

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DE DIFERENTES TEMPERATURAS

Rafael F. Almeida^{1*}, Samanta C. Ribeiro², Vanessa R. Kunz¹, Tatielly de J. Costa¹, Josilene de R. Sobral¹

1. Estudante de IC da Fac. de Engenharia de Alimentos do IFBA

2. Docente - IFBA - Departamento de Engenharia de Alimentos / Orientadora

Resumo:

O azeite de oliva extra virgem é considerado o melhor óleo vegetal; mas quando se trata de qualidade, as legislações e as próprias fabricantes levam em consideração apenas um pequeno número de análises, tais como: Índice de Peróxidos e Acidez, desconsiderando aspectos reológicos. Logo, objetivou-se realizar um estudo reológico nos azeites de oliva extra virgem de diferentes marcas. Para isso, foram coletadas cinco marcas de azeite, identificadas como A, E, C, P1 e P2; sendo que estas passaram por testes de viscosidade sob três diferentes temperaturas: 8°C, 25°C e 60°C; e foram estimados os valores de E_a , μ_0 e r^2 . Os resultados mostraram que o produto A teve a maior variação de viscosidade, bem como mostrou que o valor de E_a variou entre 24,6834 kJ.mol⁻¹ e 29,4972 kJ.mol⁻¹, sendo que todas as análises tiveram um r^2 acima de 0,97. No mais, os dados encontrados indicam a necessidade de estudos para averiguar o(s) motivo(s) dessa variação, já que se trata de um mesmo produto.

Palavras-chave: Óleo Vegetal, Viscosidade, Energia de Ativação Viscosa.

Introdução:

Obtido através de prensagem e esmagamento do fruto da oliveira (*Olea europaea* L.), o azeite de oliva é considerado pela população como um óleo nobre e de excelente qualidade (ANTONIASI *et al.*, 1998, p. 1); o que reflete em seu preço de mercado mais elevado em relação aos demais óleos comestíveis. “O azeite está disponível numa grande variedade de qualidades que refletem o grau a que a azeitona foi processada”, explana o Inmetro (2015, p. 4). E é devida a esta variedade que os azeites são classificados em diversas categorias, dentre estas, está o chamado azeite extra virgem, “azeite de categoria superior, considerado o de melhor qualidade [...] obtido diretamente de azeitonas, unicamente por processos mecânicos [...]” (ALVES, 2013, p. 17).

Não obstante, quando se trata de azeite, as legislações que regem o mercado de óleos vegetais, bem como as próprias fabricantes acabam focando somente em um pequeno grupo de análises, como: índice de peróxidos, acidez livre, umidade e extinção específica, desconsiderando aspectos reológicos, como viscosidade, que segundo Canciam (2010, p. 7), é um fator de extrema importância para construção e seleção de equipamentos adequados ao produto, obtenção de um efetivo controle de processos e garantia de qualidade do produto final. Para Shames (1999) citado por Canciam (2010, p. 8), “a viscosidade de um fluido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes desse fluido (resistência ao fluxo)”.

Além da viscosidade, existem outros parâmetros que contribuem para a caracterização reológica de diferentes líquidos, tais como: energia de ativação viscosa (E_a) e parâmetro de ajuste (μ_0), responsáveis por medir a sensibilidade da viscosidade com a variação de temperatura, bem como modelar através de cálculos o comportamento reológico destes produtos (GRATÃO *et al.*, 2004, p. 655; PEREIRA, QUEIROZ E FIGUEIRÊDO, 2003, p. 184). Todavia, dados deste tipo para azeites de oliva extra virgem são escassos na literatura, o que expõe a necessidade da realização de análises que colaborem para o fechamento desta lacuna.

Com base nisso, o objetivo deste trabalho foi realizar um estudo reológico nos azeites de oliva extra virgem de diferentes marcas, determinando experimentalmente a viscosidade sob diferentes temperaturas e estimando os parâmetros E_a , μ_0 e r^2 , além de caracterizar este óleo vegetal como fluido newtoniano ou não-newtoniano.

Metodologia:

Para realização desta pesquisa, foram coletadas 5 marcas de azeite de oliva extra virgem comercializadas no município de Barreiras-BA (Latitude: 12° 09' 10" S, Longitude: 44° 59' 24" W), sendo: duas marcas de origem portuguesa (P1 e P2) e uma de origem argentina (A), chilena (C) e espanhola (E) (Figura 1).

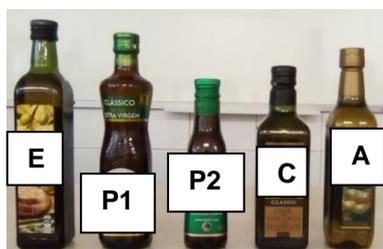


Figura 1: Azeites de oliva extra virgem utilizadas nas análises reológicas.

Após serem coletados, os azeites foram levados ao Laboratório de Análise de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Bahia - IFBA, no qual passaram por três análises de viscosidade, sendo a primeira análise realizada à temperatura ambiente (25°C), a segunda em temperatura fria (8°C) e a terceira a uma temperatura quente (60°C). Para estas análises foi utilizado um viscosímetro rotativo (marca: Brookfield; modelo: DV2LV) (Figura 2), tendo sido escolhida as mesmas condições de avaliação para todas as análises (Tabela 1). Os resultados foram expressos em centipoise (cP).

**Figura 2:** Viscosímetro utilizado para análises de viscosidade dos azeites de oliva extra virgem.**Tabela 1:** Condições de avaliação para as diferentes análises de viscosidade de azeite de oliva extra virgem.

CONDIÇÕES DE AVALIAÇÃO NO VISCOSÍMETRO	
Velocidade	200 rpm
Tempo de avaliação	30 s
Spindle	LV-03 (63)
Exatidão dos resultados	±1,5 cP

Com as viscosidades estabelecidas e considerando a constante universal dos gases ideais (R) igual a $8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ.mol.K}^{-1}$, foi possível determinar a razão E_a/R , $\ln \mu_o$ e o coeficiente de regressão linear (r^2) através do software Excel®, com a geração de gráfico de $\ln \mu_o$ versus $1/T$ para cada uma das amostras, na qual o coeficiente angular da reta obtida de cada gráfico representa a razão E_a/R e o coeficiente linear condiz a $\ln \mu_o$. A fim de estabelecer a confiabilidade dos dados obtidos, foram utilizadas as equações 1 e 2 para obtenção dos valores de E_a/R e $\ln \mu_o$, respectivamente. Vale ressaltar que em ambas as equações, n representa o número de análises que foi feita para cada amostra, neste caso, 3.

$$\frac{E_a}{R} = \frac{n \cdot [\sum(\frac{1}{T}) \cdot \ln \mu] - [\sum(\frac{1}{T})] \cdot (\sum \ln \mu)}{n \cdot \left\{ \sum \left[\left(\frac{1}{T} \right)^2 \right] \right\} - \left\{ \sum \left(\frac{1}{T} \right) \right\}^2}$$

Eq. 1: Fórmula utilizada para calcular razão E_a/R .

Fonte: Triola (1999) modificada por Canciam (2010, p. 10).

$$\ln \mu_o = \frac{n \cdot \left\{ \sum \left[\left(\frac{1}{T} \right)^2 \right] \right\} \cdot (\sum \ln \mu) - \left[\sum \left(\frac{1}{T} \right) \right] \cdot \left[\sum \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \sum \ln \mu \right]}{n \cdot \left\{ \sum \left[\left(\frac{1}{T} \right)^2 \right] \right\} - \left\{ \sum \left(\frac{1}{T} \right) \right\}^2}$$

Eq. 2: Fórmula utilizada para calcular $\ln \mu_o$.

Fonte: Triola (1999) modificada por Canciam (2010, p. 10).

Para que o Excel® e estas equações pudessem expressar resultados corretos, foi preciso converter os valores das viscosidades de centipoise (cP) para Pa. s, na qual 1cP equivale a 10^{-3} Pa. s; além de transformar temperatura de °C (grau Celsius) para K (Kelvin) (Equação 3).

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273,15$$

Eq. 3: Fórmula para converter °C em Kelvin.

Com a realização dos cálculos, foi possível encontrar a energia de ativação viscosa (E_a) de cada amostra multiplicando o valor de E_a/R por R , o valor do parâmetro de ajuste μ_0 e r^2 . Por fim, foi feita uma comparação das características reológicas encontradas para os azeites de oliva extra virgem das diferentes marcas analisadas.

Resultados e Discussão:

Pode-se observar na tabela 2 que a viscosidade das amostras decresceu à medida que a temperatura foi aumentada, comportamento que de acordo com Alcântara (2014, p. 4) e Brock *et al.* (2008, p. 569), é característica de fluido newtoniano, pois “o ganho energético possibilita o afastamento das moléculas e consequentemente uma diminuição do número de moléculas por unidade, a redução da força de coesão entre as moléculas reduz a viscosidade do fluido” (ALCÂNTARA, 2014, p. 28). De fato, a própria equação de Arrhenius (Equação 4), responsável por modelar o efeito da temperatura na viscosidade sugere para líquidos uma diminuição da viscosidade com aumento da temperatura.

Tabela 2: Viscosidade das amostras de azeite de oliva extra virgem sob influência de diferentes temperaturas.

AMOSTRAS	8°C	25°C	60°C
P1	136,2 ± 1,5 cP	60,7 ± 1,5 cP	25,3 ± 1,5 cP
C	147,0 ± 1,5 cP	61,8 ± 1,5 cP	26,8 ± 1,5 cP
A	143,9 ± 1,5 cP	60,4 ± 1,5 cP	21,9 ± 1,5 cP
E	135,6 ± 1,5 cP	65,4 ± 1,5 cP	18,9 ± 1,5 cP
P2	123,0 ± 1,5 cP	66,4 ± 1,5 cP	23,5 ± 1,5 cP

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)$$

Eq. 4: Fórmula de Arrhenius para viscosidade.

Fonte: Canciam (2012, p. 44).

Com relação aos valores de viscosidade encontrados para diferentes temperaturas, observa-se que o produto de origem argentina teve a maior variação de viscosidade, com uma diferença de $122 \pm 1,5$ cP entre as temperaturas limites das análises (8°C – 60°C), seguido de perto pelos produtos provenientes do Chile ($120,2 \pm 1,5$ cP) e Espanha ($116,1 \pm 1,5$ cP), respectivamente. Já os dois produtos de origem portuguesa sofreram uma menor alteração de viscosidade com a variação da temperatura, sendo que P1 teve uma alteração de $110,9 \pm 1,5$ cP e P2 de $99,5 \pm 1,5$ cP. Infelizmente, dados sobre viscosidade de azeite de oliva são escassos na literatura, tendo sido possível encontrar somente um trabalho que expresse esses dados; a referida publicação é de Brock *et al.* (2008, p. 567), que analisou a viscosidade de diversos óleos vegetais entre as temperaturas de 20°C a 70°C, dentre estes, o de azeite de oliva virgem. Nele, Brock *et al.* (2008, p. 567) afirma que a viscosidade para o azeite a uma temperatura de 60°C é de 21,4 cP, valor muito próximo do que foi encontrado neste trabalho e condizente com a viscosidade encontrada para o produto argentino, considerando uma exatidão de $\pm 1,5$ cP. Vale frisar que os valores encontrados para viscosidade das cinco amostras analisadas à temperatura de 25 °C ficaram entre os valores encontrados por Brock *et al.* (2008, p. 567) para 20°C e 30°C, o que reforça a autenticidade dos dados, apesar do estudo de Brock e colaboradores (2008, p. 565) ser com azeite virgem, e não extra virgem.

Com base na tabela 3, observa-se que a energia de ativação dos azeites extra virgem variou entre $24,6834 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $29,4972 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, sendo as E_a das marcas P1 e E, respectivamente. Os valores estão próximos do valor encontrado por Canciam (2010, p. 10) para azeite virgem, que foi de $27,7778 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Esses resultados sugerem que um ou mais fatores podem influenciar no comportamento reológico do produto. Em seu trabalho, Canciam (2010, p.10) comparou a energia de ativação de fluxo do azeite de oliva com a de outros óleos vegetais, tais como: canola, soja e milho, descobrindo que a E_a do azeite é maior em relação aos dos demais óleos, o que segundo o próprio autor, está relacionado com o fato do azeite de oliva possuir uma alta concentração de ácidos graxos monoinsaturados.

Tabela 3: Estimativa de alguns parâmetros reológicos para os azeites de oliva extra virgem analisados.

AMOSTRAS	E_a/R	$\ln \mu_0$	r^2	E_a	μ_0
P1	2968,9 K	- 12,633 Pa. s	0,9830	$24,6834 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$3,2626 \cdot 10^{-6}$ Pa. s
C	2993,0 K	- 12,661 Pa. s	0,9726	$24,8838 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$3,1725 \cdot 10^{-6}$ Pa. s
A	3336,0 K	- 13,878 Pa. s	0,9883	$27,7355 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$9,3942 \cdot 10^{-7}$ Pa. s
E	3547,9 K	- 14,621 Pa. s	1,0000	$29,4972 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$4,4687 \cdot 10^{-7}$ Pa. s
P2	2976,9 K	- 12,688 Pa. s	0,9999	$24,7499 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$3,0880 \cdot 10^{-6}$ Pa. s

Segundo a Teoria do Complexo Ativado proposta por Henry Eyring e John C. Polanyi em 1941, quanto

maior a viscosidade, maior será a barreira potencial que uma molécula terá que vencer a fim de “saltar” para uma vacância adjacente, ou seja, maior a energia de ativação (RIBEIRO *et al.*, 2005), o que condiz com os dados encontrados neste estudo, pois as duas marcas que apresentaram as maiores viscosidades (E e A), foram também as que obtiveram as maiores Ea. Ou seja, a viscosidade desses azeites é relativamente mais sensível à mudança de temperatura, quando comparados aos azeites das demais marcas.

Com relação aos parâmetros de ajuste, estes variaram entre $4.4687 \cdot 10^{-7}$ Pa. s e $3,2626 \cdot 10^{-6}$ Pa. s. O valor encontrado por Canciam (2010, p. 10) para azeite de oliva virgem foi de $8,9138 \cdot 10^{-7}$, valor que fica entre os dados encontrados por este estudo.

Triola (2008) citado por Canciam (2012, p. 47) comenta que “o coeficiente de correlação (r^2) mede o grau de relacionamento linear entre os valores emparelhados das variáveis dependente e independente em uma amostra, avaliando assim, a “qualidade” do ajuste”; na qual, quanto mais próximo o valor for de 1, melhor será a qualidade do ajuste da função aos pontos do diagrama de dispersão (Canciam, 2012, p. 47). Em outras palavras, o coeficiente linear das amostras que tiveram um r^2 próximo de 1 é considerado muito forte, enquanto que para a amostra de origem espanhola, o coeficiente é considerado perfeito (ou ideal).

Conclusões:

As análises permitiram concluir que o azeite de oliva extra virgem possui características de fluido newtoniano, sendo que a amostra A apresentou a maior variação de viscosidade sob efeito da temperatura. A Ea variou entre $24,6834 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $29,4972 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, enquanto que μ_0 variou entre $4.4687 \cdot 10^{-7}$ Pa. s e $3,2626 \cdot 10^{-6}$ Pa. s, na qual o r^2 de todas as análises ficaram acima de 0,97. No mais, os dados encontrados indicam a necessidade de estudos para averiguar o(s) motivo(s) dessa variação, já que se trata de um mesmo produto.

Referências bibliográficas

- ALCÂNTARA, A. L. D. Análise reológica de azeite de abacate em diferentes temperaturas. **Trabalho de Conclusão de Curso** – Curso Superior de Tecnologia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2014. 34p.
- ALVES, A. C. G. **Técnicas analíticas de controlo de qualidade de azeites**. Relatório de estágio para obtenção do título de Mestre em Tecnologia Química. Escola Superior de Tecnologia de Tomar. Instituto Politécnico de Tomar. Tomar, 2013. 151p.
- ANTONIASSI, R.; PEREIRA, D. A.; SZPIZ, R. R.; JABLONKN, F. H.; LAGO, R. C. A. Avaliação das características de identidade e qualidade de amostras de azeite de oliva. **Braz. J. Food Technol**, Campinas, jan/dez.1998. p.32-43.
- BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F. C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, 2008. p. 564-570.
- CANCIAM, C. A. Estimativa da energia de ativação de fluxo dos óleos lubrificantes SAE 20W30, SAE 20W40 e SAE 20W50. **Revista CIATEC – UPF**, vol.4 (2), 2012, p. 42-50.
- CANCIAM, C. A. Efeito da temperatura na viscosidade de óleos vegetais refinados. **Publ. UEPG Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng.**, Ponta Grossa, **16** (1): 07-12, jun. 2010. p. 7-12.
- GRATÃO, A. C. A.; BERTO, M. I.; SILVEIRA JÚNIOR, V. Reologia do açúcar líquido invertido: influência da temperatura na viscosidade. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 24, n. 4, 2004. p. 652-656.
- INMETRO. Relatório de análise de azeite de oliva extravirgem. **Ministério Do Desenvolvimento, Indústria E Comércio Exterior**- Programa de Análise de Produtos. 2015. 21p.
- PEREIRA, E. A.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Comportamento reológico de mel da abelha uruçu (*Meliponascutellaris* L.). **Revista Ciências Exatas e Naturais**: Guarapuava, v.5, n.2, 2003.p. 179-186.
- RIBEIRO, L. D. *et al.* Cálculo de viscosidade de misturas não eletrolíticas. **VI Congresso Brasileiro De Engenharia Química Em Iniciação Científica**. Campinas, 2005.
- SHAMES, I. H. **Mecânica dos Fluidos** – vol. 1. Editora: Edgard Blücher. São Paulo, 1999. 192 p.
- TRIOLA, M. F. **Introdução à Estatística**. 10. ed. Editora LTC. Rio de Janeiro, 2008. 720p.