostras	*EP1	*EP2	*EV1		
0	14,03aA	14,03aA	14,03aA		
1	14,01aA	13,98aA	13,84aA		
2	13,76aA	13,46aA	13,57aA		
3	13,11aA	13,01aA	13,09aA		
4	13,11aA	12,99aA	13,01aA		
5	6,5aA	6,49aA	6,47aA		
6	6,48aA	6,49aA	6,45aA		
CLARO	*CP1	*CP2	*CP3	*CV1	*CV2
0	14,03aA	14,03aA	14,03aA	14,03aA	14,03aA
1	3,17cB	3,11cB	9,29bB	2,83cB	13,70aA
2	2,70cB	2,01cB	7,24bB	2,12cB	13,04aA
3	0,13cB	0,15cB	3,16bB	0,20cB	13,09aA
4	0,03cB	0,08cB	0,31bB	0,04cB	13,07aA
5	0,03cB	0,05cB	0,11bB	0,01cB	6,36aA
6	0,01bB	0,01bB	0,03bB	0,00bB	3,29aB

*letras minúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma linha** com $p > 0,05$

*letras maiúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma coluna quando comparadas diferentes condições de estocagem (escuro e claro)** com $p > 0,05$

*P1: PET comum; *P2: PET barreira ao O₂; *P3: PET barreira (O₂ + UV)

*V1: Frasco de vidro transparente; *V2: Frasco de vidro âmbar.

*E: condicionamento na ausência de luz, **escuro**; *C: condicionamento na presença de luz, **claro**

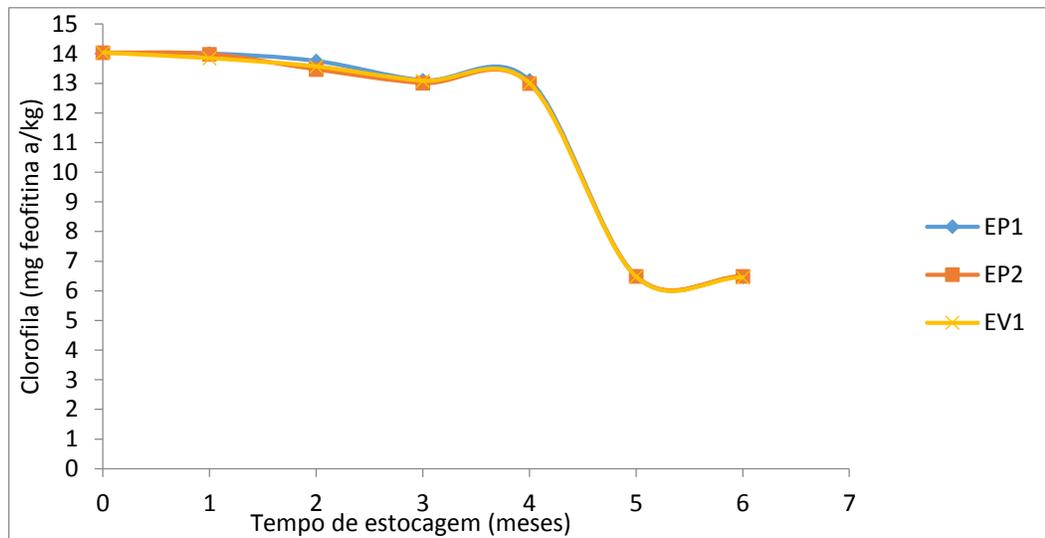


Figura 19 Comportamento de amostras de azeite de oliva extra virgem em relação ao teor de clorofila, quando acondicionadas no **escuro** em diferentes sistemas de embalagem.

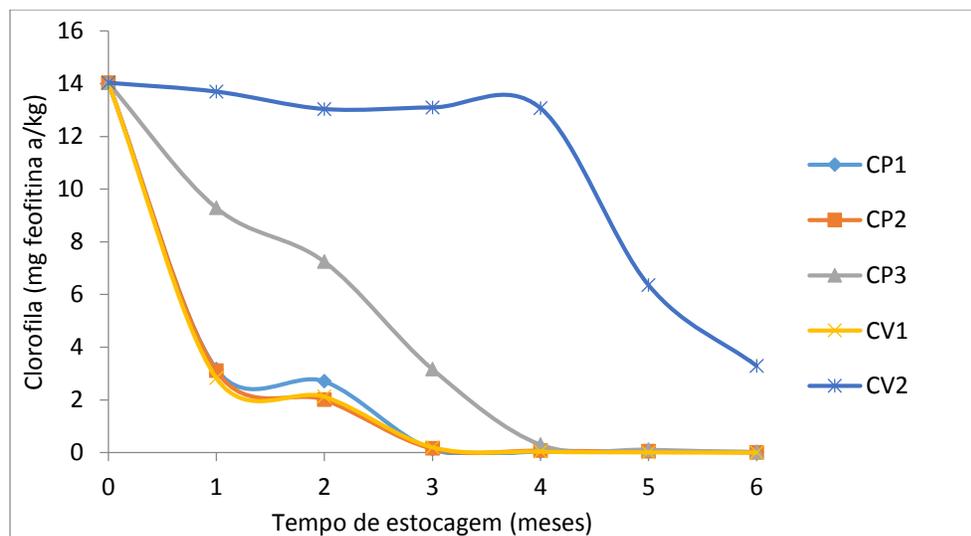


Figura 20 Comportamento de amostras de azeite de oliva extra virgem em relação ao teor de clorofila, quando expostas à **iluminação** em diferentes sistemas de embalagem.

5.2.9 Análise de carotenoides por espectrofotometria de absorção

Conforme descrito em Araújo (2008), durante as reações de oxidação os carotenoides reagem com os radicais peroxil, hidroxil e ainda com o oxigênio singlete tendo como consequência a perda da coloração característica.

Em relação ao teor de carotenoides, apesar desse ser relativamente reduzido, foi considerada a importância de se estudar este parâmetro a fim de melhor compreender o efeito protetor dos sistemas de embalagem. Assim, conforme apresentado na Tabela 11, houve diferença significativa entre os tratamentos sob influência da luz. Dentre as amostras no escuro, nota-se uma pequena diferença entre aquelas acondicionadas em EP1 a partir do terceiro mês, atribuída a maior permeabilidade dessa embalagem ao oxigênio. As embalagens EP2 e EV1 apresentaram comportamento semelhante em relação a preservação dos carotenoides indicando boa eficiência da barreira ao O₂ adicionada ao PET (Figura 21 e 22).

Apesar da redução do teor de carotenoides não ter sido tão expressiva quanto a de clorofila, uma vez que foi observada redução de 50% do teor apenas no quinto mês, as amostras mais afetadas também foram CP1 e CV1 o que foi atribuído à ação da luz.

Nesse mesmo sentido, Cecchi e colaboradores (2010) após analisar alguns parâmetros de qualidade de azeite de oliva extra virgem acondicionado em embalagens PET comum e com absorvedor de oxigênio, foi constatado que houve redução dos teores de carotenoides em todas as amostras, tanto as que ficaram no escuro quanto as submetidas à iluminação. Entretanto, menores perdas foram observadas nas amostras acondicionadas em embalagens com absorvedores de oxigênio e aquelas que ficaram no escuro. Após a análise de outros parâmetros concluíram que o uso desses absorvedores de oxigênio dispersos na matriz de PET são indicados para manutenção das características sensoriais, químicas e nutricionais desejáveis para o azeite de oliva extra virgem.

Sacchi e colaboradores (2008) avaliaram as diferenças sofridas pelo azeite de oliva extra virgem acondicionado em vidro e PET com distintas concentrações de absorvedor de oxigênio durante seis meses. Foi encontrada grande redução do pigmento clorofila, e ao mesmo tempo reduções menores, mas não menos significativas para os carotenoides. Fato também observado por Psomiadou; Tsimidou (1998) e atribuído ao caráter protetor do α tocoferol em relação aos carotenoides.

Tabela 11 Teor de carotenoides (mg/kg) em amostras de azeite de oliva extra virgem acondicionadas em diferentes sistemas de embalagem

Teor de carotenoides (mg/kg)						
ESCURO						
Tempo (meses)/ Amostras	*EP1	*EP2	*EV1			
0	2,02aA	2,02aA	2,02aA			
1	1,92aA	1,92aA	1,97aA			
2	1,91aA	1,89aA	1,89aA			
3	1,31bA	1,84aA	1,89aA			
4	1,15bA	1,7aA	1,72aA			
5	0,94bA	1,69aA	1,6aA			
6	1,03bA	1,46aA	1,46aA			
CLARO	*CP1	*CP2	*CP3	*CV1	*CV2	
0	2,02aA	2,02aA	2,02aA	2,02aA	2,02aA	2,02aA
1	1,65aB	1,63aB	1,88aB	1,54aB	1,69aB	1,69aB
2	1,28bB	1,53aB	1,67aB	1,21bB	1,57aB	1,57aB
3	1,13bB	1,44aB	1,49aB	1,17bB	1,41aB	1,41aB
4	1,05bB	1,33aB	1,4aB	1,17bB	1,4aB	1,4aB
5	1,01bB	1,18aB	1,25aB	1,04bB	1,22aB	1,22aB
6	0,58bB	0,98aB	1,15aB	0,78bB	1,1aB	1,1aB

*letras minúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma linha** com $p > 0,05$

*letras maiúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma coluna quando comparadas diferentes condições de estocagem (escuro e claro)** com $p > 0,05$

*P1: PET comum; *P2: PET barreira ao O₂; *P3: PET barreira (O₂ + UV)

*V1: Frasco de vidro transparente; *V2: Frasco de vidro âmbar

*E: condicionamento na ausência de luz, **escuro**; *C: condicionamento na presença de luz, **claro**

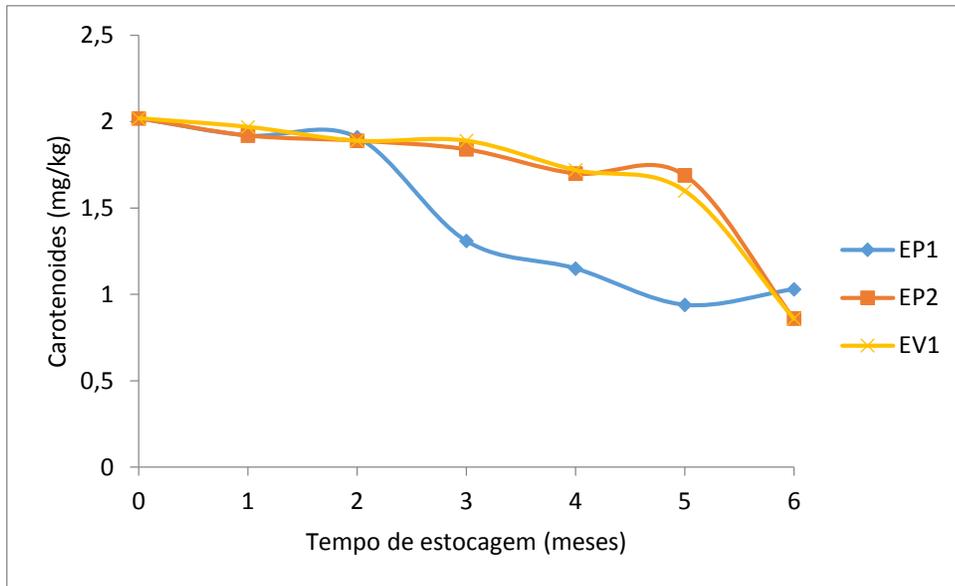


Figura 21 Comportamento de amostras de azeite de oliva extra virgem em relação ao teor de carotenoides, quando acondicionadas no **escuro** em diferentes sistemas de embalagem.

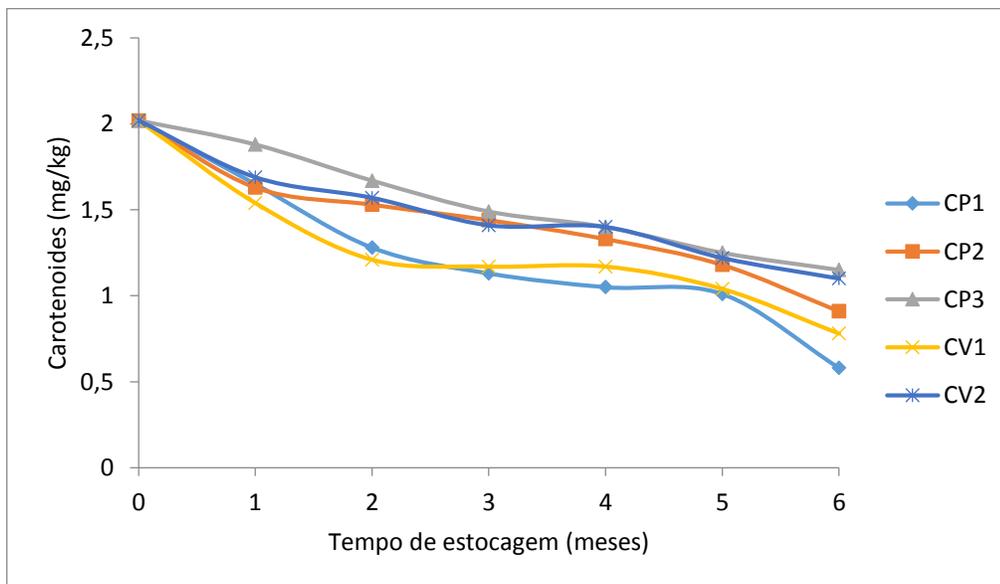


Figura 22 Comportamento de amostras de azeite de oliva extra virgem em relação ao teor de carotenoides, quando expostas à **iluminação** em diferentes sistemas de embalagem.

5.2.10 Análise colorimétrica de fenóis totais por espectrofotometria de absorção

Como pode ser observado na Tabela 12 os valores de fenóis totais foram influenciados pelos diferentes sistemas de embalagem e estocagem. Na condição do escuro, nota-se que houve uma pequena redução no teor inicial observada em todas as amostras. Deve-se destacar também que as médias entre os tratamentos acondicionados nas embalagens do tipo EP2 e EV1 conservaram por mais tempo valores elevados de compostos fenólicos. O que não foi observado na embalagem de EP1.

Quando expostas à radiação observou-se maior redução dos teores de fenóis. Pode-se agrupar as embalagens em três níveis de acordo com o seu efeito protetor: CV1 e CV2 foram as que apresentaram maiores teores ao final dos seis meses, seguidas de CP2 e CP3 e por fim, a embalagem do tipo CP1. De acordo com os resultados, é provável que as diferenças encontradas sejam resultantes da maior ou menor barreira ao oxigênio das embalagens

Nesse sentido, Mendéz; Falqué (2007) avaliaram o efeito do tempo de estocagem e tipos de embalagem nos índices de qualidade de amostras comerciais de azeite de oliva extra virgem. As embalagens avaliadas (PET transparente, PET opaco, vidro transparente, lata e embalagem cartonada) foram condicionadas sob luz durante seis meses e como resultado houve redução significativa de compostos fenólicos em todas as amostras analisadas. Os autores concluem que sistemas de embalagem com barreira à luz e aos gases são primordiais para se manter a estabilidade do azeite de oliva extra virgem.

Tabela 12 Teor de fenóis totais (mg ac galico/kg) em amostras de azeite de oliva extra virgem acondicionadas em diferentes sistemas de embalagem

Comp Fenólicos Totais (mg ac galico/kg)					
ESCURO					
Tempo/Amostras	*EP1	*EP2	*EV1		
0	158 aA	158 aA	158 aA		
3	115,3 bA	128 aA	131,6 aA		
6	81,7 bA	96,15 aA	92,4 aA		
CLARO					
	*CP1	*CP2	*CP3	*CV1	*CV2
0	158 aA	158 aA	158 aA	158 aA	158 aA
3	81,7 cB	98,5 bB	102,2 bB	114,8 aB	112 aB
6	52,3 cB	68,8 bB	62,4 bB	76,5 aB	74,8 aB

*letras minúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma linha** com $p > 0,05$

*letras maiúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma coluna quando comparadas diferentes condições de estocagem (escuro e claro)** com $p > 0,05$

*P1: PET comum; *P2: PET barreira ao O₂; *P3: PET barreira (O₂ + UV)

*V1: Frasco de vidro transparente; *V2: Frasco de vidro âmbar

*E: condicionamento na ausência de luz, **escuro**; *C: condicionamento na presença de luz, **claro**

5.2.11 Análise de tocoferóis totais por cromatografia líquida de alta eficiência

O conteúdo de tocoferóis em óleos vegetais está relacionado as etapas de processamento. Óleos refinados, por exemplo, podem apresentar valores até 50% menores quando comparados ao óleo bruto (IOC, 2013). Soma-se a este fator, as perdas durante as etapas de estocagem e armazenamento, em decorrência principalmente da ação da luz, oxigênio e temperatura (SIMONE, EITENMILLER, 1998; BARRERA-ARELLANO *et al.*, 2002). Os resultados, expressos na Tabela 13, Figura 23 e 24, indicam que o tempo e diferentes condições de estocagem influem diretamente no teor de α -tocoferol contido no produto final.

No escuro, inicialmente a queda dos valores encontrados ocorreu de forma mais lenta. Nesta condição, as embalagens de PET apresentaram comportamento semelhante entre si. Ou seja, mesmo com o uso da blenda de PET e Nylon MXD6® e dos aditivos ocorreu deterioração da vitamina E neste tipo de embalagem. Os valores apresentados pelas embalagens de vidro (EV1) foram significativamente superior aos observados para o PET, mas a diferença entre eles foi pequena. É importante salientar, conforme observado por Sarantópoulos e colaboradores (2002), que apesar da permeabilidade ao oxigênio ser um fator importante, não é apenas esta propriedade do material que garante a estabilidade do produto final em se tratando de produtos sensíveis ao oxigênio. Os percentuais de oxigênio incorporados ao produto, disponível no espaço livre da embalagem e a hermeticidade do fechamento devem ser levados em consideração. Assim, a partir do segundo mês, inesperadamente foi notado a redução brusca dos valores de α -tocoferol atingindo nível zero para todos os sistemas de embalagem analisados.

Quando submetidas a incidência de luz, notou-se a maior redução dos teores encontrados em todas as amostras. A embalagem CV2, aquela com maior espectro de proteção à luz, maior barreira a gases e vapor de água, conservou os maiores teores da vitamina E até o segundo mês. Em contrapartida, a embalagem CV1 foi a que apresentou a maior degradação da vitamina. Além disso, não houve diferença significativa entre as amostras armazenadas entre as embalagens de PET, conforme também observado no escuro. Assim, pode-se dizer que as reações de

degradação foram influenciadas por diversos fatores dentre eles TPVA, TPO₂, transmitância de luz, fechamento das embalagens dentre outros. Além disso, apesar da CLAE ser amplamente utilizada e preferida pela maioria dos pesquisadores (Shin; Godber, 1994); a redução dos teores de α -tocoferol até o nível zero em todos os sistemas analisados pode ser atribuída a algum rearranjo sofrido pela molécula e como consequência a não detecção pela metodologia utilizada. Conforme observado por Bandarrra e colaboradores (1999) e Lerma-García e colaboradores (2009), a formação de compostos oxidados derivados do tocoferol, possivelmente interferem na detecção e conseqüentemente, na correta quantificação de tocoferol durante o tempo de vida de prateleira.

Estudos de Capitani e colaboradores (2011) avaliaram a influência do tempo de estocagem e da temperatura na concentração de tocoferol em óleo de gérmen de trigo. Como resultados, foi observado redução dos teores de tocoferóis totais e também do α -tocoferol seguindo a tendência de reação cinética de primeira ordem dependente do tempo de estocagem. O efeito da temperatura não foi significativo.

Nesse mesmo sentido, estudos de Psomiadou (2002) avaliaram o efeito da auto-oxidação na concentração de tocoferóis por meio do acondicionamento de azeite de oliva virgem em embalagens de vidro transparente durante 24 meses e foi observado reduções dos valores. A influência da luz foi estudada por Sacchi e colaboradores (2008) que avaliaram as diferenças na estabilidade do azeite de oliva extra virgem acondicionado em vidro e PET expostos a iluminação durante seis meses. Ao final do experimento também foi encontrada grande redução dos teores de tocoferol. Por fim, estudos de Silva (2010) envolvendo a aplicação de Nitrogênio (N₂) em embalagens para conservação de azeite de oliva extra virgem, indicaram que não houve influência do N₂ na variação dos teores de α -tocoferol. Além disso, também foi observado que a condição de acondicionado sob proteção da luz manteve elevado teor de α -tocoferol por mais tempo.

Nota-se que são necessários mais estudos químicos a fim de se avaliar a estabilidade das moléculas de tocoferol quando expostas à luz, além de se esclarecer se o composto perde ou não sua função antioxidante, quando exposto a tal condição, e quais as possíveis conseqüências dessa modificação.

Tabela 13 Teor de α -tocoferol (mg/kg) em amostras de azeite de oliva extra virgem acondicionadas em diferentes sistemas de embalagem

α- tocoferol (mg/kg)					
ESCURO					
Tempo/Amostras	*EP1	*EP2	*EV1		
0	300,5aA	300,5aA	300,5aA		
2	220,86bA	223,58bA	233,22aA		
4	0,0aA	0,0aA	0,0aA		
6	0,0aA	0,0aA	0,0aA		
CLARO					
	*CP1	*CP2	*CP3	*CV1	*CV2
0	300,5aA	300,5aA	300,5aA	300,5aA	300,5aA
2	121,9bB	125,05bB	125,78bB	84,07cB	147,88aB
4	0,0aA	0,0aA	0,0aA	0,0aA	0,0aA
6	0,0aA	0,0aA	0,0aA	0,0aA	0,0aA

*letras minúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença estatística **entre os valores da mesma linha** com $p > 0,05$

*letras maiúsculas iguais ao lado dos resultados significam que não há diferença **estatística entre os valores da mesma coluna quando comparadas diferentes condições de estocagem (escuro e claro)** com $p > 0,05$

*P1: PET comum; *P2: PET barreira ao O_2 ; *P3: PET barreira ($O_2 + UV$)

*V1: Frasco de vidro transparente; *V2: Frasco de vidro âmbar

*E: condicionamento na ausência de luz, **escuro**; *C: condicionamento na presença de luz, **claro**

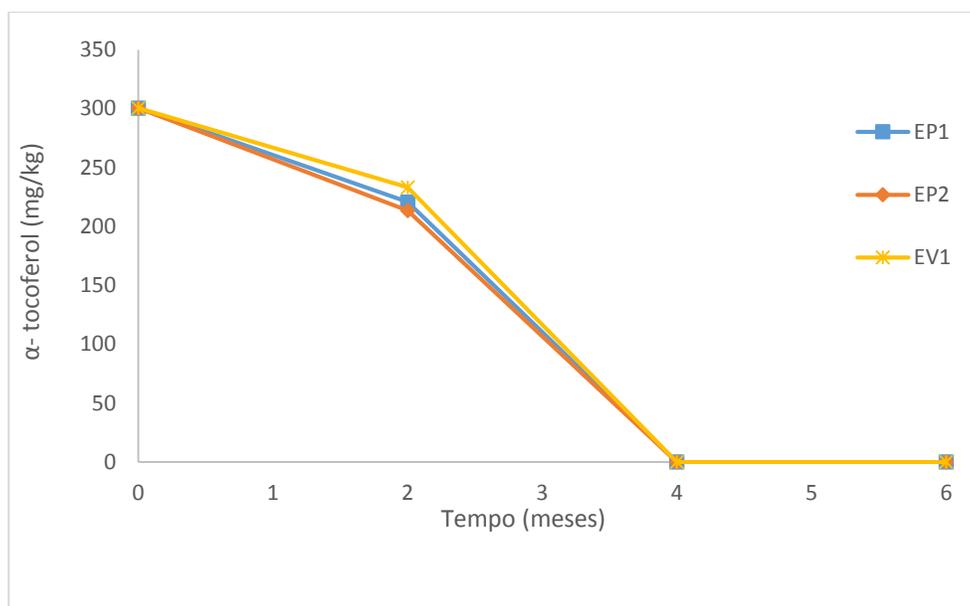


Figura 23 Comportamento de amostras de azeite de oliva extra virgem em relação ao teor α -tocoferol, quando acondicionadas no **escuro** em diferentes sistemas de embalagem.

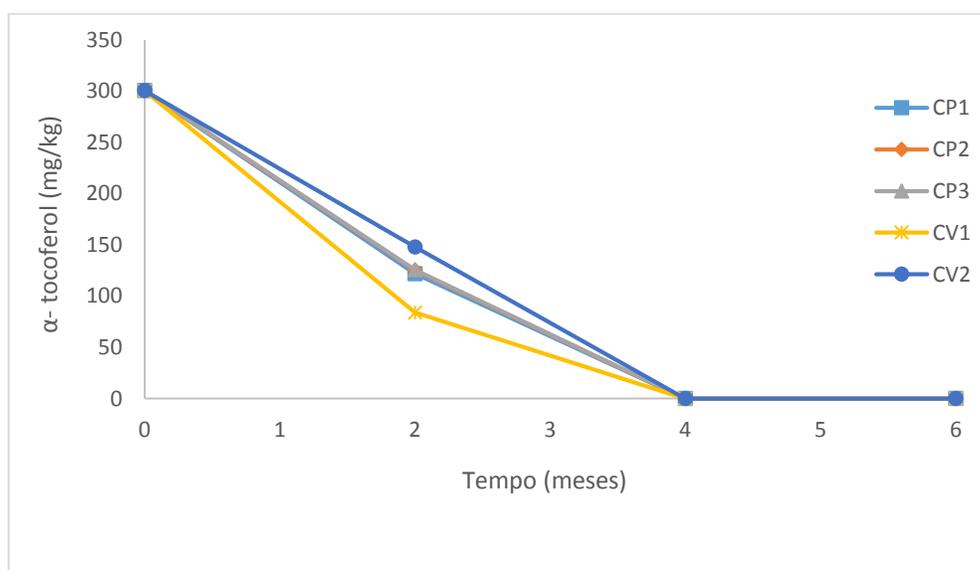


Figura 24 Comportamento de amostras de azeite de oliva extra virgem em relação ao teor de α -tocoferol, quando expostas à **iluminação** em diferentes sistemas de embalagem.

6. Conclusões

A qualidade do azeite de oliva durante o período avaliado foi influenciada pelo tipo de material, condição de armazenamento e tempo de estocagem.

As embalagens que apresentaram maior espectro de proteção à luz, foram as embalagens de vidro âmbar, seguidas da embalagem de PET com barreira ao oxigênio e absorvedor de luz UV. Da mesma maneira, a embalagem com menor permeabilidade ao oxigênio foram as de vidro seguidas pela embalagem de PET com barreira ao oxigênio.

A ação da luz sobre as embalagens de vidro e de PET transparente reduziu a zero os percentuais iniciais de clorofila e a 50% os carotenoides encontrados no azeite de oliva. Nesta condição, a embalagem de vidro âmbar apresentou a melhor proteção durante o período de estudo. Já o sistema de embalagem PET com barreira ao oxigênio e à luz mostrou-se efetivo ao prolongar a estabilidade dos pigmentos. Em se tratando de alimentos menos suscetíveis do que o óleo, este pode ser uma opção.

A cor foi influenciada tanto pelo efeito da luz, quanto pelo tipo de material. Nesse sentido, as embalagens de vidro também foram as que preservaram por mais tempo as características iniciais do produto. Em contrapartida, as embalagens de PET com barreira ao oxigênio e à radiação UV foram efetivas apenas nos primeiros meses.

O teor de compostos fenólicos totais foi afetado pelo sistema de embalagem, sendo que aqueles com maior barreira ao oxigênio se mostraram mais eficientes.

Os teores de α -tocoferol foram influenciados até o segundo mês principalmente pelas condições de estocagem e tipo de material da embalagem. A partir de então, os teores foram reduzidos de forma drástica em todos os sistemas de embalagem e provavelmente, devido a reações de oxidação não foi possível sua detecção e correta quantificação pela metodologia utilizada.

De forma geral, sob o abrigo da luz, tanto a embalagem de PET com absorvedor de oxigênio como o vidro foram efetivas nos primeiros meses, surgindo como uma opção dependendo da aplicação e das características do azeite a ser acondicionado. Entretanto, sob efeito da luz, a embalagem de vidro âmbar mostrou-se a mais indicada para manutenção da qualidade do azeite de oliva devido as suas propriedades intrínsecas somada a barreira à luz.

Conclui-se que aditivos do tipo estabilizantes de radiação UV não foram efetivos nas condições de estudo, porém o uso de absorvedores de oxigênio aliado a tecnologia de blendas pode ser uma alternativa para a área de embalagem de azeite e óleos. Entretanto, essa alternativa precisa ser aprimorada e aliada a dispositivos que garantam a qualidade e segurança dos alimentos como embalagens inteligentes, adequado sistema de fechamento dentre outros.

Considerando a demanda crescente e a distribuição global de azeite de oliva virgem e extra virgem é de fundamental importância ações efetivas e multidisciplinares que atuem na conscientização e maior divulgação sobre os parâmetros e indicadores de qualidade do produto.

Sugere-se estudos futuros visando o aprimoramento da tecnologia dos sistemas de envase e embalagem (materiais, aditivos, fechamento) para azeite, óleos, gorduras e alimentos que contenham compostos funcionais.

Sugere-se também estudos futuros que avaliem os fatores que afetam a estabilidade e funcionalidade dos tocoferóis nos alimentos.

7. Referências Bibliográficas

ALVES, R. M.V.; JAIME, S. B. M.; GONÇALVES, M. P.; SUZUKI, P.W. Embalagens plásticas e de vidro para produtos farmacêuticos: avaliação das propriedades de barreira à luz **Revista de Ciência Farmaceutica Básica Apl** v. 29, n.2, p. 167-178, 2008

AOCS. American Oil Chemists Society. **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**. 5 ed., Champain: AOCS, 2004.

ARAÚJO, J. M. A.; Química de Alimentos - Teoria e prática Ed UFV 4ª edição 2008

ARRUDA, C. S.; GARCEZ, W. S.; BARRERA-ARELLANO, D.; BLOCK, J. M. Industrial trial to evaluate the effect of oxygen concentration on overall quality of refined, bleached and deodorized soybean oil in pet bottles **Journal of the American Oil Chemists Society**, 83:797–801 2006.

ASOLIVA Associação Espanhola da Indústria e Comércio Exportador de Azeite de Oliva. Disponível em: <www.azeite.com.br>. Acesso em 15 de outubro, 2013.

ASTM Standard D2911-94 (2005): Standard Specification for Dimensions and Tolerances for Plastic Bottles. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.

ASTM Standard D4166-99 (2004) e1: Standard Test Method for Measurement of Thickness of Nonmagnetic Materials by Means of a Digital Magnetic Intensity Instrument. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

ASTM Standard D1003-07 (2007): Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

ASTM Standard F1307-02 (2007): Standard Test Method for Oxygen Transmission Rate Through Dry Packages Using a Coulometric Sensor. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.

ASTM Standard D4279-95 (2003): Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Shipping Containers-Constant and Cycle Methods. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2003.

AZEREDO, H. M. C. **Maximização da estabilidade oxidativa de óleo de soja acondicionado em garrafas plásticas** Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil 2001

BAIANO, A.; MARCHITELLI, V.; TAMAGNONE, P.; DEL NOBILE, M. A.; Use of active packaging for increasing ascorbic acid retention in food beverages. **J. Food Sci.** 69: E502–E508 2004

BANDARRAA, N. M.; CAMPOS, R. M.; BATISTA, I. ; NUNES, M. L.; EMPIS, J. M. Antioxidant synergy of a-tocopherol and phospholipids **Journal of American Oil Chemists's Society** 76: 905-913. 1999.

BARRERA ARELLANO, D., MÉNDEZ, V. R., VELASCO, J., RUÍZ, G. M., DOBARGANES, C. **Journal of the Science of Food and Agriculture** 82, 1696, 2002.

BOLIN, H. R.; HUXSOLL, C. C. Storage Stability of Minimally Processed Fruit **Journal of Food Process**. Pres. 13, 281–292 1989.

- BOSKOU, D. Olive Oil: Chemistry and Technology 2 Ed AOCS Press 2006.
- BOVE, S.; MARTORIELLO, T.; SACCHI, R.; DEL NOBILE, M. A. Influenza delle caratteristiche geometriche del contenitore sulla cinetica di formazione degli idroperossidi nell'olio extravergine di oliva **Ricerche e innovazioni nell'industria alimentare** V. Chiriotti Editori: Pinerolo, Italia,; 244–251 2002.
- BRADLEY, D. G.; MIN, D. B. Singlet oxygen oxidation of foods. *Critical Reviews Food Science and Nutrition*, 31, 211–236 1992
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento IN N°1 de 30 de Janeiro de 2012 Regulamento Técnico do Azeite de Oliva e do Óleo de Bagaço de Oliva. 30 Janeiro, 2012.
- BROWN, W. E. Barrier design. *Plastics Food Packaging*, Hughes HA (ed.). Marcel Dekker: New York 293–357 1992
- CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 1a ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- CAPITANI, M.; MATEO, C. M.; NOLASCO, S. M. Effect of temperature and storage time of wheat germ on the oil tocopherol concentration. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 28 (2):243-250. 2011.
- CAPONIO, F.; BILANCIA, M., T.; PASQUALONE, A.; SIKORSKA, E.; GOMES, T. Influence of exposure to light on extra virgin olive oil quality during storage **European Food Research and Technology**, 221: 92–98. 2005.
- 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, 68f. Dissertação (mestrado em Ciência de Alimentos) apresentada na Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG 2006.
- CARRASCO-PANCORBO, A.; CRUCES-BLANCO, C.; SEGURACARRETERO, A.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A. Sensitive Determination of Phenolic Acids in Extra-Virgin Olive Oil by Capillary Zone Electrophoresis. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52 (22): 6687-6693. 2004.
- CARRASCO-PANCORBO, A.; CERRETANI, L.; BENDINI, A.; SEGURACARRETERO, A.; GALLINA-TOSCHI, T.; FERNÁNDEZ-GUTIÉRREZ, A. Analytical determination of polyphenols in olive oils. **Journal of Separation Science**, 28: 837-858. 2005.
- CECCHI, T.; PASSAMONTI, P.; CECCHI, P. Is it advisable to store olive oil in PET bottles **Food Reviews International**, 25: 271–283. 2009.
- CECCHI, T. A.; PASSAMONTI, P. B.; CECCHI, P. Study of the quality of extra virgin olive oil stored in PET bottles with or without an oxygen scavenger **Food Chemistry**, 120: 730–735. 2010.
- CHARLES, F.; GUILLAUME, C.; GONTARD, N. Effect of passive and active modified atmosphere packaging on quality changes of fresh endives. **Postharvest Biology and Technology** 48, 22–29 2008

CICERALE, S.; CONLAN, X. A.; SINCLAIR, A. J.; KEAST, R. S. J. Chemistry and Health of Olive Oil Phenolics. *Critical Reviews Food Science and Nutrition*, v. 49, p. 218-236, 2009.

CODEX STAN 33. Codex Standard for Olive Oils and Olive Pomace Oils. Codex Alimentarius Commission, FAO/WHO. Revision 2 (2003). Amendment in 2009.

COLTRO, L.; BURATIN, A. E. P. Garrafas de PET para óleo comestível **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 14 (3): 206-211. 2004.

COLTRO, L.; PADULA, M.; SARON, E. S.; BORGHETTI, J.; BURATIN, A. E. P. Evaluation of a UV absorber added to pet bottles for edible oil packaging **Packaging Technology and Science**, 16:-15-20. 2003.

CONAB. Balança Comercial do Agronegócio. Brasília, 2010. Disponível em: < www.conab.gov.br/conabweb/download/indicadores/0206-balanca-importacao.pdf> Acesso em: 21 de setembro 2011.

CONDE, C.; DELROT, S.; GERÓS, H. Physiological, biochemical and molecular changes occurring during olive development and ripening. **Journal of Plant Physiology**, 165: 1545-1562. 2008.

COUGHLIN, G.; SCHAMBONY, S. New UV Absorber for PET Packaging: Better Protection With Less discoloration **Journal of Plastic Film and Sheeting**, 24: 227 2008.

COVAS, M. Olive oil and the cardiovascular system. **Pharmacological Research**, 55: :175-186. 2007.

DABBOU, S.; GHARBI, I.; BRAHMI, F.; NAKBI, A.; HAMMAMI, M. Impact of packaging material and storage time on olive oil quality **African Journal of Biotechnology**, 74 (10): 16937-16947. 2011.

DELGADO, C.; GUINARD, J-X.; How do consumer hedonic ratings for extra virgin olive oil relate to quality ratings by experts and descriptive analysis ratings? **Food Quality and Preference**, 22:213-225. 2011.

DEL NOBILE MA, AMBROSINO ML, SACCHI R, MASI P. Design of plastic bottles for packaging of virgin olive oil. **Journal of Food Science**; 68: 170–175. 2003.

DI GIOVACCHINO, L.; SOLINAS, M.; MICCOLI, M. Effect of extraction systems on the quality of virgin olive oil **Journal of American Oil Chemists's Society**, 71: 1189-1194. 1994.

ENDO, Y.; USUKI, R.; KANEDA, T. Antioxidant effects of chlorophyll and pheophytin on the autoxidation of oils in the dark. The mechanism of antioxidative action of chlorophylls **Journal of the American Oil Chemists Society**, 62:866–871 1985.

FAKOURELIS, N.; LEE, E. C.; MIN, D. B. Effects of chlorophyll and B carotene on the oxidation stability of olive oil **Journal of Food Science**, 52: 234-235. 1987.

FARIA, J. A. F. **Recipientes de vidro para embalagem**. Campinas: FEA – UNICAMP, 2004. 13p. Publicação interna.

FARMER, E. H.; BLOOMFIELD, G. G.; SUNDRALINGAM, S.; SUTTON, D. A.; The course and mechanism of autoxidation reactions in olefinic and polyolefinic. **Transactions of the Faraday Society**, 38: 348. 1942.

FLOR, A. S Utilização do Controle Estatístico do Processo para o Monitoramento de Espessura em garrafa pet: Um estudo de caso. **Revista Especialize** On-line IPOG. Goiânia, n. 05, jul. 2013.

FLORES, J. D.; DOCK, L. L.; HAN, J. H. Active packaging technologies and applications. **Food Cosmetics and Drug Packaging**, [S.l.],20: 10-17. 1997.

FRANKEL, E. N. Lipid Oxidation. **The Oily Press**: Dundee, Scotland, 1998.

FRANKEL, E. N. Lipid oxidation 2nd ed. Bridgewater: Barnes, P.J. & Associates **The Oily Press**. 2005

GAMBACORTA, G.; DEL NOBILE, M. A.; TAMAGNONE, P.; LEONARDI, M.; FACCIA, M.; & LA NOTTE, E. Shelf-life of extra virgin olive oil stored in packages with different oxygen barrier properties. **Italian Journal of Food Science**, 16: 417–428. 2004.

GONÇALVES, A.; MENDES, R.; NUNES, M. L. Effect of Oxygen Absorber on the Shelf Life of Gilthead Seabream (*Sparus aurata*) **Journal of Aquatic Food Product Technology**, 13, (3): 49-59. 2004.

GUILLEN, M. D.; RUIZ, A. Oxidation process of oils with high content of linoleic acyl groups and formation of toxic hydroperoxy- and hydroxyalkenals. A study by ¹H nuclear magnetic resonance. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 85: 2413–2420. 2005.

GUGUMUS, F.; Zweifel, H. Light stabilizers Plastics additives handbook. 5 th ed. Munich: Hanser, 141- 425 2001.

IOC International Olive Council 2013 Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/colunas/vaivem/2013/11/1373778-producao-de-azeite-de-oliva-cresce-e-mercado-mundial-aposta-no-brasil.shtml>> Acesso em: 25 de março 2014.

JAKOBSEN, M.; JESPERSEN, L.; JUNCHER, D.; BECKER, E. M.; RISBO, J. Oxygen- and Light-barrier Properties of Thermoformed Packaging Materials Used for Modified Atmosphere Packaging. Evaluation of Performance under Realistic Storage Conditions **Packaging Technology and Science**,18: 265–272 .2005.

JENSEN, P. N.; SORENSEN, G.; BROCKHOFF, P.; BERTELSEN, G.; Investigation of Packaging Systems for Shelled Walnuts Based on Oxygen Absorbers **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 51 (17): 4941-4947. 2003.

KANAVOURAS, A.; COUTELIERES, F. A. Packaging of olive oil: Quality issues and shelf life predictions. **Food Reviews International**, 22: 381–404. 2006.

KANAVOURAS, A.; HERNANDEZ-MÜÑOZ, P.; COUTELIERES, F.; SELKE, S. Oxidation derived flavor compounds as quality indicators for packaged olive oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 81, 251–257. 2004.

KAYA, A.; TEKIN, A. R.; ONER, M. D. Oxidative stability of sunflower and olive oils: comparison between a modified active oxygen method and long term storage. **LWT- Food Science and Technology**, 26: 464–468. 1993.

KHAN, M. A.; SHAHIDI, F.; Rapid oxidation of commercial extra virgin olive oil stored under fluorescent light. **Journal of Food Lipids**, 6(4): 331–339. 1999.

KIRITSAKIS, A. K.; DUGAN, L. R. Effect of selected storage conditions and packaging materials on olive oil quality **Journal of the American Oil Chemists Society**, 61, 1868-1870, 1984.

KIRITSAKIS, A. K.; Olive oil: From the tree to the table 2nd ed. **Food and Nutrition Press**. 1998.

KIRITSAKIS, A.; KANAVOURAS, A.; KIRITSAKIS, K. Chemical analysis, quality control and packaging issues of olive oil **European Journal of Lipid Science and Technology**, 104: 628–638. 2002.

KIRITSAKIS, A.; CHRISTIE, W. Análisis de aceites comestibles **Manual del aceite de oliva** Madrid:MundiPrensa, 135-162. 2003.

KIRITSAKIS, A.; MARKAKIS, P. Olive Oil: A Review, **Advances in Food Research**, 31: 453-482. 1987.

LABUZA, T. P.; BREENE, W. M. Applications of "active packaging" for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. **Journal of Food Processing and Preservation**, [S.l.] 13 (1):1-69. 1989.

LANGE, J.; WYSER, Y. Recent innovations in barrier technologies for plastic packaging – a review. **Packaging Technology and Science**, 16(4): 149–158 .2003.

LÄUBLI, M. W.; BRUTTEL, P.A. Determination of the oxidative stability of fats and oils: Comparison between the active oxygen method (AOCS Cd 12-57) and the Rancimat method. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 63: 792-795. 1986.

LERMA-GARCÍA, M. J.; SIMÓ-ALFONSO, E. F.; CHIAVARO, E.; BENDINI, A.; LERCKER, G.; CERRETANI, L. Study of chemical changes produced in virgin olive oils with different phenolic contents during an accelerated storage treatment *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 57: 7834-7840. 2009

MACHADO, M. C. **Absorvedores de radiação ultravioleta em embalagens plásticas e em óleos vegetas: metodologia analítica e estudo de migração**. Campinas, 1997. Dissertação (Doutorado em Ciência de Alimentos) Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP 1997.

MALOBA, F. W., ROONEY, M. L. N.; GUYEN, M. Improved oxidative stability of sunflower oil in the presence of an oxygen-scavenging film. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 73: 181–185. 2006.

MARZOUK, B.; RIAHI, J. Temperature effects on the stability and the quality of two vegetable oils **Rivista Italiana delle Sostanze Grasse**, 77 (12): 835-840. 2000.

MÉNDEZ, A.I.; FALQUÉ, E. Effect of storage time and container type on the quality of extra virgin olive oil. **Food Control**, 18:521-529.2007.

MESTDAGH, F.; DE MEULENAER, B.; DE CLIPPELEER, J.; DEVLIEGHERE, F.; HUYGHEBAERT, A. Protective Influence of Several Packaging Materials on Light Oxidation of Milk, **Journal of Dairy Science**, 88 (2): 499-510. 2005.

MINGUEZ-MOSQUERA, M. I.; GARRIDO-FERNANDEZ, J. Pigments changes in olives during fermentation and brine storage **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 37:8-11. 1989.

MINGUEZ-MOSQUERA, M. I.; REJANO-NAVARRO, L.; GANDUL-ROJAS, B.; SANCHEZ-GOMEZ, A. H.; GARRIDO-FERNANDEZ, J. Color-pigment correlation in virgin olive oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 68:332-336 1991.

MOLLER, J. K. S.; JAKOBSEN, M.; WEBER, C. J.; MARTINUSSEN, T.; SKIBSTED, L. H.; BERTELSEN, G. Optimizing colour quality of modified atmosphere packed sliced meat products by control of critical packaging parameters **Meat Science**, 63: 169-175 2003.

MORTENSEN, G.; SORENSEN, J.; STAPELFELDT, H. Effect of light and oxygen transmission characteristics of packaging materials on photo-oxidative quality changes in semi-hard Havarti cheeses, **Packaging Technology and Science**: 15:121-127.2002.

MOYSSIADI, T.; BADEKA, A.; KONDYLIB, E. Effect of light transmittance and oxygen permeability of various packaging materials on keeping quality of low fat pasteurized milk: chemical and sensorial aspects. **International Dairy Journal**, 14: 429-436. 2004.

MURKOVIC, M.; LECHNER, S.; PIETZKA, A.; BRATACOS, M.; KATZOGIANNOS, E. Analysis of minor components in olive oil. **Journal of Biochemical and Biophysical Methods**, 61: 155-160. 2004.

OLIVA Associação Brasileira de Produtores, Importadores e Comerciantes de Azeite de Oliva Disponível em < <http://www.oliva.org.br/>> Acesso em 9 de setembro, 2013

OWEN, R. W.; GIACOSA, A.; HULL, W. E.; HAUBNER, R.; WÜRTELE, G.; SPIEGELHALDER, B.; BARTSCH, H. Olive-oil consumption and health: the possible role of antioxidants. **The Lancet Oncology**, 1:107-112. 2000.

PAPACHRISTOU, C.; BADEKA, A.; CHOULIARA, E. Evaluation of polyethylene terephthalate as a packaging material for premium quality whole pasteurized milk in Greece. Part 1. Storage in the dark. **European Food Research and Technology**, 223: 711-718. 2006.

PARRA, V.; VIGUERAB, J.; SÁNCHEZB, J.; PEINADO, B. J.; ESPÁRRAGO, C. F.; GUTIERREZA, J. I.; ANDRÉS, A. I. Effect of exposure to light on physico-chemical quality attributes of sliced dry-cured Iberian ham under different packaging systems **Meat Science**, 90 (1):224-236. 2012.

PASTORELLI, L.; TORRI, A.; RODRIGUEZ, S.; VALZACCHI, S.; SIMONEAU, C. Solid-phase micro-extraction (SPME-GC) and sensors as rapid methods for monitoring lipid oxidation in nuts. **Food Additives and Contaminants**, 24 (11): 1219–1225. 2007.

PEIXOTO, E. R. M.; SANTANA, D. M. N.; ABRANTES, S. Avaliação dos índices de identidade e qualidade do azeite de oliva- proposta para atualização da legislação brasileira. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 18 (4): 444-452. 1998.

PETTERSEN, M. K.; NILSSON, A.; ESPEDAL, A.; KOHLER, A. Prediction of oxygen transmission rate for thermoformed trays **Packaging Technology and Science**, 17:321-332. 2004.

PISCOPO, A.; POIANA, M. Packaging and Storage of Olive Oil. 2012.

PRISTOURI, G.; BADEKA, A.; KONTOMINAS, M. G Effect of packaging material Headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil **Food Control**, 21: 412–418. 2010.

PSOMIADOU, E.; TSIMIDOU, M. Simultaneous HPLC determination of tocopherols, carotenoids and chlorophylls for monitoring their effect on virgin olive oil oxidation **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 46: 5132-5138. 1998.

PSOMIADOU, E.; TSIMIDOU, M. On the role of squalene in olive oil stability **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 47: 4025-4032. 1999.

PSOMIADOU, E.; TSIMIDOU, M. Stability of virgin olive oil- Autooxidation studies **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 50: 716-721. 2002.

RABABAH, T. M.; FENG, H.; YANG, W.; ERIEFEJ, K.; AL-OMOUSH, M. Effect of type of packaging material on physicochemical and sensory properties of olive oil **International Journal of Agricultural and Biological Engineering**, 4 (4):66-72. 2011.

RAHMANI, M., CSALLANY, A. S. Role of minor constituents in the photooxidation of virgin olive oil **Journal of the American Oil Chemists Society**, 75:837–843 1998.

RECCHIA, A., MONTELEONE, E., TUORILA, H. Responses to extra virgin olive oil in consumers with varying commitment to oils, 24:153-161. 2012.

RICCI, A Serbevolezza , I segreti di un olio che dura di piu **Olivo e Olio**, 10:48-52. 2007.

RISCH, S. J. Food Packaging History and Innovations **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 57(18):8089-8092. 2009.

RIZZO, V.; TORRI, L.; LICCIARDELLO, F.; PIERGIOVANNI, L.; MURATORE, G.; Quality changes of extra virgin olive oil packaged in colour PET bottles stored under different lighting conditions **Packaging Technology and Science**, 2013.

ROBERTSON, G. L.; Permeability of thermoplastic polymers. **Food Packaging: Principles and Practice**. Marcel Dekker: New York, 73–110.1993.

ROBERTSON, G. **Food packaging** principles and practice. 2nd. ed. Boca Raton, FL: Taylor and Francis/CRC, 550 p, 2006.

RUPÉREZ, F. J., MARTÍN, D., HERRERA, E., BARBAS, C. **Journal of Chromatography A**, 934, 45. 2001.

SACCHI, R.; SAVARESE, M.; DEL REGNO, A.; PADUANO, A.; TERMINIELLO, R.; AMBROSINO, M. L. Shelf Life of Vegetable Oils Bottled in Different Scavenging Polyethylene terephthalate (PET) Containers, **Packaging Technology and Science**, 21: 269–277.2008.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; OLIVEIRA, L. M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M. V.; GARCIA, E. E. C. Embalagens plásticas flexíveis. Campinas: CETEA, 2002. 267p.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; GATTI, J. B.; HELLMEISTER, T. B. D. **Brazil Food Trends 2020**-Embalagens Importancia Estratégica Fiesp/Ital, 111-127. 2010.

SECKIN, M. A.; CANER, C.; RAHVALI, F. Effect of oxygen and carbon dioxide absorbers on strawberry quality **Postharvest Biology and Technology**, 62: 179–187. 2011.

SERVILI, M.; SELVAGGINI, R.; ESPOSTO, S.; TATICCHI, A.; MONTEDORO, G.; MOROZZI, G. Health and sensory properties of virgin olive oil hydrophilic phenols: agronomic and technological aspects of production that affect their occurrence in the oil. **Journal of Chromatography A**, (1–2), 113–127 2004.

SERVILI, M.; ESPOSTO, S.; FABIANI, R.; URBANI, S.; TATICCHI, A.; MARIUCCI, F.; SELVAGGINI, R.; MONTEDORO, G. F. Phenolic compounds in olive oil: antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure. **Inflammopharmacology**, 17:76-84, 2009.

SHIN, T. S; GODBER, J. S. Isolation of four tocopherols and four tocotrienols from a variety of natural sources by semi-preparative high-performance liquid chromatography. **Journal of Chromatography A**, 678: 49–58. 1994.

SILVA, S. F. **Estabilidade de azeite de oliva extra virgem (olea europaea) em diferentes sistemas de embalagem** Campinas, 2010 Dissertação Mestrado em Tecnologia de Alimentos Faculdade de Engenharia em Alimentos, UNICAMP 2010

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; NORRIL, T. Identificação espectométrica de compostos orgânicos. Traduzido por Ricardo Bicac de Alencastro e Roberto de Barros Faria. 3ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara, p. 203-224, 1987. Tradução de: Spectrometric identificatio of organic compounds.

SIMONE, A. H., EITENMILLER, R. R. J. **Agriculture Food Chemistry**, 46:5273. 1998.

SKIBSTED, L. H. Light induced changes in dairy products. Bulletin of the International Dairy Federation, Doc. No. 345, 4–9 2000

STEFANOUDAKI, E.; WILLIAMS, M.; HARWOOD, J.; Changes in virgin olive oil characteristics during different storage conditions **European Journal of Lipid Science and**

Technology, 112, 906–914. 2010.

SUAREZ-MARTINEZ, J., M. Preliminary operations Olive oil technology Ed J. M. Moreno Martinez p 5-21 Rome:FAO. 1975.

TARR, C. R.; CLINGELEFFER, P. R.; Use of an oxygen absorber for disinfestation of consumer packages of dried vine fruit and its effect on fruit colour **Journal of Stored Products Research**, 41: 77–89. 2005.

TAWFIK, M.S.; HUYGHEBAERT, A. Interaction of packaging materials and vegetable oils: oil stability. **Food Chemistry**, 64: 451–459. 1999.

VERMEIREN, L.; DEVLIEGHERE, F.; BEEST, M. van; KRUIJF, N. de; DEBEVERE, J. Development in the active packaging of foods. **Trends in Food Science e Technology**, Cambridge, 10: 77-86. 1999.

ZERDIN, K.; ROONEY, M. L.; VERMUE, J. The vitamin C content of orange juice packed in an oxygen scavenger material. **Food Chemistry**, 82: 387–395. 2003.