

L. Q.
20.5.45

AZEITES ELEMENTARES

por

VASCO CANHOTO VIDAL

e

ISIDORO COSTA NETTO

Engenheiros Agrónomos



SEPARATA DA
AGRONOMIA LUSITANA — Vol. VII — Tomo II

1945

RC
MNCT
66
VID

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO NACIONAL
MUSEU NACIONAL DA CIÊNCIA
E DA TÉCNICA

1792

Est. 6 Tab. 7 N.º 33

SEPARATA DA
AGRONOMIA LUSITANA — Vol. VII — Tomo II
1945
Pág. 109-120

Composição e impressão das Oficinas
da Tip. Alcobacense, Lt. — Alcobaga

AZEITES ELEMENTARES⁽¹⁾

POR VASCO CANHOTO VIDAL
Estação Agronómica Nacional
E ISIDORO COSTA NETTO
Laboratório Químico Fiscal de Lisboa



RC
MNCI

GG

VID

1. INTRODUÇÃO

EM trabalho recente, (VIDAL e NETTO, 1942) puzemos em foco a existência, no nosso país, de regiões oleícolas distintas sob o ponto de vista do azeite nelas produzido. Simultâneamente, demarcamos essas zonas na generalidade, citámos as «variedades» de oliveiras dominantes e determinámos nos azeites regionais as propriedades organolépticas bem como as suas características físicas e químicas. Êsse estudo surgiu-nos em continuação doutros que temos publicado e nos permitiram, principalmente, actualizar os métodos oficiais de análise, estabelecendo novas bases de apreciação e também conhecer as qualidades dos azeites, nacionais e estrangeiros, mais apreciados nos diversos mercados. Mostramos assim o interêsse do comércio e da indústria por determinados tipos de azeite e consequentemente a vantagem de dirigir a plantação dos novos olivais não só de-forma a poder-se retirar o maior rendimento em quantidade, mas ainda em qualidade. Isto é, a necessidade de orientar os olivicultores na produção de azeite de maior valia intrínseca.

Êste objectivo emplica necessariamente, nas condições mesológicas da máxima diversidade que o nosso país oferece, conhecer a influência isolada de todos os factores actuantes na produção, destacando em primeiro lugar os climáticos, os ligados à natureza do solo, às «variedades» de oliveira, ao cultivo, aos processos de extracção da gordura, depuração e conservação. A tarefa não é fácil, nem de execução rápida; mas pode atingir-se menos morosamente a finalidade desejada, desde que simplifiquemos o problema e o reduzamos a conhecer, desde já, para cada conjunto agro-

(¹) Recebido para publicação em Outubro 1943.

Apresentado ao I Congresso de Ciências Agrárias.

-climatérico as características dos azeites que as diferentes «variedades» de azeitona são capazes de produzir independentemente do seu melhoramento pelos modernos processos da genética. Isto equivale a determinar a qualidade dos azeites correspondentes às diversas «variedades» de oliveira, os quais denominamos por *azeites elementares*.

Ao estudo destes azeites, que julgamos ser os primeiros a realizar dentro do objectivo enunciado e com os métodos a seguir descritos, dedicamos a presente comunicação.

MATERIAL E MÉTODOS

Afim de apreciar o valor relativo de «variedades» de oliveira, quanto à qualidade do azeite produzido, torna-se necessário que o material de estudo se encontre em igualdade de condições mesológicas, tendo-se-nos afigurado conveniente, para esta comunicação inicial, escolher uma região rica em variedades e, para maior valor das conclusões do estudo, situada à latitude média do país. Após exame atento das diferentes regiões oleícolas, reconhecemos como melhor satisfazendo a estas duas condições a região do Alto-Alentejo, onde em terrenos idênticos de Campo Maior se colheram azeitonas de diferentes «variedades», reportando-se a presente comunicação especialmente ao estudo, da *galega, verdeal, carrasquenha e redondil* por serem das mais cultivadas entre nós. As azeitonas colhidas foram imediatamente acondicionadas em vasilhas de grande capacidade que se preencheram com água e se remeteram para a escola prática de agricultura D. Diniz, onde se procedeu à extracção normal do azeite em lagar Veracci. Os azeites extraídos foram depurados por decantação e filtração.

Em face dos azeites elementares assim obtidos, procedemos em primeiro lugar à sua análise organoléptica e à determinação das respectivas características físicas e químicas segundo os actuais métodos oficiais para a análise das gorduras alimentares, tendo por último efectuado o estudo da natureza dos ácidos gordos existentes nesses azeites e sua determinação quantitativa. Êste assunto tem prendido a atenção dos químicos, desde longa data. Assim já a LIEBIG e a VIEL interessou o exame dos ácidos gordos voláteis, problema que só veio a resolver-se actualmente, depois de inúmeros trabalhos desde os de WECHSLER (1896), CROSSLEY (1897),

BUISCHE (1898) até aos de HILDITCH e seus discípulos, sem esquecer os de DUCLAUX, RICHOMOND, MUNTZ, POLENSKE, KIRSCHNER, LEWKOWITSCH e tantos outros.

Quanto aos ácidos gordos fixos só muito modernamente se tornou possível calculá-los em face de características químicas determinadas directamente ou nos ácidos gordos totais, mas nos casos restritos de gorduras com três ácidos gordos, o oleico, o linoleico e um ácido saturado. Recorre-se ao índice de iodo e ao de sulfocianogénio proposto por KAUFMANN (1925).

Porém são raras as gorduras compreendendo três ácidos fixos o número frequente é de 7 a 8, chegando por vezes a 15 e até mais.

Só englobando os ácidos saturados, não existindo insaturados com mais de duas duplas ligações livres se poderão manter os cálculos referidos.

Somos levados assim, na maioria dos casos, pelo menos à obtenção de grupos de ácidos, o que tem sido objecto de estudo, desde a proposta feita por GUSSEROV (1928), para a separação dos ácidos sólidos e líquidos por intermédio da diferença de solubilidade dos seus sabões de chumbo. Êste método, largamente desenvolvido por VARRENTAP (1840), tem sofrido várias modificações como as de FARNSTEINER (1898), TORTELLI e RUGIERI, TWITCHELL (1921), BAUGHMAN e JAMIESON (1930), COCKS, CHRISTIAN e HARDING (1931), bem como a de HILDITCH publicada em 1940.

Pela determinação separada de características químicas destes dois grupos de ácidos podemos calcular, aproximadamente, os componentes de misturas até 4 ácidos gordos, (o palmítico, o esteárico, o oleico e o linoleico), conseguindo-se apenas um cálculo muito grosseiro em misturas incluindo mais o ácido linolénico por na separação ficarem sempre os ácidos líquidos com uma pequena parte de ácidos saturados e os sólidos com uma pequena parte de ácido oleico. De resto os cálculos são impossíveis na presença de ácidos saturados com menos de 14 átomos de carbono ou insaturados sólidos com mais de 18 átomos.

Vários métodos têm também sido propostos em face das diferenças de solubilidade doutros sabões como sejam os de amónio (métodos de FALCIOLA, DAVID, BULL e FJELLANGER) os de potássio (métodos de NIEGEMANN bem como FACHINI e DORTA), os de talium (métodos de HOLDE, SELIM e BLEYBERG); mas nenhum se avanteja ao dos sabões de chumbo com excepção dos de lítium proposto por TSUGIMOTO em

1920 para os casos de gorduras como os óleos de peixe, possuindo ácidos gordos altamente insaturados.

Para a separação dos ácidos gordos fixos saturados propôs também BERTRAM (1925), um outro método, modificado actualmente por HILDITCH e baseado na solubilidade dos ácidos insaturados estudada por HAZURA (1887). A oxidação pelos permanganatos alcalinos em meio diluído transforma os ácidos insaturados em oxiácidos gordos solúveis na água, assegurando-nos maior rigor que o método dos sabões de chumbo, por isolar os ácidos saturados com menos percentagem de ácido oleico. Porém, na presença de ácidos saturados com menos de 14 átomos de carbóneo ou insaturados que por decomposição originem ácido láurico, o método não é aplicável. Contudo, fornece valores muito aproximados após determinação dos índices de saponificação, iodo e sulfocianogénio para gorduras contendo os ácidos palmítico, esteárico, ou, araquídico oleico, linoleico, e linoléico.

Na maioria das gorduras necessita-se, portanto, duma mais ampla separação dos ácidos.

HEINTZ, em 1855, separa individualmente, por forma quantitativa insegura, os ácidos saturados, mediante precipitação fraccionada dos sabões de magnésio, ou de bário, em álcool. Outros autores utilizaram os sabões de chumbo e WALKER, (1923) os sabões de lítio.

O arrastamento pelo vapor de água tem também sido aproveitado para separação fraccionada dos ácidos saturados efectuando sucessivas destilações e reunindo os destilados com iguais factores de volatilidade (1). Êste método, aplicado por HEIDUSCHKA e seus colaboradores torna-se altamente trabalhoso e inseguro, por se fundamentar em valores discutíveis de volatilidade.

Quanto aos ácidos gordos insaturados reconhecia-os qualitativamente (HAZURA, 1887) pelos seus oxiácidos gordos, excepto o clupanodónico que se decompõe. Pela insolubilidade dos compostos bromados de adição em diversos meios solventes, isolam-se quantitativamente os diversos ácidos insaturados, como propôs HEHNER em 1898. Porém, devem atender-se às dificuldades dêste

(1) Denomina-se factor de volatilidade o número de cc. de solução N/20 de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos arrastados pelo vapor correspondente a 100 cc. de água depois de condensada.

método altamente trabalhoso e ainda à parcial solubilidade dos tetra, hexa e polibrometos nos meios solventes selectivos.

Outro processo para determinação dos ácidos gordos quer saturados, quer insaturados é o da sua destilação fraccionada sob a forma de ésteres metílicos ou etílicos, em ambiente rarefeito, afim de provocar a ebulição a temperaturas exequíveis nas condições normais de trabalho e evitar decomposições. O método, primeiramente proposto por HALLER e YOUSOUFIAN (1906), transformava directamente a gordura em ésteres metílicos pelo aquecimento com metilato de sódio. GRUN e JANKO (1925) conjugam a esterificação com a bromagem num método de destilação fraccionada especialmente aplicável a pequenas quantidades de gordura.

As insuficiências notados no método de esterificação e destilação levaram a um aperfeiçoamento mediante diversos trabalhos em que se destacam principalmente, os realizados em 1925 por ARMSTRONG, ALLAN e MOORE. A técnica actual do método, usado a partir de 1928 por HILDITCH e seus colaboradores como LOVERNE, EVELINE JONES, CHRISTIAN, COLLIN, GUHA, etc., é agora geralmente seguida, permitindo apenas êrros de 3% nas misturas mais complicadas de ácidos gordos como sejam as dos óleos de peixe.

No presente trabalho foi portanto êste o método que adoptámos, visto existirem no azeite, pelo menos, sete ácidos gordos; o mirístico, o palmítico, o esteárico, o araquídico, o oleico, o lino-leico, conforme determinaram:

JAMIESON e BAUGHMAN (1925), em azeites da Califórnia e da Tunísia,

JAMIESON HANN e BAUGHMAN (1927) em azeites da Córsega,

JAMIESON (1927) em azeites de Espanha,

HILDITCH e EVELINE JONES (1932) em azeites da Toscânia, e ainda o ácido exadecenóico assinalado por HILDITCH e THOMPSON (1937) em azeites da Palestina.

O método seguido pelos primeiros autores agora citados foi também o da destilação fraccionada dos ésteres metílicos em alto vácuo, utilizando porém um simples balão de Wilstaetter, cuja substituição por coluna de fraccionamento, idêntica à aplicada neste nosso estudo, permitiu, ao último, separar o ácido exadecenóico.

Sem referirmos os promonores do método, dispersos por várias publicações, em artigos dos autores que primeiro o aplicaram,

e agora coligidos por HILDITCH em trabalho publicado em 1940, passamos contudo a decrevê-lo na sua essência, tal como o executamos.

Em 400 gr. de ácidos gordos totais, obtidos a partir de 500 gr. de azeite, separámos os ácidos sólidos aproveitando as diferenças de solubilidade dos sabões de chumbo, no álcool segundo VARRENTAP e mediante a modificação introduzida por HILDITCH ao método corrente de TWITCHELL. A recuperação dos ácidos gordos, divididos assim em dois grupos, sólidos e líquidos, foi provocada pelo ácido clorídrico. Segundo o método preconizado por HILDITCH e utilizando o ácido sulfúrico como catalizador, obtivemos separadamente, por ebulição em álcool metílico os dois grupos de ésteres metílicos correspondentes. Cada mistura de ésteres foi introduzida num balão de vidro Pyrex, parcialmente mergulhado em banho de óleo e ligado superiormente a uma coluna de vidro com uma parte aquecida electricamente, de 60 cm. de altura, conforme o modelo devido a HERBERT LONGENECKER. Seguidamente, procedemos a uma destilação fraccionada em ambiente rarefeito com a pressão máxima de 1 mm. As fracções condensadas num refrigerante passam para um dispositivo de Perkin que torna possível a sua recolha em balões de Erlenmeyer, sem alterar a pressão na coluna. O dispositivo de Perkin encontra-se directamente ligado à câmara de vácuo obtido por uma bomba de óleo do sistema «Pfeiffer» e verificado por um vacuómetro de MacLeod que intrecalámos no sistema. Num termómetro colocado na parte superior da coluna observamos os pontos de ebulição sendo-nos permitindo, assim, recolher fracções contendo, no máximo, 3 ésteres metílicos; dois saturados e um insaturado no caso das fracções provenientes dos ésteres obtidos a partir dos ácidos gordos sólidos, dois insaturados e um saturado no caso das fracções provenientes dos ésteres obtidos a partir dos ácidos gordos líquidos. Em face do peso, do índice de iodo e do peso molecular médio de cada fracção, determinámos os seus ésteres metílicos, mediante um sistema de equações lineares. Somando e referindo aos ácidos gordos respectivos, obtivemos quantitativamente os ácidos componentes de cada azeite.

RESULTADOS E SUA APRECIACÃO

Os resultados obtidos pelos métodos anteriormente referidos condensam-se nos quadros 1,2 e 3, consoante se referem ao exame organoléptico, características físicas e químicas e determinação quantitativa dos ácidos gordos componentes. Pelo exame desses resultados, verificamos, sob o ponto de vista da qualidade, que os azeites elementares em estudo apresentam propriedades distintas, de alto significado para a constituição racional dos olivais. Analisemos portanto o problema, nos seus aspectos mais salientes.

QUADRO I

Caracteres Organolépticos	VARIEDADES			
	Galega	Verdeal	Carrasquenha	Redondil
Aspecto	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido
Côr	Amarelo quasi dourado	Amarelo esverdeado	Amarelo	Amarelo
Aroma	Sui-géneris	Sui-géneris	Sui-géneris	Sui-géneris
Sabor	Ao fruto, suave e agradável	Ao fruto e ligeiramente amargo	Ao fruto e ligeiramente gordo	Ao fruto natural e vivo

Pelo exame organoléptico, observamos em todos os azeites elementares estudados, aspecto límpido e aroma sui-géneris, factos aliás de prever por se tratarem de gorduras filtradas sem defeitos de origem, ou estranhos à hidrólise. Na côr, propriedade de importância elevada para a valorização comercial do produto, salientou-se o azeite da «variedade» galega pelo seu amarelo ouro característico. Os azeites da redondil e da carrasquenha apresentaram a côr amarela frequente desta gordura e o da verdeal colocou-se, sob este aspecto, em situação de menor aprêço, pela tonalidade esverdeada que revelou. Ao paladar, mostraram todos os azeites estudados o sabôr peculiar ao fruto, embora com aspectos muito

QUADRO II

CARACTERÍSTICAS	AZEITES DAS VARIEDADES DE AZEITONAS			
	Galega	Verdeal	Carrasqueira	Redondil
Insaponificável %	0,92	1,02	0,86	0,94
Características físicas	Índice de refração a 20°	1,4680	1,4687	1,4679
	Título (em °C.)	25,2	22,4	24,6
Características químicas	Acidez	4,0	4,6	3,6
	Índice de acidez	8,0	9,1	7,2
	Índice de saponificação	186,9	186,9	186,5
	Índice de ésteres	178,9	177,8	179,3
	Índice de iodo	76,9	84,4	81,4
	Índice de sulfocianogénio	72,4	74,0	72,8
	Índice de Bellier	8,5	10,5	8,5
Características químicas dos ácidos gordos totais	Índice de neutralização	196,4	196,4	196,4
	Peso molecular médio	285,6	285,6	285,6
	Índice de iodo	79,8	87,7	85,5
	Índice de sulfocianogénio	73,0	75,6	73,2

distintos e de alta importância em classificação comercial. Assim, no azeite da «variedade» galega o sabôr é suave e agradável, mas com tendência para se extinguir. No da verdeal é mais marcado e persistente, mas ligeiramente amargo, tal como nos azeites da região de Mirandela onde esta «variedade» se encontra largamente difundida. O sabôr ao fruto no azeite da carrasquenha é muito agradável e vivo revelando-se ligeiramente gordo no da redondil.

Em face das características físicas e químicas, verificamos apresentar o azeite da «variedade» galega, em relação aos outros, os valores mais baixos dos índices de iodo e de sulfocianogénio e por conseguinte, o título mais alto. Em contraposição, o azeite da «variedade» verdeal revelou os valores mais altos nos índices de refração, de iodo e de sulfocianogénio e como era de esperar o menor título. Os azeites das «variedades» carrasquenha e redondil acusaram índices médios em relação aos outros dois, excepto o índice de refração da redondil, ligeiramente inferior ao da galega,

QUADRO III

Ácidos gordos	VARIEDADES			
	Galega	Verdeal	Carrasquenha	Redondil
	%	%	%	%
Mirístico	0,06	0,15	0,07	0,07
Palmítico	20,22	12,22	13,49	11,98
Esteárico	2,49	3,23	5,05	3,67
Araquídico	0,30	0,38	0,83	1,88
Hexadecenóico	0,11	0,16	0,12	0,17
Oleico	66,63	73,13	71,53	76,19
Linoleico	10,19	10,73	8,91	6,04
	100,00	100,00	100,00	100,00
Saturados	23,07	15,98	19,44	17,60
Insaturados	76,93	84,02	80,56	82,40

devido a uma percentagem mais elevada de ácidos gordos livres. Um facto interessante, que ressalta dêste estudo, é a circunstância da intensidade da coloração e persistência do sabôr, dos azeites elementares estudados, variar directamente com a percentagem de insaponificável, o que faz prever semelhança de composição qualitativa do insaponificável, nos azeites das diferentes variedades em igualdade de condições mesológicas. Esta hipótese pode ser estabelecida devido à circunstância de não terem sido encontrados ácidos gordos com um número de átomos de carbóneo inferior a 14.

Quanto à determinação quantitativa dos ácidos gordos verificámos existirem diferenças bem vincadas entre os diversos azeites elementares estudados, o que nos coloca em situação de apoiar a hipótese de HILDITCH referente às diferenças de constituição do azeite dependerem talvez, mais preponderantemente das variedades de azeitona, do que da própria acção do clima, ou das influências geográficas.

O azeite da «variedade» galega mostra uma elevada percentagem em ácidos gordos saturados, constituída essencialmente pelo ácido palmítico, pois dos outros ácidos saturados, revelou as menores percentagens encontradas nas gorduras das 4 variedades de azeitona em estudo. Entre os ácidos gordos insaturados acusou a menor percentagem de oleico mas elevada de linoleico.

Êstes factos não só explicam os salientados na discussão das características físicas e químicas dêste azeite elementar, mas patenteiam claramente o motivo porque os azeites portugueses, na sua maioria, se revelam bastante margarinosos, ou seja o efeito causado pela grande difusão dada à variedade «galega», a ponto de ser a única existente em muitos olivais.

O azeite da variedade verdeal apresenta a menor percentagem de ácidos saturados encontrada neste estudo e elevadas quantidades dos ácidos oleico e linoleico. As características dêste azeite são portanto opostas às apresentadas pelo da «variedade» galega, sendo possivelmente devido à grande expansão da oliveira verdeal e a quasi ausência da «galega», em Mirandela, que o azeite desta região é muito pouco margarinoso, independentemente de qualquer desmargarinisação parcial ocasionada pelo frio intenso na época da extracção.

A variedade «carrasquenha» forneceu-nos um azeite com os valores médios dêste estudo, para as percentagens dos ácidos

gordos totais saturados e insaturados, devendo contudo notar-se a elevada quantidade de ácido esteárico.

O azeite da variedade redondil distingue-se pelo elevado teor em ácido oleico e baixo em ácido linoleico, salientando-se assim notavelmente, desde que se considere o valor dum azeite directamente proporcional ao ácido oleico presente.

Em relação aos valores conhecidos até hoje são bastante elevados os teores em ácido araquídico nos azeites das «variedades» carrasquenha e redondil, facto que interessa continuar estudando, por serem em número muito deminuto, os trabalhos que nos antecedem, e porque incidiram em azeites comerciais doutros países.

CONCLUSÕES

- 1.º— Os azeites elementares estudados não são idênticos.
- 2.º— Nenhuma das variedades revelou condições para constituir um olival extreme.
- 3.º— Torna-se, portanto, imprescindível estudar todos os azeites elementares do país.
- 4.º— Êsse estudo permitirá estabelecer a consociação racional das variedades para obter os tipos de azeites desejados.

AGRADECIMENTOS

Cumpre-nos finalmente agradecer ao Prof. J. CUNHA DA SILVEIRA presidente da Junta Nacional do azeite as facilidades concedidas, aos Colegas JOAQUIM TELES RASQUILHA e JOSÉ MURTEIRA CORADO a colaboração prestada na colheita das amostras e também aos Colegas ALVES DA SILVA e COSTA ANDRADE, a utilização do lagar da Escola Prática de Agricultura D. Diniz.

SUMMARY

The importance of the study of elemental olive oils (produced from only one variety of olive tree) is discussed by the authors.

Some elemental oils, from the most common olive varieties cultivated in this country (Galega, Verdeal, Carrasquenha e Redondil) were studied under the organoleptic as well as under the physical-chemical points of view.

Determinations of fat acids were made by fractioned distillation

in high-vacuum of the methyl-esters derived from them, according to the technic of T. P. HILDITCH.

The conclusion was reached that none of the varieties studied presents all the required conditions to form an olive grove by itself. It is therefore suggested that the study of elemental oils of all varieties will be made, in order to be able to advise a rational consociation of varieties in the groves.

BIBLIOGRAFIA

BÖMER, A, and J. GROSSFELD :

1939 Allgemeine Untersuchungsmethoden für Speisefette. *Handbuch der Lebensmittel-Chemie* **4**: 1-325.

ELSDON, G. D.

1926 *Edible oils and fats*. Ernest Benn Limited. Londres.

HILDITCH, T. P.

1934 A note on the general interpretation of fatty acid analyses by the ester fractionation method. *Biochemical Journal* **28**: 779- 785.

1936 Bestimmung der Einzelbestandteile in Fettsäuregemischen. *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte* **1**: 60-68.

1936 Die Fettsäuren der natürlichen Fette. *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*, **1**: 68-101.

1936 Die Glyceride. *Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte*, **I. 1**: 194-210

1940 *The chemical constitution of natural fats*. Chapman & Hall Ltd. Londres.

HILDITCH, T. P. and EVELINE JONES :

1929 The fatty acids and componente glicerides of some New Zealand butters. *The Analyst* **54**: 75-96.

HILDITCH, T. P. and H. M. THOMPSON

1937 Some further observation on the component glicerides of olive and tea-seed oils. *Journal of the Society of Chemical Industry* **56**: 434-438 T.

KAUFMANN, H. P.

1932 Fette und Wackse. *Handbuch der Pflanzenanalyse*, **2**: 590-676.

LONGENECKER, H.

1937 An efficient fractionation equipment for the qualitative and quantitative examination of natural fats. *Journal of the Society of Chemical Industry*, **56**: 199-202 T.

NETTO, I. C. e V. C. VIDAL

1943 Contribuição para o estudo do azeite português. *Associação portuguesa para o progresso das ciências. Quarto congresso* **10**: 186-189.

1942 *Métodos oficiais para a análise das gorduras alimentares*. Portaria n.º 10.134. Imprensa Nacional de Lisboa.





RÓ
MU
LO



CENTRO CIÊNCIA VIVA
UNIVERSIDADE COIMBRA

132970232X

