UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos

Bruna Sanches Silva

CARACTERIZAÇÃO DOS FRUTOS E DOS AZEITES DE OLIVAS PRODUZIDAS EM DIAMANTINA (MG) E CINÉTICA DE SECAGEM DOS BAGAÇOS

Diamantina
2020

Bruna Sanches Silva

CARACTERIZAÇÃO DOS FRUTOS E DOS AZEITES DE OLIVAS PRODUZIDAS EM DIAMANTINA (MG) E CINÉTICA DE SECAGEM DOS BAGAÇOS

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestra.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Schmiele

Coorientador: Dr. Gabriel Deschamps Fernandes

Diamantina
2020

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S586c Silva, Bruna Sanches
Caracterização dos frutos e dos azeites de olivas produzidas em Diamantina (MG) e cinética de secagem dos bagaços / Bruna Sanches Silva, 2020.
115 p.: il.

Orientador: Marcio Schmiele
Coorientador: Gabriel Deschamps Fernandes

Dissertação (Mestrado– Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, 2020.

1. Azeite extravirgem. 2. Valor agregado. 3. Ácidos graxos. 4. Compostos fenólicos. 5. Isoterma de sorção. I. Schmiele, Marcio. II. Fernandes, Gabriel Deschamps. III. Título. VI. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

CDD 665.3

Ficha Catalográfica – Sistema de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecária: Viviane Pedrosa – CRB6/2641

BRUNA SANCHES SILVA

CARACTERIZAÇÃO DOS FRUTOS E DOS AZEITES DE OLIVAS PRODUZIDAS EM DIAMANTINA (MG) E CINÉTICA DE SECAGEM DOS BAGAÇOS

Dissertação apresentada ao MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, nível de MESTRADO como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRA EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

Orientador: Prof. Dr. Marcio Schmiele

Coorientador: Dr. Gabriel Deschamps Fernandes

Data da aprovação: 26/08/2020

Prof. Dr. MARCIO SCHMIELE - UFVJM

Profª. Dr.ª JOSIANE FREITAS CHIM - UFPel

Prof. Dr. JOÃO VINÍCIOS WIRBITZKI DA SILVEIRA - UFVJM

DIAMANTINA

Documento assinado eletronicamente por **Marcio Schmiele**, **Servidor**, em 26/08/2020, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Josiane Freitas Chim**, **Usuário Externo**, em 27/08/2020, às 09:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **João Vinícios Wirbitzki da Silveira**, **Servidor**, em 27/08/2020, às 11:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0147027** e o código CRC **E9E0590F**.

Referência: Processo nº 23086.008998/2020-45 SEI nº 0147027

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha mãe e ao meu pai pelo apoio, companheirismo e por acreditar nos meus sonhos; a minha família, pela paciência durante o período de produção deste trabalho; aos meus amigos, que estiveram comigo nos momentos mais difíceis; a minha amiga Paula pela amizade e pela força para continuar, ao Laboratório Integrado de Cereais e Lipídeos (LICEL), especialmente aos membros Nathália, Izabela e Edneia pela ajuda e contribuição. Agradeço aos docentes do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PPGCTA) pelo conhecimento e incentivo para formação de pós-graduados. Agradeço ao Prof. Marcio Schmiele pelo apoio, conhecimento, por acreditar no projeto apesar de todas as barreiras que se fizeram presentes e por ter se tornado tão amigo. Agradeço ao Clóvis e à Sofia pelo carinho e por estarem sempre comigo durante a produção desse trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

O azeite de oliva é o óleo comestível extraído dos frutos maduros da oliveira (*Olea europaea* L.). As oliveiras são árvores cultivadas na Região Mediterrânea há vários séculos e existem milhares de cultivares que se diferem pelo peso, tamanho e características químicas dos frutos. Atualmente, o azeite de oliva é produzido em todo o mundo, sendo o Brasil um país emergente no cultivo e extração de azeites. A cidade de Diamantina, Minas Gerais, recentemente introduziu o plantio de olivas. O azeite de oliva é composto, em maior parte, por ácido oleico e por menores frações de compostos fenólicos, fitoesteróis e pigmentos, substâncias antioxidantes e bioativas que promovem a estabilidade oxidativa do óleo e possuem efeitos benéficos a saúde humana como diminuição do risco de doenças crônicas não transmissíveis (doença cardiovascular, cânceres, diabetes mellitus tipo 2, doenças respiratórias), potencial antioxidante e anti-inflamatório. Da extração do azeite de oliva são gerados resíduos como o bagaço, que possui elevado teor de fibras alimentares e de compostos fenólicos, podendo ser aproveitado na indústria de alimentos como enriquecedor nutricional e fonte de compostos bioativos. Após extraído, o azeite é submetido a diversas análises físicas e químicas para definição do padrão de identidade e qualidade, de acordo com as normas internacionais. As principais características que definem a qualidade do azeite de oliva são a acidez titulável total, índice de peróxidos, extinção específica no ultravioleta, cor instrumental e perfil de ácidos graxos. O objetivo deste estudo foi o de analisar física e quimicamente as olivas e os azeites monovarietais produzidos na cidade de Diamantina, Minas Gerais, e realizar a secagem dos bagaços para aplicação tecnológica. As análises mostraram que todos os azeites foram classificados como do tipo extravirgem e estão de acordo com os padrões internacionais de identidade, de qualidade e possuem características que se assemelham aos azeites produzidos ao redor do mundo. A secagem dos bagaços de oliva permitiu escolher a temperatura mais adequada para o processo e os valores finais de atividade de água estão dentro da faixa ideal para conservação de alimentos.

Palavras chave: azeite extravirgem, valor agregado, ácidos graxos, compostos fenólicos, isoterma de sorção.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF OLIVE FRUITS AND OLIVE OILS PRODUCED IN DIAMANTINA (MG) AND OLIVE POMACE DRYING KINETICS

Olive oil is the edible oil extracted from ripe fruits of the olive tree (*Olea europaea* L.). Olive trees have been cultivated in the Mediterranean Region for many centuries and there are thousands of cultivars, which differ in weight, size and chemical characteristics of the fruits. Currently, olive oil is produced worldwide and Brazil is beginning in growing olive trees and extract olive oils. City of Diamantina, Minas Gerais, recently started in growing olives. Olive oil is mostly composed of oleic acid and smaller fractions of phenolic compounds, phytosterols and pigments, antioxidant and bioactive substances that promote oxidative stability of the oil and have beneficial effects on human health, such as reducing the risk of chronic non-communicable diseases (cardiovascular disease, cancers, diabetes mellitus type 2, respiratory diseases), antioxidant and anti-inflammatory potential. From the extraction of olive oil, by-products are generated, such as olive pomace, which has a high content of dietary fibers and phenolic compounds, and can be used in the food industry as a nutritional enricher and source of bioactive compounds. After extracted, the oil is subjected to several physical and chemical analyzes to define the identity and quality standard, in accordance with international standards. The main characteristics that define the quality of olive oil are free acidity, peroxide value, specific extinction in the ultraviolet, instrumental color and fatty acid profile. The aim of this study was to physically and chemically analyze the olives and monovarietal oils produced in the city of Diamantina, Minas Gerais and dry olive pomace for technological application. The analyzes showed that all oils were classified as extra virgin, are in accordance with international identity and quality standards and their characteristics are similar to olive oils produced around the world. The drying of the olive pomace allowed to choose the most suitable temperature for the process and the final values of water activity are within the ideal range for food conservation.

Keywords: extra virgin olive oil, added value, fatty acids, phenolic compounds, sorption isotherm.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL **9**

Referências **10**

2 OBJETIVOS **11**

2.1 Objetivo geral **11**

2.2 Objetivos específicos **11**

3 CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: DA OLIVEIRA AO AZEITE DE OLIVA: UMA ABORDAGEM GERAL **13**

3.1 INTRODUÇÃO **16**

3.2 A OLIVEIRA **16**

3.3 AZEITE DE OLIVA **20**

3.3.1 Extração do azeite de oliva 21

3.3.2 Água de vegetação 22

3.3.3 Bagaço de oliva 22

3.3.4 Classificação dos azeites 23

3.4 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO **24**

3.5 PARÂMETROS DE IDENTIDADE E QUALIDADE DO AZEITE **27**

3.6 COMPOSTOS FENÓLICOS **31**

3.7 CONSUMO DE AZEITE DE OLIVA E SAÚDE **33**

3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS 34

3.9 REFERÊNCIAS **35**

4 CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE AZEITES DE OLIVA EXTRAVIRGENS DO VALE DO JEQUITINHONHA, MINAS GERAIS-BRASIL **41**

4.1 INTRODUÇÃO **44**

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS **45**

4.2.1 Caracterização física dos frutos 46

4.2.2 Extração do azeite 46

4.2.3 Composição química e parâmetros analíticos das olivas 47

4.2.4 Parâmetros analíticos dos azeites 47

4.2.5 Cor instrumental 48

4.2.6 Quantificação de compostos fenólicos 48

4.2.7 Composição de ácidos graxos e índices aterogênico e trombogênico 48

4.2.8 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) 50

4.2.9 Análise estatística 50

4.3 RESULTADOS 50

4.3.1 Características físicas das olivas 50

4.3.2 Composição química e parâmetros analíticos das olivas 53

4.3.4 Cor instrumental 63

4.3.5 Compostos fenólicos 63

4.3.6 Ácidos graxos 64

4.3.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) 68

4.4 CONCLUSÕES 70

4.5 REFERÊNCIAS 71

5 CAPÍTULO 3 - CINÉTICA DE SECAGEM DO COPRODUTO SEMISSÓLIDO DE EXTRAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA 77

5.1 INTRODUÇÃO 80

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS 81

5.2.1 Obtenção da matéria-prima 81

5.2.2 Umidade 82

5.2.3 Extrato etéreo 82

5.2.4 Secagem do bagaço 82

5.2.5 Cinética de secagem 82

5.2.6 Modelagem matemática das curvas de secagem 84

5.2.7 Velocidade média de secagem 84

5.2.8 Taxa de secagem 85

5.2.9 Atividade de água 85

5.2.10 Atividade de água ideal para conservação 85

5.2.11 Modelagem matemática das isotermas de dessorção 86

5.2.12 Análise estatística 86

5.3 RESULTADOS 87

5.3.1 Cinética de secagem 87

5.3.2 Modelagem matemática 93

5.3.3 Coeficiente de difusividade efetiva e energia de ativação 102

5.3.4 Atividade de água e isotermas de sorção 104

5.3.5 Atividade ideal de conservação 108

5.4 CONCLUSÃO 109

5.5 REFERÊNCIAS 110

CONCLUSÃO GERAL 115

1 INTRODUÇÃO GERAL

O azeite de oliva é o óleo comestível extraído dos frutos da oliveira (*Olea europaea* L.), conhecido há mais de mil anos na Região Mediterrânea por fazer parte de sua dieta básica e possuir características sensoriais e nutricionais únicas. Tais características têm origem nos frutos, que possuem composição química bem equilibrada com relação ao conteúdo de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados (componentes majoritários), vitaminas, minerais, substâncias bioativas e compostos fenólicos (componentes minoritários), responsáveis pela cor, sabor e odor dos azeites (GHARBI; HAMMAMI, 2019).

A maior parte das oliveiras é cultivada na Europa, porém, pelo aumento da demanda de azeite e do investimento em novos setores do agronegócio, surge a necessidade de plantio fora das áreas tradicionalmente produtoras. Por conta das oliveiras se adaptarem bem em climas mais amenos e também em ambientes com verões quentes, secos e com baixo índice pluviométrico, vários países introduziram os cultivares, como o Brasil, que já produz azeite nas regiões sul e sudeste do país (BALLUS *et al*., 2015; WREGE *et al*., 2015).

A qualidade do azeite de oliva depende de vários fatores como as características químicas, nutricionais, sensoriais e comerciais. As características nutricionais provêm do alto conteúdo de ácido oleico, baixo teor de ácidos graxos saturados e compostos com propriedades bioativas e antioxidantes. As características químicas e sensoriais são determinadas por meio de métodos analíticos e valores limites para os parâmetros de acidez livre, índice de peróxido, absorbância no ultravioleta (K_{232} e K_{270}), odor, sabor e cor. As análises são imprescindíveis para classificar o azeite de oliva quanto ao tipo (extravirgem, virgem, refinado, entre outros), e a categorização reflete diretamente no valor final do produto (MARIOTTI, 2014; GHARBI; HAMMAMI, 2019).

Após a extração do azeite de oliva são gerados resíduos conhecidos como bagaço de oliva e água de vegetação. A maior parte dos compostos fenólicos (98 %) fica retida nos resíduos, sendo 53 % na água de vegetação e 45 % no bagaço de oliva. Além disso, uma fração oleosa de composição de ácidos graxos similar ao do azeite de oliva permanece no bagaço. Por este motivo são utilizados para recuperação de compostos, aplicações na indústria cosmética e de alimentos. O bagaço de oliva possui grande potencial para aplicação em produtos de panificação como bolos, pães, cereais e biscoitos para aumentar as propriedades nutricionais, tecnológicas e sensoriais (DI NUNZIO *et al.,* 2020; CEDOLA *et al*., 2020).

Para a aplicação tecnológica do bagaço de oliva na indústria de alimentos é necessário reduzir a umidade do resíduo para obtenção de um material estável, sem a ocorrência

de fermentação, de hidrólise dos ácidos graxos, proliferação de micro-organismos e bactérias (PETRAKIS, 2006; SINROD *et al*., 2019).

REFERÊNCIAS

BALLUS, C. A. *et al*. Profile of phenolic compounds of Brazilian virgin olive oils by rapid resolution liquid chromatography coupled to electrospray ionisation time-of-flight mass spectrometry (RRLC–ESI-TOF-MS). **Food Chemistry**, v. 170, p. 366-377, 2015.

CEDOLA, A. *et al.* Cereal foods fortified with by-products from the olive oil industry. **Food Bioscience**, v. 33, 100490, 2020.

DI NUNZIO, M. *et al*. Olive oil by-product as functional ingredient in bakery products. Influence of processing and evaluation of biological effects. **Food Research International**, v. 131, 108940, 2020.

GHARBI, I.; HAMMAMI, M. Olive (*Olea europaea* L.) Oil. *In*: RAMADAN, M. F. **Fruit oils: chemistry and functionality**. Switzerland: Springer Nature, 2019. p. 405-417.

MARIOTTI, M. Virgin olive oils: definition and standards. *In*: PERI, C. (Ed.). **The extra virgin olive oil handbook**. Reino Unido: Wiley, 2014.

PETRAKIS, C. Olive oil extraction. *In*: BOSKOU, D. (Ed.). Olive oil: chemistry and technology. 2ª ed. Academic Press: 2006.

SINROD, A. J. G. *et al*. Phenolics and antioxidant capacity of pitted olive pomace affected by three drying technologies. **Journal of Food Science,** v. 83, n. 3, p. 412-420, 2019.

WREGE, M. S. *et al*. Distribuição potencial de oliveiras no Brasil e no mundo. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 37, n. 3, p. 656-666, 2015.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo deste estudo foi o de analisar física e quimicamente as olivas e os azeites monovarietais produzidos na cidade de Diamantina, Minas Gerais, realizar e analisar a cinética de secagem dos bagaços provenientes da extração dos azeites.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar uma revisão de literatura sobre as olivas, azeites de oliva, composição química, métodos de extração, padrão de identidade e qualidade dos azeites, resíduos e benefícios à saúde humana;
- Caracterizar físico-quimicamente as olivas e os bagaços de olivas;
- Realizar análises físico-químicas nos azeites monovarietais;
- Classificar os azeites monovarietais quanto ao tipo;
- Verificar se os azeites monovarietais se encontram dentro dos parâmetros de identidade e qualidade definidos internacionalmente;
- Realizar a secagem dos bagaços de oliva em estufa convencional em três temperaturas de secagem e velocidade de ar constante;
- Avaliar a cinética de secagem dos bagaços de oliva;
- Determinar a temperatura de secagem mais apropriada ao processo;
- Construir as isotermas de dessorção dos bagaços de oliva na temperatura de secagem considerada como a mais apropriada ao processo;
- Estimar a atividade de água ideal para a conservação dos bagaços de oliva secos.

3 CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: DA OLIVEIRA AO AZEITE DE OLIVA: UMA ABORDAGEM GERAL

Bruna Sanches Silva[1], Marcio Schmiele[1]*

1 – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, Minas Gerais, Brasil.

*Autor para correspondência: Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus JK, Rodovia MGT-367 - Km 583, nº 5000 - Alto do Jacuba, Fone: 55 (38) 3532-1200 - VoIP 8447 - Sala 349, CEP: 39.100-000 – Diamantina, Minas Gerais, Brasil, e-mail: marcio.sc@ict.ufvjm.edu.br

RESUMO

O azeite de oliva é o óleo comestível extraído dos frutos maduros da oliveira (*Olea europaea* L.). As árvores são cultivadas na Região Mediterrânea há vários séculos e existem milhares de cultivares que se diferem pelo peso, tamanho e características químicas dos frutos. Atualmente, o azeite de oliva é produzido em todo o mundo e o plantio de olivas foi recentemente introduzido na cidade de Diamantina, Minas Gerais. O extrato etéreo é composto, em maior parte, por ácido oleico e por menores frações de compostos fenólicos, fitoesteróis e pigmentos, substâncias antioxidantes e bioativas que promovem a estabilidade oxidativa do óleo e possuem efeitos benéficos à saúde humana. O principal método de extração do azeite de oliva é composto basicamente por trituração, prensagem e centrifugação, gerando resíduos que podem ser reaproveitados para recuperação de compostos ou geração de novos produtos na indústria alimentícia. Após extraído, o azeite é submetido à diversas análises físicas e químicas para definição do padrão de identidade e qualidade, de acordo com as normas internacionais. As principais características que definem a qualidade do azeite de oliva são a acidez titulável total, índice de peróxidos, extinção específica no ultravioleta, cor instrumental e perfil de ácidos graxos. O objetivo deste capítulo é o de realizar uma abordagem sistemática de literatura sobre as olivas, extração, caracterização e parâmetros de identidade e de qualidade dos azeites, bem como as alternativas tecnológicas de aproveitamento dos resíduos.

Palavras-chaves: lipídeos, ácidos graxos, clorofila, bagaço, valor agregado.

ABSTRACT

FROM OLIVE TO OLIVE OIL: A GENERAL APPROACH

Olive oil is the oil extracted from the ripe fruits of the olive tree (*Olea europaea* L.). Trees have been cultivated in the Mediterranean Region for several centuries and there are thousands of cultivars which differ by weight, size and chemical characteristics of the fruits. Currently, olive oil is produced worldwide and the olive plant was recently introduced in the city of Diamantina, Minas Gerais. The lipid content is mostly composed of oleic acid and smaller fractions of phenolic compounds, phytosterols and pigments, substances with antioxidant and bioactive activities that promote oxidative stability of the oil and beneficial effects on human health. The main extraction of olive oil consists of crushing, pressing and centrifuging, generating by-products that can be reused for recovery of compounds or generation of new products in the food industry. After extracted, the oil is submitted to several physical and chemical analyzes to define the identity and quality parameters, according to international standards. The main characteristics that define the quality of olive oil are free acidity, peroxide index, specific extinction index, instrumental color and fatty acids profile. The aim of this chapter was to carry out a systematic literature review about olives, extraction methods, physical and chemical characterization and identity and quality parameters of olive oils, as well as technological alternatives for using by-products.

Keywords: lipids, fatty acids, chlorophyll, olive pomace, added value.

3.1 INTRODUÇÃO

O azeite de oliva é o óleo extraído dos frutos da oliveira (*Olea europaea* L.), árvores cultivadas na Região Mediterrânea há vários séculos e os diversos cultivares existentes se diferem pelo peso, tamanho e características químicas dos frutos. Atualmente, o azeite de oliva é produzido em todo o mundo e o plantio de olivas foi recentemente introduzido na cidade de Diamantina, Minas Gerais.

Este capítulo visou realizar uma abordagem sistemática de literatura sobre as olivas, extração, caracterização e parâmetros de identidade e de qualidade dos azeites, bem como as alternativas tecnológicas de aproveitamento dos resíduos. As bases de dados científicos utilizados nas buscas de artigos foram: ScienceDirect (https://www.sciencedirect.com), Scopus (http://www.scopus.com), PubMed (MEDLINE) (http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed), Portal de Periódicos CAPES/MEC (http://www.periodicos.capes.gov.br), Scielo – Scientific Electronic Library Online (https://www.scielo.org/) e Science.gov (https://www.science.gov/). Os artigos selecionados incluíram pesquisas científicas atemporais desde que apresentassem o conteúdo específico sobre o tema abordado.

3.2 A OLIVEIRA

As oliveiras (*Olea europaea* L.) provavelmente são de origem da região asiática e se difundiram para a região mediterrânea, onde apresentaram excelente adaptação. Pelo fato da espécie possuir a característica de ser auto-estéril, ou seja, a frutificação ocorre por meio de polinização cruzada, foram originados milhares de cultivares (grupo de plantas de características fenotípicas e genotípicas similares) com diferentes tamanhos, formatos e características químicas e sensoriais únicas. Além disso, é mais difícil reproduzí-las por métodos genéticos tradicionais. Por estes motivos, a junção dessas características é muito buscada por mercados iniciantes no cultivo de oliveiras (ILARIONI; PROIETTI, 2014; RODRIGUES *et al.*, 2020).

A classificação morfológica das olivas é amplamente utilizada em pesquisas para descrição dos frutos e distinção de cultivares. De acordo com a *International Olive Council Standards*, o peso das olivas é determinado como baixo (< 2 g), médio (2-4 g), alto (4-6 g) e muito alto (> 6 g), e o formato do fruto (razão de aspecto) como sendo a razão da largura pelo comprimento igual a esférico (< 1,25), ovoide (1,25-1,45) e alongado (> 1,45) (EBIAD; ABU-QAOUD, 2014).

Os frutos são arredondados, variando o diâmetro entre 15 e 30 mm, apresentando coloração verde no verão e vermelha clara no outono. A oliva é composta por pericarpo (mesocarpo ou casca) e endocarpo (polpa), que englobam o caroço. A polpa compreende de 96 a 98 % do valor total de óleo e o restante se encontra na semente (METHAMEM *et al*., 2015; SEÇMELER; GALANAKIS, 2019; BASUMATARY *et al*., 2020; SPIKA *et al*., 2018).

A oliva possui benefícios nutricionais bem conhecidos e estabelecidos mundialmente devido à presença de vitaminas, minerais, compostos bioativos, alto teor de ácidos graxos monoinsaturados e de compostos minoritários, como polifenóis e voláteis, responsáveis pelo odor, amargor e adstringência nos azeites (CHENG *et al.,* 2017; RODRIGUES *et al*., 2019).

O teor de óleo aumenta durante o amadurecimento dos frutos e a quantidade final, assim como as características físico-químicas do fruto se diferem conforme as condições de cultivo, tipo de solo, clima, índice pluviométrico, variedades e estágio da maturação. Durante o processo de extração, o rendimento da fração lipídica estará inteiramente relacionado com as concentrações de umidade e matéria seca (principalmente pelo teor de óleo) e pelas características inerentes do processamento (CARDOSO *et al*., 2010; SPIKA *et al*., 2018).

Apesar do fruto influenciar diretamente na qualidade e na composição do azeite, as informações disponíveis sobre cultivares antigos é considerada escassa (RODRIGUES *et al.,* 2019). A Tabela 3.1 apresenta as características principais de cinco cultivares recentemente introduzidos e cultivados no Brasil.

Tabela 3.1 – Características de cultivares de olivas introduzidos no Brasil

Cultivar	Origem	Peso dos frutos	Formato dos frutos	Propósito	Teor de fenólicos[1]	Teor de ácido oleico[2]
Arbequina	Espanha	Baixo	Esféricos	Azeite	Baixo	Baixo
Ascolana	Itália	Alto	Ovoides	Mesa	Médio	Alto
Koroneiki	Grécia	Baixo	Ovoides	Azeite	Alto	Alto
Barnea	Israel	Médio	Alongados	Azeite/Mesa	Médio	Alto
Grappolo	Itália	Médio	Esféricos	Azeite/Mesa	Alto	Alto

Fonte: IOC (2000); VOSSEN (2013). [1]Teor de compostos fenólicos: baixo (menor que 200 mg/kg); médio (entre 200 e 400 mg/kg); alto (entre 400 e 600 mg/kg); muito alto (maior que 600 mg/kg); [2]Teor de ácido oleico: baixo (menor que 75 % de ácidos graxos); médio (entre 75 e 80 % de ácidos graxos; alto (maior que 80 % de ácidos graxos) (ILARIONI; PROIETTI, 2014).

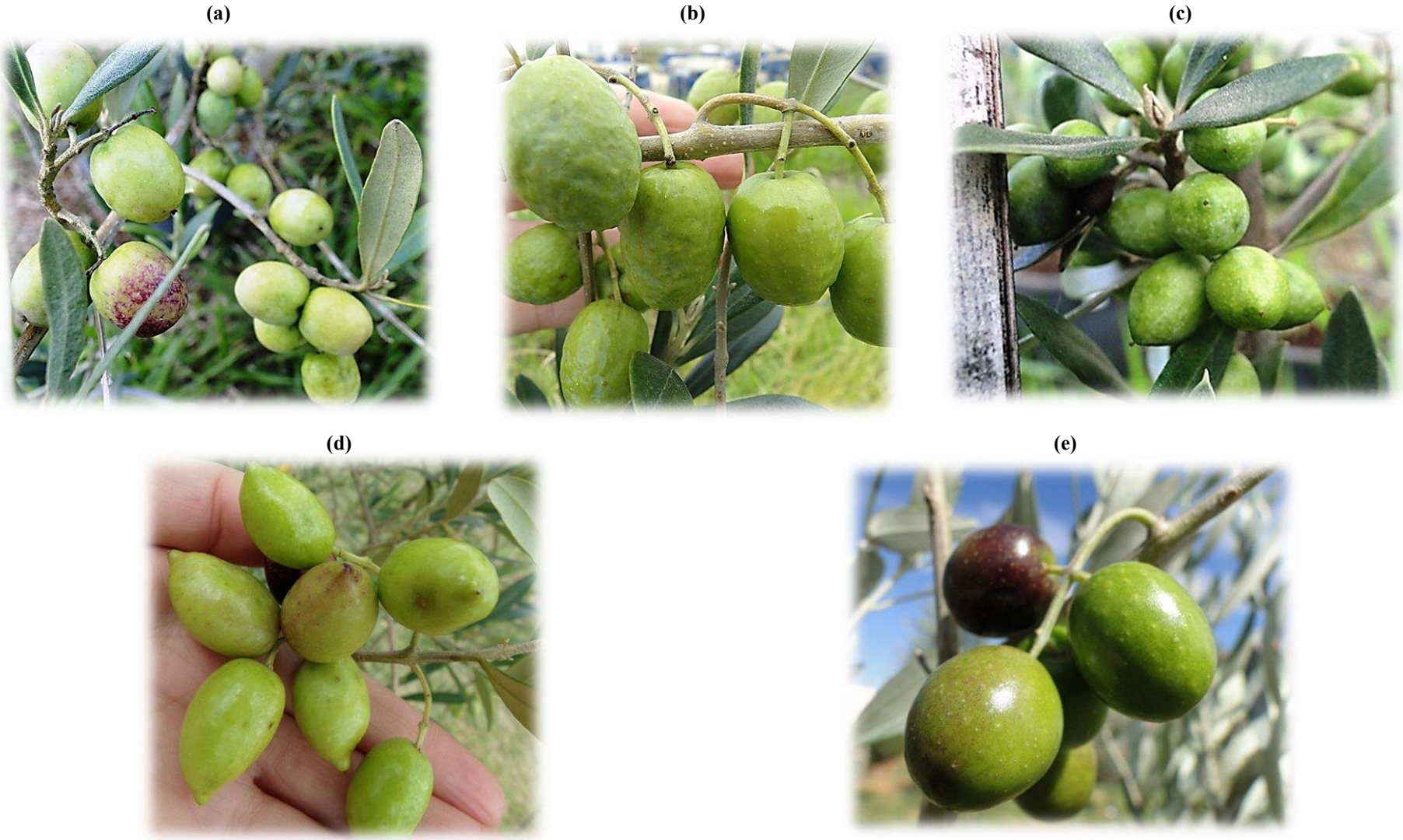
A Arbequina é um dos cultivares mais disseminados no mundo devido a fácil adaptação em diferentes sistemas de cultivo e às condições ambientais variáveis. O azeite desta

variedade possui sabor suave e com baixa adstringência, os quais são características sensoriais de fácil aceitação pelos consumidores. Por estes motivos, este cultivar é um dos mais indicados para introdução em novos mercados. No Brasil, esta variedade é cultivada nos Estados do Rio Grande do Sul e de Minas Gerais (GONÇALVES *et al*., 2020; BORGES *et al.,* 2017; BRUSCATTO *et al.,* 2017).

O cultivar Koroneiki produz azeite de oliva de qualidade, com alta estabilidade oxidativa, sabor frutado e aroma herbáceo. O cultivar Barnea é resultante de melhoramento genético, desenvolvido para aumentar o rendimento na extração de óleo, apresentando um azeite frutado médio. A variedade Ascolana possui azeite frutado médio, de picância e adstringência médias e a Grappolo possui azeite frutado verde, com notas amargas e sabor marcante. No Estado de Minas Gerais, a plantação da cidade de Maria da Fé possui uma variedade brasileira, a Grappolo 541, clone da Grappolo italiana (WIESMAN, 2009; MUZZALUPO, 2012; GONÇALVES *et al*., 2020).

Os cultivares Arbequina, Ascolana, Koroneiki, Barnea e Grappolo 541 (Figura 3.1), foram recentemente introduzidos na cidade de Diamantina, Minas Gerais, com estudos agronômicos disponíveis na literatura (MARTINS *et al.,* 2015; MOREIRA *et al*., 2016).

Figura 3.1 – Cultivares de oliva introduzidos na cidade de Diamantina, MG



Fonte: Imagens cedidas pela Profª. Drª. Maria do Céu Monteiro Cruz da Faculdade de Ciências Agrárias da UFVJM (2018). (a) Arbequina, (b) Ascolana, (c) Koroneiki, (d) Barnea, (e) Grappolo.

3.3 AZEITE DE OLIVA

O azeite de oliva é a parte oleosa extraída das olivas por processamento a frio, caracterizado como um líquido aromático, verde amarelado e translúcido. A produção em maior escala ocorre nos países da região Mediterrânea, como Marrocos, Espanha, Grécia, Itália, Turquia, entre outros, e a produção anual mundial varia de 2,6 a 3 milhões de toneladas. Por conta das oliveiras serem cultivadas há milhares de anos nessa região, o consumo do azeite de oliva é altamente difundido e tem aumentado ao redor do mundo devido as propriedades benéficas a saúde e as características sensoriais muito apreciadas (MELO; PINHEIRO, 2012; LI *et al*., 2020; BALLUS *et al*., 2014).

O perfil sensorial e químico do azeite de oliva é afetado pela variedade da oliva, condições climáticas e de cultivo, grau de amadurecimento dos frutos, método de extração, processo de refino (quando aplicado) e condição de armazenamento do produto, e estas características influenciam diretamente em seu valor econômico (UNCU; OZEN, 2020; BALLUS *et al*, 2014).

Assim como a gordura animal é constituída principalmente por ácidos graxos saturados (SFA), nos óleos vegetais ocorre a predominância de ácidos graxos poli-insaturados (PUFA). Porém, o azeite de oliva se difere dos demais por ser rico em ácidos graxos monoinsaturados (MUFA), assim como ocorre nos óleos de girassol alto oleico, canola e amendoim (FOSCOLOU *et al*., 2018).

Além de ser comestível, o azeite de oliva é rico em compostos com atividade biológica, possui elevado teor de MUFA como o ácido oleico (C18:1, ω9), teores significativos de ácidos graxos essenciais (ácido linoleico - C18:2 ω6, ácido γ-linolênico – C18:3 ω6 e ácido α-linolênico – C18:3 ω3), baixo teor de SFA e componentes minoritários (voláteis, pigmentos: clorofila e carotenoides; compostos fenólicos, terpenos, hidrocarbonetos, esteróis, tocoferóis, fosfolipídeos) que podem reduzir a incidência de doenças crônicas não transmissíveis como doenças cardiovasculares, câncer do cérebro, câncer do cólon, síndromes metabólicas, diabetes do tipo 2 e hipertensão. Além da grande importância para o uso doméstico, a indústria de alimentos está cada vez mais interessada na aplicação do azeite de oliva. Ainda, a indústria não alimentícia utiliza o azeite de oliva como matéria-prima na fabricação de cosméticos antienvelhecimento (KALOGIANNI; GEORGIOU; HASANOV, 2019; REBOREDO-RODRÍGUEZ *et al*., 2014; LI *et al*., 2020).

Os benefícios que o azeite de oliva promove a saúde e a procura constante dos consumidores tornou-o famoso mundialmente e, atualmente, é produzido em diferentes partes

do mundo como África, Estados Unidos e América do Sul. A maior parte do azeite de oliva consumida no Brasil é importada, o que torna o produto oneroso e de difícil acesso a maior parte da população. Logo, temos um elevado potencial para o agronegócio e expansão da cultura no Brasil, onde o país está começando a cultivar oliveiras e extrair o azeite (regiões do Rio Grande do Sul, São Paulo e sul de Minas Gerais), gerando oportunidades de crescimento da agricultura familiar e da agroindústria (SILVA *et al*., 2012; BALLUS *et al*., 2014).

3.3.1 Extração do azeite de oliva

A obtenção de um azeite de oliva de boa qualidade e com alto rendimento se inicia na colheita das olivas, na fase inicial de maturação. Pelo processo tradicional, os frutos são separados das folhas, lavados e processados com o uso de moinhos. A trituração e o esmagamento das olivas produzem a pasta, que é submetida ao processo de malaxação, responsável por permitir a liberação inicial da fase lipídica e posterior aglutinação das gotículas de óleo, as quais serão separadas em seguida utilizando-se prensas hidráulicas em uma fase binária composta por água e óleo. Ao fim do processo, a fração oleosa é separada da fase aquosa por centrifugação. O processo de separação contínuo é utilizado em vários países em substituição ao método tradicional, sendo conhecido como sistema de duas ou três fases e possui maior capacidade de extração (CIAFARDINI; ZULLO, 2018; RODRIGUES *et al*., 2015).

O processo de malaxação é de extrema importância na extração do azeite de oliva, principalmente se o procedimento for realizado pelo método tradicional. O método tradicional demanda mais tempo e permite que as enzimas endógenas do fruto (liberadas na fase de trituração ou esmagamento) fiquem em contato com o óleo, desencadeando reações de oxidação lipídica. Além disso, quanto maior o tempo de contato do óleo com a água liberada pelo fruto, maior será a perda de compostos fenólicos. Por estes motivos, não é recomendado que o tempo de malaxação seja maior do que 60 minutos e a temperatura superior a 35 ºC, o que pode causar a perda de sabor e aumentar a adstringência do azeite (GHARBI; HAMMAMI, 2019).

Após extraído, a presença de inúmeras partículas sólidas e microgotículas do resíduo líquido da pasta oleosa deixam o azeite com aparência opaca. Durante o armazenamento, as características físicas e químicas são favorecidas por processo de sedimentação e hidrólise de compostos fenólicos (CIAFARDINI; ZULLO, 2018).

Da extração do azeite de oliva são gerados dois resíduos principais: o bagaço, fração semissólida e composta pela polpa, epicarpo e caroço triturado, e a água de vegetação, um efluente líquido, que é a porção líquida remanescente. Estes resíduos têm potencial para

utilização em novos processos e obtenção de novos produtos com valor agregado (RODRIGUES *et al*., 2015; MEDEIROS *et al*., 2016).

3.3.2 Água de vegetação

A água de vegetação é o efluente líquido proveniente da extração do azeite de oliva, composta pela água de lavagem dos frutos, água contida nos frutos e a água adicionada na etapa de malaxação. A composição final da água de vegetação contém alto teor de compostos fenólicos (entre 0,5 e 24 g/L, sendo a maior parcela de hidroxitirosol), matéria orgânica solúvel, nitrogênio, fósforo, potássio e magnésio (RODRIGUES *et al.,* 2015; VENEZIANI *et al*., 2017).

A composição química final é variável de acordo com o método de extração de azeite de oliva utilizado, sendo que o resíduo possui característica ácida e tóxica ao meio ambiente, sendo o descarte impróprio perigoso aos ecossistemas terrestres e aquáticos. Diferentes métodos de extração dos compostos fenólicos da água de vegetação são utilizados para diminuir a toxicidade e, ao mesmo tempo, gerar novos produtos de valor agregado para uso na indústria cosmética e alimentícia, como a separação por membrana, a extração líquido-líquido e a extração assistida por micro-ondas (VENEZIANI *et al*., 2017; ANNAB *et al.,* 2019).

3.3.3 Bagaço de oliva

O bagaço de oliva é a porção semissólida composta por 30 % de celulose, 39 % de polissacarídeos pécticos, 14 % de polímeros hemicelulósicos ricos em xilanas e glucoroxilanas, 15 % xiloglicanas e 2 % de mananas e alguns componentes minoritários. A composição química do bagaço se altera de acordo com a variedade do fruto, condições de cultivo e método de extração. Como suas principais características destacam-se o baixo pH, alta concentração de matéria orgânica e alta salinidade. Além disso, possui capacidade de melhorar os atributos físicos e estruturais como textura, sabor, odor e estabilidade oxidativa em produtos alimentícios e cosméticos (ANTÓNIA NUNES *et al*., 2018; LAMA-MUNOZ *et al*., 2012; RODRIGUES *et al*., 2015).

O bagaço de oliva possui elevado teor de fibras alimentares, composição lipídica rica em ácidos graxos monoinsaturados e alta quantidade de compostos fenólicos, compostos conhecidos por ajudar no combate e inibir o surgimento de diversos tipos de doenças. O enriquecimento de alimentos com o bagaço permite a produção de alimentos funcionais, com menor valor calórico e menor teor de gordura saturada. Além disso, foi verificado que a

utilização dos fenólicos em alimentos é capaz de inibir o crescimento de micro-organismos, aumentar a estabilidade oxidativa e prolongar a vida útil dos produtos (MEDEIROS *et al.,* 2016; VENEZIANI *et al.*, 2017).

A aplicação tecnológica do resíduo de oliva requer que o bagaço seja seco antes da utilização com o intuito de evitar a deterioração do produto por bactérias e fungos (principalmente mofos), e por reduzir a quantidade de água até concentrações inferiores a 6 %. A utilização do bagaço foi relatada para aplicação em óleos comestíveis, macarrão, pães, biscoitos e snacks, hambúrgueres, leite fermentado e embalagens inteligentes (AHMAD-QASEM *et al*., 2013; DIFONZO *et al*., 2020).

3.3.4 Classificação dos azeites

O azeite de oliva é classificado por critérios de qualidade, considerando o teor de acidez livre e o método de extração utilizado (Figura 3.2). De acordo com o *Codex Alimentarius* (COI, 2003), os azeites se dividem nos seguintes tipos:

1 – Azeite de oliva extravirgem: o óleo comestível obtido do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos, particularmente condições térmicas, que não propiciem à deterioração do azeite, e que não tenha sido submetido a outro tratamento que não a lavagem, decantação, centrifugação e filtragem, e cujo teor de acidez não seja superior a 0,8 % (em ácido oleico).

2 – Azeite de oliva virgem: o óleo comestível obtido do fruto da oliveira unicamente por processos mecânicos ou outros meios físicos, particularmente condições térmicas, que não propiciem à deterioração do azeite, e que não tenha sido submetido a outro tratamento que não a lavagem, decantação, centrifugação e filtragem, e cujo teor de acidez, não seja superior a 2,0 % (em ácido oleico).

3 – Azeite de oliva virgem lampante: o óleo com acidez, expressa em ácido oleico, superior a 2 % e inferior a 3,3 %. O azeite lampante não pode ser pré-embalado quando destinado diretamente ao consumidor final, devendo ser, obrigatoriamente, destinado ao refino, não podendo ser usado para constituir mistura com azeite refinado.

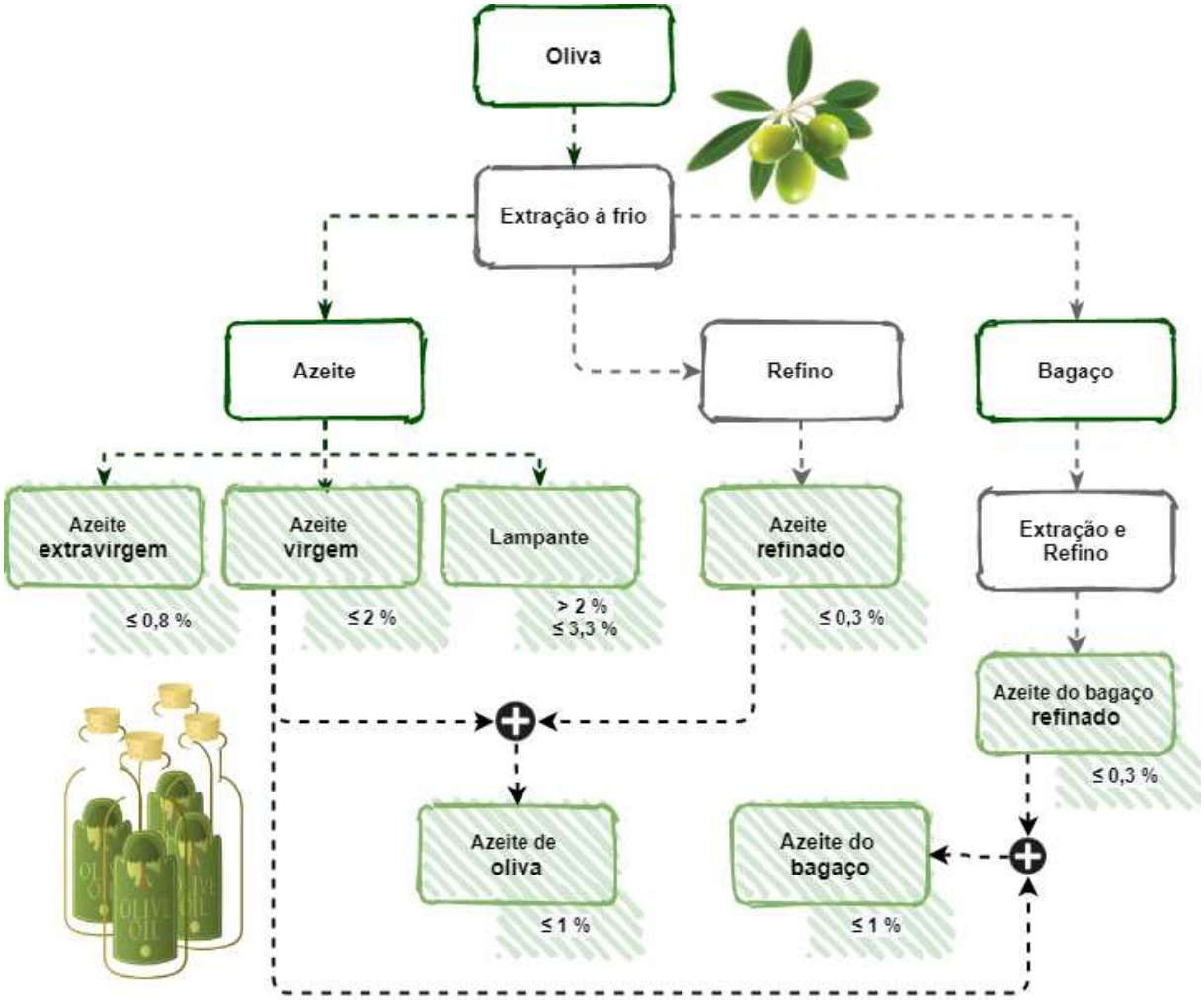
4 – Azeite refinado: o óleo obtido do azeite de oliva virgem por métodos de refino que não alterem a estrutura glicerídica inicial, com acidez não superior a 0,3 % (em ácido oleico).

5 – Azeite de oliva: obtido por uma mistura do óleo refinado e azeite de oliva virgem destinados ao consumo humano. A acidez não pode ser superior a 1 % (em ácido oleico).

6 – Azeite de bagaço refinado: o óleo refinado obtido do bagaço e/ou caroço de oliva com acidez, expressa em ácido oleico, não superior a 0,3 %.

7 – Azeite de bagaço: mistura do azeite de bagaço refinado e azeite de oliva virgem. A acidez não pode ser superior a 1 % (em ácido oleico).

Figura 3.2 – Forma de obtenção e classificação do azeite de oliva



Fonte: elaboração própria (2020).

3.4 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

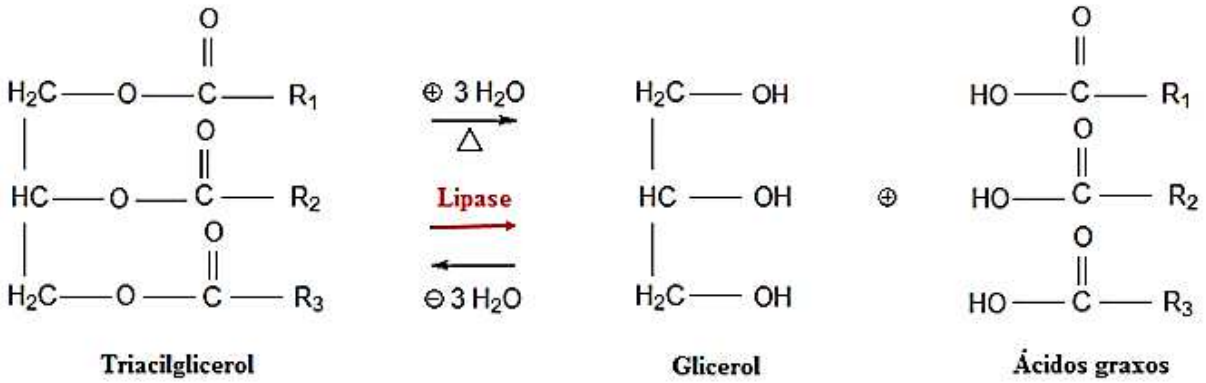
Os ácidos graxos são os componentes majoritários do azeite de oliva, portanto, as reações químicas mais importantes estão relacionadas ao conteúdo lipídico. A oxidação dos lipídeos é um processo inevitável e irreversível que acontece pela decomposição do óleo durante o processamento e/ou armazenagem, mas pode ser minimizado. Fatores ambientais contribuem para a ocorrência das reações, como a temperatura, luz e presença de água e

oxigênio. Outros fatores como a presença de ácidos graxos livres, pigmentos, enzimas metaloproteicas, oxidantes e pró-oxidantes diminuem a estabilidade dos óleos, e as reações de oxidação também são dependentes da estrutura lipídica: número e posição das insaturações (SILVA *et al*., 1999; ROTICH, 2020).

A alteração da qualidade dos lipídios pode ocorrer por duas principais vias, as quais são denominadas de rancidez hidrolítica e oxidativa. A rancidez hidrolítica possui dois mecanismos, os quais podem ser desencadeados pela presença de enzimas hidrolíticas (lipases) ou catalisada por temperatura na presença de água (RAMALHO; JORGE, 2006).

A hidrólise é uma reação reversível que converte os glicerídeos em ácidos graxos e glicerol. A esterificação é o processo inverso, no qual o ácido carboxílico reage com o álcool, formando éster e água (Figura 3.3). A hidrólise de triacilglicerídeos ocorre por ação de enzimas lipolíticas presentes na oliva em contato com o óleo em fase aquosa. O início da reação se deve à ruptura mecânica dos frutos, no processo de trituração, e esta se acelera com o aumento da temperatura e/ou tempo de contato com o óleo liberado. No momento em que o óleo é separado da água de vegetação, a lipólise pode desacelerar ou cessar completamente. Por este motivo, a extração realizada logo após a colheita de frutos saudáveis resulta em azeites com baixos valores de acidez livre (MARIOTTI; PERI, 2014).

Figura 3.3 – Reação de hidrólise e esterificação de triacilgliceróis



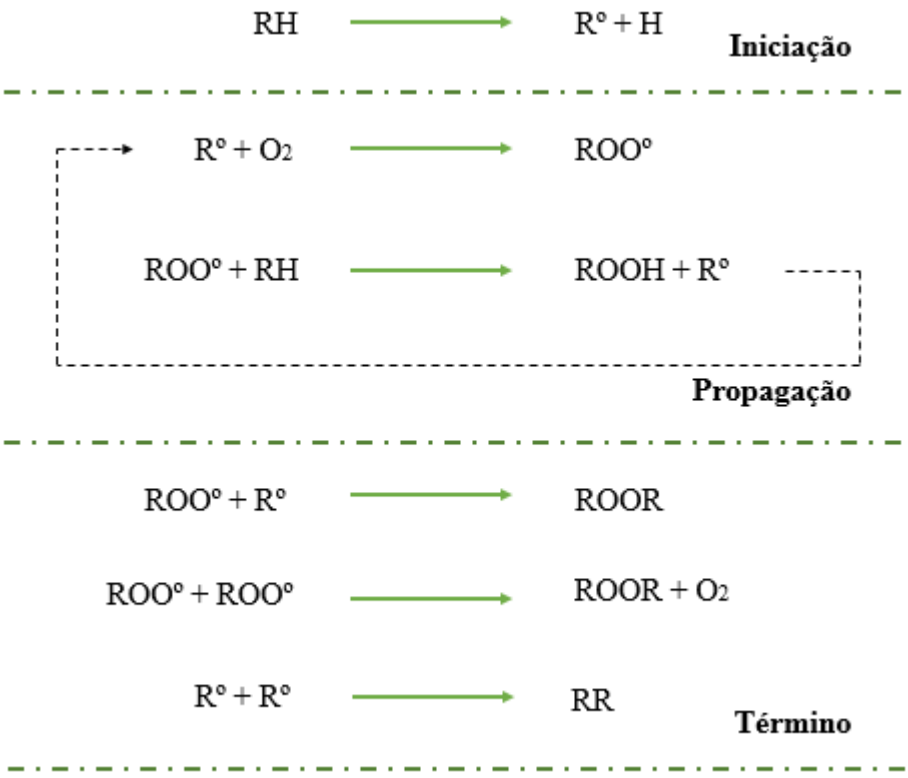
Fonte: elaboração própria (2020).

A rancidez oxidativa possui três mecanismos possíveis, destacando-se a auto-oxidação, a foto-oxidação e a oxidação enzimática, sendo que esta última não ocorre em ácidos graxos monoinsaturados, como por exemplo o ácido oleico (DAMODARAN; PARKIN, 2017).

A auto-oxidação (Figura 3.4) é composta por uma série de reações espontâneas iniciadas pela adição do oxigênio atmosférico a um ácido graxo, prosseguindo até a completa

rancificação. A velocidade destas reações é diretamente influenciada pelo número de insaturações presentes na cadeia carbônica. As ligações duplas são as mais reativas das moléculas dos ácidos graxos, principalmente por estarem na forma não conjugadas. Sendo assim, a presença de carbonos metilênicos na cadeia podem dobrar a taxa de oxidação. Dessa forma, os ácidos graxos poli-insaturados (linoleico e linolênico) oxidam muito mais rápido do que os monoinsaturados (ácido oleico) (ARAÚJO, 2019).

Figura 3.4 – Esquema geral da auto-oxidação



Fonte: elaboração própria (2020). RH: ácido graxo insaturado; R°: radical alquila; ROO°: radical peroxil; ROOH: hidroperóxido.

O ponto de partida da auto-oxidação lipídica é a etapa de inicialização, onde, por ação de temperatura, luz ou metais, ocorre a separação de um átomo de hidrogênio do carbono metilênico do ácido graxo para a formação de um radical livre (alquila) (FREIRE *et al*., 2013).

Durante a propagação ocorre a reação de adição de oxigênio a um radical alquila, formando o radical peroxil, gerando os primeiros produtos da oxidação: peróxidos e hidroperóxidos. A reação de formação de hidroperóxidos também é responsável pela produção de um novo radical alquila através da subtração de um hidrogênio, recomeçando o processo em

um novo ácido graxo. Pelo fato dessas reações ocorrerem com baixa entalpia, a fase de propagação é rápida quando comparada à inicialização (FREIRE *et al*., 2013).

As reações de terminação são combinações entre os radicais para formação dos segundos produtos da oxidação: moléculas estáveis, voláteis e não voláteis, responsáveis pelo *off-flavor* em alimentos. Em meios onde há baixa concentração de oxigênio, como o processo de fritura, os radicais alquila podem reagir entre si formando dímeros de ácidos graxos, aumentando a viscosidade e resultando no escurecimento do óleo (FREIRE *et al.*, 2013).

A foto-oxidação é um processo alternativo que também leva à formação de hidroperóxidos, porém, a reação inicial ocorre por excitação dos fotossensores presentes nos alimentos (clorofila, riboflavina, mioglobina) ou do oxigênio à radiação ultravioleta. A oxidação dos lipídeos também pode ocorrer por ação da lipoxigenase, enzima naturalmente presente nos vegetais, que catalisa a reação de adição do oxigênio a uma cadeia de ácido graxo poli-insaturado. A ação da enzima começa quando o fruto sofre algum tipo de dano físico durante a colheita e transporte ou por processamento mecânico. Os substratos são os ácidos linolênico e linoleico, e os produtos gerados são peróxidos e hidroperóxidos com ligações duplas conjugadas, que irão se envolver em diversas novas reações de oxidação (MARIOTTI; PERI, 2014; ARAÚJO, 2019).

3.5 PARÂMETROS DE IDENTIDADE E QUALIDADE DO AZEITE

A qualidade do azeite de oliva extravirgem é definida por meio de avaliações físicas, químicas e sensoriais definidos pelo *Codex Alimentarius* (COI, 2003) e abrange os parâmetros descritos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros de avaliação de azeites de oliva

Parâmetros	Limites						
	Azeite extra virgem	Azeite Virgem	Azeite lampante	Azeite refinado	Azeite de oliva	Azeite do bagaço refinado	Azeite do bagaço
Acidez titulável total (% ácido oleico)	≤ 0,8	≤ 2,0	> 2,0 ≤ 3,3	≤ 0,3	≤ 1,0	≤ 0,3	≤ 1,0
Índice de peróxido (meq.O_2/kg)	≤ 20	≤ 15	-	≤ 5	≤ 15	≤ 5	≤ 15
Umidade (%)	≤ 0,2	≤ 0,2	-	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
Densidade relativa (g.cm^{-3})	0,910 – 0,916	0,910 – 0,916	0,910 – 0,916	0,910 – 0,916	0,910 – 0,916	0,910 – 0,916	0,910 – 0,916
Índice de saponificação (mgKOH/g)	184 – 196	184 - 196	-	184 - 196	184 - 196	182 - 193	182 - 193
Matéria insaponificável (g/kg)	≤ 15	≤ 15	-	≤ 15	≤ 15	≤ 30	≤ 30
K_{270nm}	≤ 0,22	≤ 0,25	≤ 0,30	≤ 1,10	≤ 0,90	≤ 2,00	≤ 1,70
K_{232nm}	≤ 2,50	≤ 2,60	-	-	-	-	-
ΔK	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,01	≤ 0,16	≤ 0,15	≤ 0,20	≤ 0,18
Cor	Clara/amarelo-verde	Clara/amarelo-verde	-	Amarelo claro	Clara/amarelo-verde	Clara/amarelo amarronzado	Clara/amarelo-verde
C14:0	0,0-0,05	0,0-0,05	-	0,0-0,05	0,0-0,05	0,0-0,05	0,0-0,05
C16:0	7,5-20,0	7,5-20,0	-	7,5-20,0	7,5-20,0	7,5-20,0	7,5-20,0
C16:1	0,3-3,5	0,3-3,5	-	0,3-3,5	0,3-3,5	0,3-3,5	0,3-3,5
C17:1	0,0-0,3	0,0-0,3	-	0,0-0,3	0,0-0,3	0,0-0,3	0,0-0,3
C18:0	0,5-5,0	0,5-5,0	-	0,5-5,0	0,5-5,0	0,5-5,0	0,5-5,0
C18:1	55,0-83,0	55,0-83,0	-	55,0-83,0	55,0-83,0	55,0-83,0	55,0-83,0
C18:2	3,5-21,0	3,5-21,0	-	3,5-21,0	3,5-21,0	3,5-21,0	3,5-21,0
C18:3	-	-	-	-	-	-	-
C20:0	0,0-0,6	0,0-0,6	-	0,0-0,6	0,0-0,6	0,0-0,6	0,0-0,6
C20:1	0,0-0,4	0,0-0,4	-	0,0-0,4	0,0-0,4	0,0-0,4	0,0-0,4
C22:0	0,0-0,2	0,0-0,2	-	0,0-0,2	0,0-0,2	0,0-0,3	0,0-0,3
C24:0	0,0-0,2	0,0-0,2	-	0,0-0,2	0,0-0,2	0,0-0,2	0,0-0,2

Fonte: COI (2003).

O índice de acidez em óleos vegetais aponta a quantidade de ácidos graxos livres presentes, oriundos da matéria-prima ou obtidos durante o processamento e armazenamento, sendo determinado por meio de uma reação ácido-base. Os ácidos graxos livres são formados pela ocorrência de hidrólise e reações enzimáticas, e quanto maior a presença de ácidos graxos livres, maior o efeito negativo na qualidade do azeite de oliva. Os teores são altamente variáveis em óleos pois se alteram de acordo com o grau de maturação e condição de armazenamento dos frutos utilizados para a extração do óleo, a temperatura e o tempo do processo de extração e das condições de armazenagem do azeite (ZICKER *et al*., 2016; OSAWA *et al*., 2006).

O índice de peróxido é um parâmetro amplamente utilizado na análise de óleos e, embora não esteja estritamente relacionado com o grau de oxidação, é um indicador dos danos iniciais causados pela decomposição dos ácidos graxos insaturados. No momento em que a concentração de peróxidos atinge certo nível, ocorrem mudanças complexas, formando compostos de baixo peso molecular como aldeídos, cetonas, ácidos, álcoois e hidrocarbonetos, que são responsáveis pelo sabor e odor de produtos rançosos e desagradáveis sensorialmente (WANG *et al*., 2016; ARAÚJO, 2019).

Apesar de ser um método de titulação simples baseado na conversão de iodeto de potássio em iodo molecular pelos hidroperóxidos presentes no óleo, a presença de luz pode influenciar a oxidação do excesso de iodo pelo oxigênio atmosférico gerando falsos resultados. Além disso, os peróxidos presentes no óleo podem ser transformados em produtos de oxidação secundária, logo, o índice tende a diminuir (WANG *et al*., 2016).

Quando o óleo vegetal é submetido a um processo de aquecimento ou fritura, a temperatura influencia diretamente a reação de oxidação fazendo com que a velocidade de formação dos peróxidos seja menor do que a de degradação. Dessa forma, o índice de peróxido não é um bom indicador de qualidade dos óleos vegetais que sofreram aquecimento, mas pode ser utilizado para azeite de oliva, uma vez que seu ácido graxo predominante é o oleico, sendo menos susceptível as reações de oxidação (HOUSHIA *et al.*, 2019; RIOS; PEREIRA; ABREU, 2013).

O índice de extinção específica por absorção no ultravioleta em 232 e 270 nm é um parâmetro importante na avaliação da qualidade de azeites de oliva. O aumento do valor nestas regiões pode indicar a presença de substâncias provenientes de processos oxidativos. Os componentes primários da oxidação (dienos) são identificados na faixa de leitura entre 220 e 234 nm, e a partir de 265 nm são identificados os trienos (compostos secundários como aldeídos e cetonas). O método ΔK foi proposto para caracterizar os azeites quanto à adulteração do azeite virgem e extravirgem com azeite refinado, realizando a leitura em 270 nm apenas em trienos

conjugados e subtraindo-se a absorbância de substâncias cromóforas que absorvem na intensidade entre 260 nm e 280 nm (HUK *et al*., 2014; HOUSHIA *et al*., 2019).

O índice de TBARS (substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico) é uma metodologia alternativa para determinação do grau de oxidação dos lipídeos. O método é espectofotométrico (leitura a 532 nm) e mensura a quantidade de MDA (malonaldeído), um dos produtos secundários da oxidação. Apesar de ser uma metodologia oficial, o método é mais utilizado para detecção da peroxidação em gorduras animais (PAPASTERGIADIS *et al*., 2012).

O ponto de fumaça é um importante parâmetro físico utilizado para avaliar a estabilidade de óleos ao aquecimento e está relacionado com o acúmulo de produtos de decomposição. Durante o processo de aquecimento, o surgimento da fumaça é o indicativo de início do processo de degradação nutricional e da formação de compostos responsáveis por alterar o sabor do óleo. Valores baixos de ponto de fumaça geralmente se referem a baixa estabilidade térmica (KHOR *et al*., 2019).

A densidade relativa é um importante parâmetro para a determinação do peso molecular de ácidos graxos. Quanto maior o teor de ácidos graxos insaturados, menor é a densidade relativa do azeite, proporcionado pelo desalinhamento lateral dos ácidos graxos esterificados no glicerol (DAMODARAN; PARKIN, 2017). A medida permite ainda verificar a adulteração dos azeites com óleos de menor valor nutricional ou custo mais baixo.

A quantificação de matéria insaponificável também é um indicador de adulteração. Os insaponificáveis são os compostos minoritários presentes no azeite de oliva, compreendendo a classe de compostos fenólicos, orgânicos e voláteis (GIACOMETTI *et al*., 2018). Já o índice de saponificação é indicativo da quantidade de ácidos graxos de baixo e alto peso molecular presentes no azeite (ALMEIDA *et al*., 2015).

Os fitoesteróis são compostos naturalmente encontrados nas plantas, possuem atividade biológica e aumentam a estabilidade dos óleos vegetais. Podem ser encontrados na forma livre ou esterificada com ácidos graxos. Uma de suas características nutricionais mais importantes é a de inibir a absorção do colesterol. No azeite de oliva, os fitoesteróis de mais relevância são o campesterol, β-sitosterol e estigmasterol. Cada óleo comestível possui um teor único destes compostos, logo, a adulteração do azeite de oliva pela adição de outros óleos vegetais mais baratos ou por azeites mais processados é identificada pela análise do perfil de fitoesterois (MANSOURI *et al*., 2019; ALMEIDA *et al*., 2020; LIOUPI; NENADIS; THEODORIDIS, 2020).

O teor de umidade é um relevante parâmetro de qualidade do azeite de oliva, pois a existência de água é prejudicial, sendo o substrato para a ocorrência de hidrólise dos ácidos

graxos. Com a presença de ácidos graxos livres, as reações de oxidação são facilitadas (TALURI *et al*., 2019).

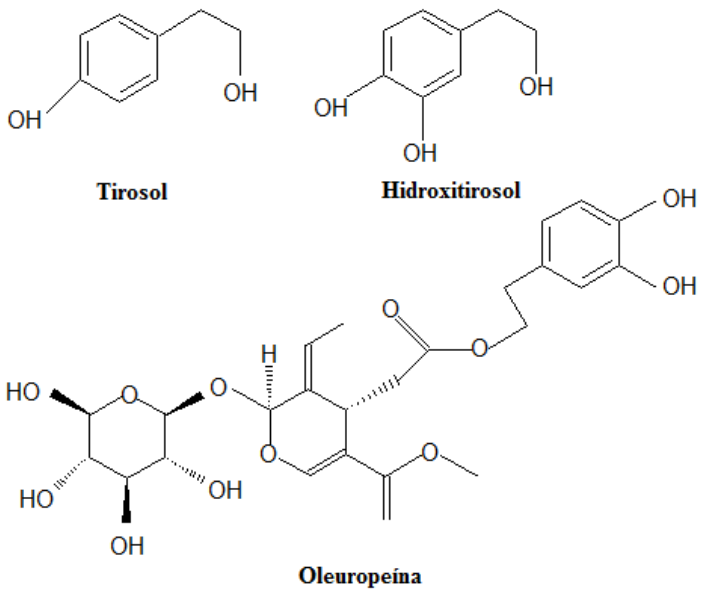
A cor é um parâmetro importante na apresentação de azeites e está intimamente relacionada com a presença de clorofila a e clorofila b, bom como na forma de feofitina. Também estão presentes carotenoides, principalmente o β-caroteno, os quais auxiliam na proteção do fenômeno da foto-oxidação. A cor esverdeada dos azeites provém da clorofila e a intensidade é um indicativo de que a estrutura inicial do pigmento foi mantida, permitindo inferir que o azeite não passou por processos de aquecimento durante a extração (SCHERER; BÖCKEL, 2018; TALURI *et al*., 2019).

As alterações de cor em azeites provavelmente podem ser explicadas pela decomposição da clorofila em processo de exposição à luz, pela relação com o grau de amadurecimento dos frutos, variedades ou por aquecimento durante o processo de centrifugação (fase de extração dos azeites) (SCHERER; BÖCKEL, 2018).

3.6 COMPOSTOS FENÓLICOS

Os compostos fenólicos são uma classe de substâncias que incluem compostos variados, como flavonoides, ácidos fenólicos, álcoois fenólicos e secoiridoides. Apesar de possuir aproximadamente trinta compostos fenólicos, estes são encontrados em baixa concentração no azeite de oliva, porém expressivos quando comparado a outros óleos vegetais. Os principais fenólicos do azeite são tirosol, hidroxitirosol e oleuropeína (Figura 3.5), e o teor final pode ser influenciado pela variedade, método de extração do azeite, condições de cultivo e armazenamento. Esses compostos são poderosos antioxidantes e contribuem para as características sensoriais do azeite como o amargor e a adstringência (HUK *et al*., 2014, HOUSHIA *et al*., 2019).

Figura 3.5 – Principais compostos fenólicos do azeite de oliva



Fonte: elaboração própria (2020).

A oleuropeína e seus derivados (tirosol e hidroxitirosol) são compostos encontrados em menor quantidade nos frutos e em abundância nas folhas de oliva, com efeitos antioxidantes e anti-inflamatórios e responsáveis pelo sabor picante nos azeites. A oleuropeína faz parte do metabolismo dos frutos e, durante o amadurecimento, os níveis diminuem em função da conversão em derivados glicosilados (MARIOTTI; PERI, 2014; CAVACA *et al.*, 2020).

A concentração de oleuropeína no azeite de oliva está relacionada com o grau de maturação e tamanho dos frutos. Pressupõe-se que as variedades de oliva com dimensões menores possam maiores teores do fenólico. Durante os processos de trituração e malaxação da extração de azeite de oliva, a porção glicosídica da molécula de oleuropeína é separada por ação enzimática da β-glucosidase endógena, produzindo compostos não glicídicos, as agliconas. As agliconas tem característica hidrofílica e apenas uma pequena parte permanece no azeite final (CAVACA *et al.*, 2020).

Os componentes minoritários têm sido estudados com o objetivo de serem indicadores de pureza, qualidade e autenticidade do óleo, em azeites puros e em misturas. Como em um processo de refino de azeite de oliva os compostos fenólicos são removidos, logo, em um azeite adulterado, a quantificação ficará abaixo do valor ideal (UNCU; OZEN, 2020; HOUSHIA *et al.*, 2019).

3.7 CONSUMO DE AZEITE DE OLIVA E SAÚDE

A presença de ácido oleico, compostos fenólicos e moléculas bioativas no azeite de oliva, principalmente no tipo extravirgem, o torna menos susceptível à ocorrência de reações de oxidação. Dessa forma, o consumo do azeite de oliva pode melhorar o perfil lipídico do organismo, diminuindo o risco das doenças crônicas não transmissíveis e, apesar de ser um alimento com alto valor calórico, não está associado ao aumento de peso corporal (GUASCH-FERRÉ *et al*., 2020).

Diversos estudos relatam o potencial antioxidante e anti-inflamatório do azeite de oliva. Guasch-Ferré *et al*. (2020) avaliaram como o consumo de azeite de oliva pode diminuir o risco de incidência da doença cardiovascular em adultos nos Estados Unidos; Gavahian *et al*. (2019) estudaram os impactos do azeite de oliva na microbiota intestinal e prevenção de doenças crônicas e verificaram que o composto possui ação eficiente; Fernandes *et al*. (2020) investigaram diversas evidências científicas de que o consumo regular do azeite de oliva propicia uma resposta antiflogística no organismo humano; e Román *et al*. (2019) concluíram que o azeite de oliva extravirgem é promissor na prevenção da doença de Alzheimer.

A dieta mediterrânea e a ingestão frequente do azeite de oliva contribuem para a diminuição do risco de asma em adultos. Além disso, foi relatado na literatura que os polifenóis presentes no azeite de oliva foram capazes de inibir o crescimento de patógenos causadores de doenças intestinais e infecções respiratórias em estudos realizados in vitro (CAZZOLETTI *et al*., 2019; NAZZARO *et al*., 2019). A proteção contra doenças respiratórias tem sido um dos assuntos mais importantes no cenário atual em função da pandemia causada pelo coronavírus.

O COVID-19 é uma nova zoonose causada pelo vírus SARS-Cov-2, originada na China em dezembro de 2019 e se espalhou pelo mundo, nos meses subsequentes. Trata-se de uma síndrome respiratória aguda que afeta as pessoas com sintomas leves e moderados ou graves, causando o óbito nos casos mais severos. Por conta de sua letalidade, os cidadãos de todas as partes do mundo afetadas pela pandemia precisaram ficar em casa e restringir seus hábitos e necessidades (BRACALE; VACCARO, 2020; BAKALIS *et al*., 2020).

A declaração de pandemia global feita pela OMS (Organização Mundial de Saúde) em janeiro de 2020 fez com que os governantes decretassem a quarentena, o fechamento das fronteiras e paralisação do turismo, medidas que diretamente afetaram o primeiro, segundo e terceiro setores da economia, causando uma crise econômica de escala mundial (NICOLA *et al.,* 2020).

No momento em que os governos decretaram o confinamento, houve um fenômeno global de compra compulsiva em supermercados, provavelmente pela ansiedade gerada e a população pensar que estariam seguros caso ocorresse uma escassez mundial de alimentos. Houve uma diminuição significativa do consumo de frutas e vegetais e aumento de produtos enlatados, pães, leite, alimentos congelados e snacks (BRACALE; VACCARO, 2020).

A mudança nos hábitos nutricionais da população impacta diretamente na saúde pela ingestão inadequada de macro e micronutrientes. Como o azeite de oliva é rico em componentes que promovem a inibição, supressão e prevenção de vários tipos de doenças, a ingestão deste lipídeo pode contribuir para o aumento da resistência imunológica do corpo, elevando a concentração das células de defesa para a atenuação dos sintomas causados pelo agente patogênico do COVID-19 (BAKALIS *et al*., 2020; FOSCOLOU *et al*., 2018).

3.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O plantio de oliveiras e a extração de azeite de oliva tem se difundido ao redor do mundo por conta da adaptação das oliveiras em diferentes ambientes e climas. Além disso, os novos mercados buscam as características nutricionais, efeitos benéficos à saúde e características sensoriais únicas que são apreciadas pelos consumidores, e, consequentemente, o produto oferecido se torna mais acessível. Os resíduos provenientes da extração do azeite de oliva, principalmente o bagaço, tem grande potencial para aplicação na indústria de alimentos, em produtos de panificação, para conferência de sabor, aroma e textura, enriquecimento nutricional, poder antioxidante e prolongador da vida útil.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri e ao Instituto de Ciência e Tecnologia pelo suporte institucional, à Profª Drª Maria do Céu Monteiro Cruz pelas fotos das olivas cedidas e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte financeiro, código de financiamento 001 e pela bolsa de estudos de B. S. Silva.

3.9 REFERÊNCIAS

AHMAD-QASEM. M. H. *et al*. Influence of freezing and dehydration of olive leaves (var. Serrana) on extract composition and antioxidant potential. **Food Research International**, v. 50, n. 1, p. 189-196, 2013.

ALMEIDA, D. S. *et al*. Oil classification using x-ray scattering and principal component analysis. **2015 International Nuclear Atlantic Conference**, 2015.

ALMEIDA, C. A. S. *et al*. One-step rapid extraction of phytosterols from vegetable oils. **Food Research International**, v. 130, 108891, 2020.

ANNAB, H. *et al*. A proposal for the sustainable treatment and valorization of olive mill wastes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 102803, 2019.

ANTÓNIA-NUNES, M. *et al*. Olive pomace as a valuable source of bioactive compounds: a study regarding its lipid and water-soluble components. **Science of the Total Environment**, v. 644, p. 229-236, 2018.

ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática.** 7ª ed. Viçosa, MG: Editora UFV, 2019.

BALLUS, C. A. *et al*. A quantitative study on the phenolic compound, tocopherol and fatty acid contents of monovarietal virgin olive oils produced in the southeast region of Brazil. **Food Research International,** v. 62, p. 74-83, 2014.

BAKALIS, S. *et al*. Perspectives from CO+RE: how COVID-19 changed our food systems and food security paradigms. **Current Research in Food Science**, v. 3, p. 166-172, 2020.

BASUMATARY, B. *et al*. Olive (*Eleagnus latifolia*) pulp and leather: characterization after thermal treatment ant interrelations among quality attributes. **Journal of Food Engineering**, v. 278, 109948, 2020.

BORGES, T. H. *et al*. Characterization of Arbequina virgin olive oils produced in different regions of Brazil and Spain: physicochemical properties, oxidative stability and fatty acid profile. **Food Chemistry**, v. 215, p. 545-462, 2017.

BRACALE, R.; VACCARO, C. M. Changes in food choice following restrictive measures due to Covid-19. **Nutrition, Metabolism and Cardiovascular Diseases**, 2020. DOI: 10.1016/j.numecd.2020.05.027.

BRUSCATTO, M. H. *et al*. Chemical characterization and oxidative stability of olive oils extracted from olive trees of Southern Brazil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 52, n. 12, p. 1231-1240, 2017.

CARDOSO, L. G. V. *et al*. Physicochemical characteristics and fatty acids profile of olive oils from different varieties of olive tree in southern Minas Gerais – Brazil. **Semina: Ciências Agrárias,** v. 31, n. 1, p. 127-136, 2010.

CAVACA, L. A. S. *et al*. The olive-tree leaves as a source of high-added value molecules: Oleuropein. **Studies in Natural Products Chemistry**, v. 64, p. 131–180, 2020.

CAZZOLETTI, L. *et al*. Dietary fats, olive oil and respiratory diseases in Italian adults: a population-based study. **Clinical and Experimental Allergy**, v. 49, n. 6, p. 799-807, 2019.

CHENG, Z. *et al*. The major qualitative characteristics of olive (*Olea europaea* L.) cultivated in southwest China. **Frontiers in Plant Science**, v. 8, n. 559, 2017.

CIAFARDINI, G.; ZULLO, B. A. Virgin olive oil yeasts: A review. **Food Microbiology,** v. 70, p. 245-253, 2018.

CONSELHO OLEÍCOLA INTERNACIONAL (COI). Codex Standard for Olive Oils And Olive Pomace Oils - Codex Stan 33-1981. ***Codex Alimentarius***, Roma, Itália, rev. 2. 2003.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Fennema's Food Chemistry**. 5. ed., Flórida: CRC Press, 2017.

DIFONZO, G. *et al*. Functional compounds from olive pomace to obtain high-added value foods. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, 10478, 2020.

EBIAD, R.; ABU-QUAOUD, H. Morphological and biological characterization of three olive "*Olea europaea* L." cultivars in Palestine. **Jordan Journal of Agricultural Sciences**, v. 10, n. 1, p. 130-143, 2014.

FERNANDES, J. *et al*. Is olive oil good for you? A systematic review and meta-analysis on anti-inflamatory benefits from regular diet intake. **Nutrition**, v. 69, 110559, 2020.

FOSCOLOU, A. *et al*. Olive oil consumption and human health: A narrative review. **Maturitas**, v. 118, p. 60-66, 2018.

FREIRE, P. C. M. *et al*. Principais alterações físico-químicas em óleos e gorduras submetidos ao processo de fritura por imersão: regulamentação e efeitos na saúde. **Revista de Nutrição**, v. 26, n. 3, p. 353-358, 2013.

GHARBI, I.; HAMMAMI, M. Olive (*Olea europaea* L.) Oil. *In*: RAMADAN, M. F. (Ed.). **Fruit oils: chemistry and functionality**. Switzerland: Springer Nature, 2019. p. 405-417.

GAVAHIAN, M. *et al*. Health benefits of olive oil and its componentes: impacts on gut microbiota antioxidant activities, and prevention of noncommunicable diseases. **Trends in Food Science and Technology**, v. 88, p. 220-227, 2019.

GIACOMETTI, J. *et al*. Characterization of monovarietal olive oils obtained from Croatian cvs. Drobnica and Buza during the ripening period. **Foods**, v. 7, n. 11, 188, 2018.

GONÇALVES, T. R. *et al*. Evaluation of Brazilian monovarietal extra virgin olive oils using digital images and independent component analysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1-9, 2020.

GUASCH-FERRÉ, L. G. *et al*. Olive oil consumption and cardiovascular risks in U.S adults. **Journal of the American College of Cardiology**, v. 75, n. 15, p. 1729-1739, 2020.

HOUSHIA, O. J. *et al*. Alteration of Nabali Baladi Extra Virgin Olive Oil (EVOO) chemical parameters as a function of air sunlight exposure. **Oilseeds & fats crops and lipids**, v. 26, n. 38, p. 1-10, 2019.

HUK, T. T. S. *et al*. Determinação da composição química e potencial antioxidante do azeite de oliva produzido na região oeste de Santa Catarina. *In*: **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Florianópolis-SC, 2014.

KALOGIANNI, E. P.; GEORGIOU, D.; HASANOV, J. H. Olive oil processing: current knowledge, literature gaps, and future perspectives. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 96, n. 5, p. 481-507, 2019.

KHOR, Y. P. *et al*. Quality profile determination of palm olein: potencial markers for the detection of recycled cooking oils. **International Journal of Food Properties**, v. 22, n. 1, p. 1172-1182, 2019.

ILARIONI, L.; PROIETTI, P. Olive tree cultivars. *In*: Peri, C. (Ed.). **The extra virgin olive oil handbook**. Reino Unido: Wiley, 2014.

INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL (IOC). **World Catalogue of Olive Varieties**. Espanha: IOC, 2000.

LAMA-MUNOZ, A. *et al*. Production, characterization and isolation of neutral and pectic oligosaccharides with low molecular weights from olive by-products thermally treated. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 1, p. 92–104, 2012.

LI, L. *et al*. Resourcing potential of olive oil pomace. **Thermal Science**, v. 24, n. 3A, p. 1761-1768, 2020.

LIOUPI, A.; NENADIS, N.; THEODORIDIS, G. Virgin olive oil metabolomics: A review. **Journal of Chromatography**, v. 1150, 122161, 2020.

MANSOURI, F. *et al*. Quality and chemical profiles of virgin olive oils of three European cultivars suitable for super-high-density planting conditions in eastern Morocco. **Materials Today: Proceedings**, v. 13, n. 3, p. 998–1007, 2019.

MARIOTTI, M.; PERI, C. The composition and nutritional properties of extra-virgin olive oil. *In*: PERI, C. (Ed.). **The extra virgin olive oil handbook**. Reino Unido: Wiley, 2014.

MARTINS, L. M. *et al*. Crescimento inicial de mudas de oliveira em competição com plantas daninhas. **Revista Agrarian**, v. 8, n. 28, p. 124-132, 2015.

MEDEIROS, R. M. L. *et al*. Destination and reuse of by products from olive oil extraction. **Scientia Agraria Paranaensis,** v. 15, n. 2, p. 100-108, 2016.

MELLO, L. D.; PINHEIRO, M. F. Physico-chemical characterization of monovarietal olive oil and olive leaves of cultivars introduced in the RS State, Brazil. **Alimentos e Nutrição,** v. 23, n. 4, p. 537-548, 2012.

METHAMEM, S. *et al*. Yield, fruit oil content of some olive trees (*Olea europaea* L.) field-grown in Tunisia. **Annals of Biological Research**, v. 6, n. 9, p. 64-71, 2015.

MOREIRA, R. A. *et al*. Water restriction, girdling and paclobutrazol on flowering and production of olive cultivars. **Scientia Horticulturae**, v. 200, n. 8, p. 197-204, 2016.

MUZZALUPO, I. **Olive germplasm – Italian Catalogue of Olive Varieties**. Croácia: InTech, 2012.

NAZZARO, F. *et al*. Antibacterial activity of three extra virgin olive oils of the Campania Region, Southern Italy, related to their polyphenol content and composition. **Microorganisms**, v. 7, n. 9, p. 1-10, 2019.

NICOLA, M. *et al*. The socio-economic implications of the coronavirus pandemic (COVID-19): a review. **International Journal of Surgery**, v. 78, p. 185-193, 2020.

OSAWA, C. C. *et al*. Potentiometric titration applied to free fatty acid determination of edible oils and fats. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 593-599, 2006.

PAPASTERGIADIS, A. *et al*. Malondialdehyde measurement in oxidized foods: evaluation of the spectrophotometric thiobarbituric acid reactive substances (TBARS) test in various foods. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, n.38, p. 9589-9594, 2012.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidants used in oils, fats and fatty foods. **Química Nova**. v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006.

REBOREDO-RODRÍQUEZ, P. *et al*. Quality of extra virgin olive oils produced in an emerging olive growing area in north-western Spain. **Food Chemistry**, v. 164, p. 418-426, 2014.

RIOS, H. C. S.; PEREIRA, I. R. O.; ABREU, E. S. Avaliação da oxidação de óleos gorduras e azeites comestíveis em processo de fritura. **Revista Ciência e Saúde**, v. 6, n. 2, p. 118-126, 2013.

RODRIGUES, F. *et al*. Olive by-products: challenge application in cosmetic industry. **Industrial crops and products**, v. 70, p. 116-124, 2015.

RODRIGUES, N. *et al*. Seeking for sensory differenciated olive oils? The urge to preserve old autochtonous olive cultivars. **Food Research International**, v. 128, 108759, 2020.

ROMÁN, G. C. *et al*. Extra-virgin olive oil for potential prevention of Alzheimer disease. **Revue Neurologique**, v. 175, n. 10, p. 705-723, 2019.

ROTICH, V. *et al*. Thermal oxidation assessment of Italian extra virgin olive oil using an UltraViolet (UV) induced fluorescence imaging system. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 237, 118373, 2020.

SCHERER, R.; BÖCKEL, W. J. Avaliação dos teores de ácidos graxos presentes em azeites de oliva extra virgem comercializados no vale do Taquari. **Revista Destaques Acadêmicos,** v. 10, n. 4, p. 246-259, 2018.

SEÇMELER, O.; GALANAKIS, C. M. Olive fruit and olive oil. *In:* GALANAKIS, C. **Innovations in traditional foods**. Woodhead Publishing: Cambridge, 2019. p. 193-220.

SILVA, F. A. M. *et al*. Methods for the evaluation of the degree of lipid oxidation and the antioxidant activity. **Química Nova**, Porto, v. 1, n. 22, p. 94-103, 1999.

SILVA, L. F. O. *et al*. Agronomic and carpometric characterization of olive tree cultivars. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 42, n. 3, p. 350-356, 2012.

SPIKA, M. J. *et al*. Changes in olive fruit characteristics and oil accumulation in "Oblica" and "Leccino" during ripening. **Acta Horticulturae**, v. 1199, n. 86, p. 543-548, 2018.

VOSSEN, P. Growing olive for oil. *In*: APARICIO-RUIZ, R.; HARWOOD, J. (Ed.). **Handbook of olive oil: analysis and properties**. Springer: 2013.

TALURI, S. S. *et al*. Evaluation of changes in the quality of extraction oil from olive fruits stored under different temperatures and time intervals. **Scientific Reports**, v. 9, 19688, 2019.

UNCU, O.; OZEN, B. Importance of some minor compounds in olive oil authenticity and quality. **Trends in Food Science and Technology**, v. 100, p. 164-176, 2020.

VENEZIANI, G. *et al*. Applications of recovered bioactive compounds in food products. *In:* GALANAKIS, C. M. (Ed.). **Olive mill waste**. Academic Press, 2017.

ZICKER, M. C. *et al*. Quantitative analysis of acidity level in virgin coconut oils by Fourier transform infrared spectroscopy and chemometrics. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 118, n. 9, p. 1350-1357, 2016.

WANG, N. *et al*. Determination of peroxide values of edible oils by ultravioleta spectrometric method. **Food Analytical Methods**, v. 9, n. 5, p. 1412-1417, 2016.

WIESMAN, Z. **Desert olive oil cultivation – Advanced Biotechnology.** Cambridge: Academic Press, 2009.

4 CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE AZEITES DE OLIVA EXTRAVIRGENS DO VALE DO JEQUITINHONHA, MINAS GERAIS-BRASIL

Bruna Sanches Silva[1], Izabela Nascimento Silva[1], Nathália de Andrade Neves[1], Quellen Machado Ribeiro[2], Roger Wagner[2], Marcio Schmiele[1]*

1 – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, Minas Gerais, Brasil

2 – Departamento de Tecnologia e Ciência de Alimentos, Centro de Ciências Rurais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil

*Autor para correspondência: Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus JK, Rodovia MGT-367 - Km 583, nº 5000 - Alto do Jacuba, Fone: 55 (38) 3532-1200 - VoIP 8447 - Sala 349, CEP: 39.100-000 – Diamantina, Minas Gerais, Brasil, e-mail: marcio.sc@ict.ufvjm.edu.br

RESUMO

O Brasil é um país emergente no cultivo de olivas e extração de azeites. O objetivo desse estudo foi de realizar a primeira caracterização física e química de olivas, do resíduo semissólido da extração do azeite e dos azeites monovarietais produzidos na cidade de Diamantina, Minas Gerais. As variedades analisadas foram Arbequina, Ascolana, Koroneiki, Barnea e Grappolo. As análises das olivas e dos bagaços mostraram a existência de diferença significativa entre os atributos físicos, químicos e morfológicos, os quais interferem diretamente no rendimento do azeite. Todos os azeites foram classificados como do tipo extravirgem e estão de acordo com os padrões internacionais de identidade, qualidade e possuem características que se assemelham aos azeites produzidos ao redor do mundo. O azeite da variedade Barnea se destaca entre os demais pela maior extractabilidade do azeite, maior teor de ácido oleico e maior teor de compostos fenólicos, o que possibilita uma melhor estabilidade oxidativa.

Palavras-chaves: monovarietal, Barnea, bagaço de oliva, ácidos graxos, compostos fenólicos.

ABSTRACT

PSYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF EXTRA VIRGIN OLIVE OILS FROM JEQUITINHONHA VALLEY, MINAS GERAIS-BRASIL

Brazil is now beginning in growing olive trees and produce olive oils. The aim of this study was to perform the first physical and chemical characterization of olive fruits, the semi-solid by-product from olive oil extraction and the monovarietal olive oils produced in Diamantina, Minas Gerais. The cultivars analyzed were Arbequina, Ascolana, Koroneiki, Barnea and Grappolo. Results of olives and olive pomace showed the existence of a significant difference between the physical, chemical and morphological attributes, which directly influences on oil yield. All olive oils were classified as extra virgin, in accordance with international identity and quality standards and their characteristics are similar to olive oils produced around the world. Barnea olive oil stands out among the varieties for its greater oil extractability, higher oleic acid content and higher phenolic compounds content, allowing a better oxidative stability.

Keywords: monovarietal, Barnea, olive pomace, fatty acids, phenolic compounds.

4.1 INTRODUÇÃO

A oliveira (*Olea europaea* L.) é uma planta frutífera da família Oleaceae, de origem milenar, originária da região que atualmente corresponde à antiga Mesopotâmia e Pérsia. No período de descoberta da América, o cultivo da planta se expandiu para locais além do mediterrâneo, sendo difundida pelo mundo. No Brasil são encontrados cultivos de várias espécies do fruto em larga escala em Santa Catarina, no Rio Grande do Sul, em São Paulo e na região sul do Estado de Minas Gerais. Entretanto, a produção nacional não é autossuficiente e a maioria dos azeites consumidos no Brasil são provenientes da Europa e de países da América do Sul (como Argentina, Chile, Peru e Uruguai), o que torna o produto oneroso e pouco acessível à maior parte da população (BALLUS *et al*., 2014).

O fruto é constituído, em média, por 50 % de água, 24,5 % de carboidratos, 1,6 % de proteínas, 1,5 % de minerais e 22 % de lipídeos, sendo que a maior parte da fração lipídica se encontra na polpa (96 – 98 %) e a menor no caroço (2 – 4 %). As características físico-químicas do fruto se diferem conforme as condições de cultivo, tipo de solo, clima, índice pluviométrico, variedades e maturação (CARDOSO *et al*., 2010; SPIKA *et al*., 2018).

A extração do azeite de oliva por método mecânico a frio tem como consequência a liberação de compostos bioativos e antioxidantes, como os compostos fenólicos e os tocoferóis, valorizados pelos benefícios que promovem à saúde humana (CONTE *et al.* 2019).

O azeite de oliva é rico em ácidos graxos monoinsaturados (MUFA), principalmente em ácido oleico (C18:1), e pobre em ácidos graxos saturados (SFA). Os MUFA possuem maior resistência ao processo oxidativo do que os ácidos graxos poli-insaturados. Os óleos vegetais compostos por ácidos graxos poli-insaturados (PUFA) são mais predispostos a sofrerem reações oxidativas, principalmente àqueles com proporções variáveis dos ácidos linoleico (C18:2) e α e γ-linolênico (C18:3). Por estas razões, o consumo de azeite de oliva possui eficiência comprovada na minimização de doenças crônicas não transmissíveis (doenças cardiovasculares, hipertensão, diabetes, cânceres, reumatismo e osteoporose) (MELLO; PINHEIRO, 2012).

A presença de ácidos graxos livres e de compostos pró-oxidantes como pigmentos (clorofila) e minerais (magnésio e ferro) diminuem a estabilidade dos óleos. Os fenômenos de oxidação lipídica dependem de diversos mecanismos de reações complexas, os quais estão relacionados com o tipo de estrutura lipídica e o meio no qual se encontram. A natureza e o número de insaturações presentes, o tipo de interface entre o oxigênio e os lipídeos, a exposição à luz, ao calor, à presença de pró-oxidantes ou oxidantes, presença de pigmentos e de enzimas

metaloproteicas e as condições de armazenamento são fatores que determinam a estabilidade oxidativa dos lipídeos (DAMODARAN; PARKIN, 2017; DE MAN *et al*., 2018).

A determinação da composição física e química do azeite de oliva é de extrema importância para definir a qualidade em relação aos fins comerciais e nutricionais. Com o mesmo objetivo, também são utilizadas análises de cromatografia e quantificação de antioxidantes que são diretamente relacionados à estabilidade oxidativa do produto (LONGOBARDI *et al.,* 2012).

A EPAMIG (Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais) possui interesse em qualificar produtores que desejam investir em olivicultura em Diamantina, Minas Gerais, visto que a cidade possui clima favorável ao cultivo de olivas, e como os cultivares Arbequina, Ascolana, Koroneiki, Barnea e Grappolo foram recentemente introduzidos na cidade, com estudos já disponíveis na literatura, a possibilidade de investimento no setor produtor de azeite de oliva pode ser consolidada (EPAMIG, 2020; MARTINS *et al.,* 2015; MOREIRA *et al*., 2016).

Os dados referentes às características físico-químicas de olivas e azeite de oliva no estado de Minas Gerais são raros, sendo o estudo e o registro correto essenciais para verificar se os produtos da região estão de acordo com os padrões de identidade e qualidade estipulados internacionalmente e também para viabilizar a produção da oliva e a extração do azeite, visto que é um produto de potencial econômico para o desenvolvimento local (SILVA *et al*., 2012). Desta forma, o objetivo deste estudo foi o de caracterizar e avaliar as olivas, os bagaços e os azeites monovarietais produzidos na cidade de Diamantina, Minas Gerais.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras de cinco cultivares de olivas (Ascolana - AS, Grappolo - GR, Arbequina - AR, Koroneiki - KO e Barnea - BA) foram colhidas na plantação experimental do Departamento de Agronomia da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus JK, em Diamantina, Minas Gerais, Brasil (18° 12′ 3″ S, 43° 34′ 31″ W), nos dias 14 e 15 de março de 2018. O clima da região é temperado úmido, com temperatura média anual de 18 ºC, inverno seco e verão chuvoso e precipitação anual média de 1400 mm (CARVALHO *et al.*, 2015). O projeto está cadastrado sob número AA4D812 no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen) do Ministério do Meio Ambiente da República Federativa do Brasil.

As olivas foram selecionadas manualmente, lavadas e sanitizadas em solução de hipoclorito de sódio a 100 ppm por 15 minutos. Ao fim deste procedimento, foram lavadas com água corrente potável para remoção do cloro residual, drenado o excesso de água e acondicionadas em embalagens de polipropileno biorientado. Foram realizadas análises de caracterização física dos frutos e, após este procedimento, as olivas foram armazenadas sob congelamento em freezer horizontal Consul (CHB 53, Joinville, Brasil) até o momento da extração do azeite.

4.2.1 Caracterização física dos frutos

Os frutos foram pesados (PF – peso dos frutos) em balança analítica Shimadzu (modelo AUY220, Piracicaba, Brasil) e as dimensões (largura – LF e comprimento – CF) foram obtidas por leitura em paquímetro analógico de aço carbono Loyal (modelo profissional 150 mm, Poços de Caldas, Brasil). A razão de aspecto (RA) dos frutos foi calculada pela razão da largura (LF) pelo comprimento (CF) do fruto. O cálculo da esfericidade dos frutos (SF) foi realizado por meio da Equação 4.1. As análises foram realizadas com vinte repetições de frutos tomados de forma aleatória.

$$SF = \frac{\sqrt[3]{LF^2.CF}}{LF} \tag{4.1}$$

onde: SF é a esfericidade do fruto, LF é a largura do fruto e CF o comprimento do fruto (MUZZALUPO, 2012).

4.2.2 Extração do azeite

Os azeites de oliva foram extraídos por processamento a frio em três fases. As amostras foram submetidas a moagem em moinho manual de grãos B03 (Botini, Bilac, Brasil). A pasta obtida (olivas trituradas) foi mantida sob agitação manual constante durante 30 minutos em banho maria NT245 (Prolab, São Paulo, Brasil) (temperatura do banho: 40 ºC), para facilitar a liberação e aglomeração das partículas de óleo, e levada à prensagem em prensa hidráulica SL-10 (Solab Piracicaba, Brasil) com pressão máxima de 12 psi (82,74 kPa). Nesta etapa separou-se a fase líquida (água e óleo) e semissólida úmida (bagaço). O bagaço foi conservado sob congelamento e a fase líquida foi colocada em tubos falcon (15 mL) e submetida à

separação de fases em centrífuga SL-4BVU (Spinlab, Ribeirão Preto, Brasil) a 2862 x *g* por cinco minutos para a purificação do azeite e remoção da quantidade máxima de azeite. Os azeites obtidos foram acondicionados em frascos de vidro âmbar, com capacidade para 70 mL e mantidos em temperatura ambiente e ao abrigo da luz. A extractabilidade dos azeites foi calculada de acordo com a Equação 4.2.

$$\text{Extractabilidade (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100 \qquad (4.2)$$

onde: A é o teor de lipídeos presente na pasta de oliva e B é o teor de lipídeos presente no bagaço de oliva, ambos em base seca.

4.2.3 Composição química e parâmetros analíticos das olivas

Os teores de acidez titulável total (método nº 942.15), pH (método nº 981.12), umidade (método nº 920.151), cinzas (método nº 940.26), proteína bruta (método nº 920.152), extrato etéreo (método nº 948.22) e sólidos solúveis totais (método nº 932.12) quantificados para a pasta e o bagaço foram realizados através de metodologias da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2019). O índice de maturação (Ratio) foi calculado pela razão sólidos solúveis totais (º Brix) pela acidez titulável total (% ácido oleico). Os teores de carboidratos totais (em base) foram calculados por diferença.

4.2.4 Parâmetros analíticos dos azeites

As análises de acidez titulável total (método Cd 3d-63), índice de peróxidos (método Cd 8-53,) índice de saponificação (método 3c-91), matéria insaponificável (método 6a-40), umidade (método Ca 2f-93) densidade relativa (método Ea 7-95), ponto de fumaça (método Cc 9a-48) e índice de extinção específica (K_{232}, K_{270}, ΔK) (método Ch 5-91) foram realizados com as normas estabelecidas pelo *American Oil Chemists 'Society* (ZZOPARDI, 2017).

4.2.5 Cor instrumental

A cor instrumental dos azeites de oliva foi determinada em colorímetro espectrofotométrico CM5-Konica (Minolta, Hachioji, Japão), utilizando-se o iluminante D65, o ângulo de 10° para o observador, modo de calibração RSEX e o sistema de cor CIELab, em triplicata. Os parâmetros quantificados foram: luminosidade (*L**), tonalidade *a** e *b**, cromaticidade (*C**) e ângulo de saturação (*h*º) (ZZOPARDI, 2017).

4.2.6 Quantificação de compostos fenólicos

A extração dos compostos fenólicos dos azeites foi realizada através de metodologia proposta por Ballus *et al*. (2014). Uma amostra de 3 g de azeite de oliva foi diluída em 1 mL de hexano e a extração dos compostos fenólicos realizada com 1,5 mL de fase extratora binária composta por metanol:água (60:40 v/v) em tubo cônico tipo falcon. A suspensão foi agitada em vortex Na 3600 (NorteCientífica, Araraquara, Brasil) por 2 minutos e as fases particionadas em centrífuga Baby® I Centrifuge Mod. 206 (Fanem, Guarulhos, Brasil). Para uma extração exaustiva, o processo foi repetido por mais duas vezes e o volume final aferido em balão volumétrico de 5 mL. Os teores de compostos fenólicos totais foram identificados por meio do método de Folin-Ciocalteu, de acordo com a metodologia proposta por Fanali *et al*. (2018). Para a reação foi utilizado 50 µL do extrato, 250 µL do reagente Folin-Ciocalteu e 3 mL de água. A solução foi mantida no escuro por 8 minutos. Em seguida, foi adicionado 1 mL de solução de Na_2CO_3 (15 %), agitado e mantido no escuro por mais 30 minutos para a completa reação de cor. A absorbância das amostras foi determinada em espectrofotômetro UV-M5 1 (Bel Photonics, Monza, Itália) em UV-Visível a 750 nm. Uma amostra em branco contendo o solvente de extração foi utilizado para zerar o equipamento. A quantificação foi feita utilizando curvas de calibração tendo o ácido gálico como padrão (0 a 500 $mg.L^{-1}$; $y=0,0012x$; $R^2=0,9916$). A análise foi realizada em duplicata de extração e triplicata de quantificação e os resultados expressos em mg de ácido gálico por 100 g de azeite de oliva.

4.2.7 Composição de ácidos graxos e índices aterogênico e trombogênico

A quantificação do perfil de ácidos graxos foi realizada para os azeites e para o óleo do bagaço. A extração do óleo de bagaço foi realizada de acordo com o método de Bligh and

Dyer (1959). A determinação do perfil de ácidos graxos foi realizada para os azeites e o óleo residual presente nos bagaços, de acordo com o método descrito por Hartman e Lago (1973). Aproximadamente 20 mg de amostra foram submetidas à reação de saponificação, utilizando 1 mL de solução de KOH (0,4 N), em banho maria a 100 ºC. Após o resfriamento da solução, à temperatura ambiente, foi adicionado 3 mL de solução metanólica em H_2SO_4 em incubados em banho maria com água em ebulição para ocorrência da reação de esterificação. Os ésteres metílicos de ácidos graxos (FAME) foram separados com 2 mL de hexano e analisados por cromatografia gasosa equipada com detector de chama ionizante (GC-FID, Varian Star 3400 CX, Walnut Creek, USA). Alíquotas de 1 µL das amostras foram injetados no equipamento em modo divisor na proporção 30:1 a 250 ºC. O hidrogênio foi utilizado como gás transportador em pressão constante igual a 30 psi. A separação dos FAME's foi realizada utilizando-se uma coluna cromatográfica HP-88 (100 m × 0.25 mm × 0.20 µm, Agilent, J & W, Folson, USA). A temperatura inicial da coluna foi igual a 50 ºC (mantida por 1 minuto) e aumentada em 15 ºC a cada minuto até atingir 185 ºC. O aumento a 195 ºC ocorreu a uma taxa de 0,5 ºC/minuto e, para atingir 230 ºC, a taxa foi igual a 15 ºC/minuto, mantendo uma isoterma durante 5 minutos. O detector foi mantido a 250 ºC. A identificação do FAME foi realizada por meio de comparação entre os tempos de retenção dos analitos com os padrões (FAME Mix-37 – Sigma-Aldrich, St. Louis, USA). Os resultados foram apresentados como porcentagem de cada ácido graxo identificado na fração lipídica, considerando-se o fator de equivalência de tamanho da cadeia dos FAME para FID e o fator de conversão do éster para o respectivo ácido graxo, de acordo com Visentainer e Franco (2006). Além disso, foram calculados os índices aterogênico (AI) (Equação 4.3) e trombogênico (TI) (Equação 4.4) como proposto por Ulbricht e Southgate (1991):

$$AI = \frac{(4x\ 14{:}0) + 16{:}0}{(\sum PUFA_{N\text{-}3} + PUFA_{N\text{-}6} + MUFA\ \ )} \tag{4.3}$$

$$TI = \frac{(14{:}0 + 16{:}0 + 18{:}0)}{\left(0{,}5x \sum PUFA_{N\text{-}6} + 3x\ PUFA_{N\text{-}3} + \frac{n\text{-}3}{n\text{-}6}\right)} \tag{4.4}$$

onde: AI = índice aterogênico, TI = índice trombogênico, 14:0 (ácido mirístico), 16:0 (ácido palmítico), 18:0 (ácido esteárico), MUFA (ácidos graxos monoinsaturados) e PUFA (ácidos graxos poli-insaturados).

4.2.8 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os azeites de oliva foram ambientados a 25 °C em banho maria NT245 (Prolab, São Paulo, Brasil) por 30 minutos. Os espectrogramas foram coletados em espectrômetro Cary 630 FTIR (Agilent Technologies, Marcy l'Etoile, França) conforme proposto por Squeo *et al*., (2019), com as seguintes condições de teste: faixa do espectro de 4000 a 650 cm^{-1}, resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras para cada leitura. Uma linha base foi realizada antes de cada leitura sob as mesmas condições. O cristal foi limpo álcool isopropílico aplicado ao algodão antes do teste. A análise foi realizada em duplicata.

4.2.9 Análise estatística

A análise de variância (ANOVA) e o teste de média por Scott-Knott foi utilizado para avaliar os dados experimentais e determinar a existência de significância entre as diferentes variedades de olivas, bagaços e azeites ($p<0,05$). O teste Tukey ($p<0,05$) foi aplicado nos casos em que não houve diferença estatística entre médias por Scott-Knott. O Teste t-*Student* ($p<0,05$) foi usado para comparação de médias entre duas amostras distintas. Realizou-se a análise de regressão linear simples e cálculo dos coeficientes de Pearson para determinação de correlação entre os parâmetros físicos e químicos das olivas ($p<0,05$). A análise de componentes principais (PCA) foi utilizada para visualizar as diferenças dos ácidos graxos entre as amostras de azeite.

4.3 RESULTADOS

4.3.1 Características físicas das olivas

A Tabela 4.1 apresenta as características físicas das cinco variedades de olivas estudadas. Apresentam-se as médias de peso (PF), comprimento (CF), largura (LF) dos frutos e a esfericidade do fruto (SF) e a razão de aspecto (RA).

Tabela 4.1 - Características físicas dos frutos

Variedades	PF (g)	CF (cm)	LF (cm)	SF	RA
Arbequina	1,03±0,17[d]	1,42±0,15[c]	1,42±0,19[c]	0,90±0,05[c]	1,01±0,20[b]
Ascolana	5,01±0,87[a]	2,30±0,20[a]	1,98±0,10[a]	1,05±0,03[b]	0,87±0,11[c]
Koroneiki	1,56±0,47[c]	1,20±0,12[d]	1,41±0,14[c]	0,91±0,02[d]	1,18±0,12[a]
Barnea	2,98±0,60[b]	2,40±0,28[a]	1,41±0,18[c]	1,17±0,09[a]	0,59±0,25[d]
Grappolo	2,95±0,40[b]	1,99±0,12[b]	1,72±0,10[b]	1,03±0,01[b]	0,87±1,16[c]

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=20). PF: peso do fruto. CF: comprimento do fruto. LF: largura do fruto. SF: esfericidade do fruto. RA: razão de aspecto. Letras minúsculas diferentes sobrescritas na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Scott-Knott ($p<0,05$).

As variedades apresentaram diferença significativa com relação ao peso, comprimento, largura, esfericidade do fruto e razão de aspecto. Arbequina, Koroneiki e Barnea possuem valores de largura estatisticamente iguais de acordo com o teste aplicado. A variedade Ascolana se destaca entre as demais pelo maior valor de peso, largura e razão de aspecto (5,01 g, 1,98 cm e 0,87, respectivamente). Em olivas destinadas à produção de azeite pressupõe-se que os cultivares com polpas de maiores dimensões promovem maior rendimento de extração dos azeites (OLIVEIRA *et al*., 2012).

Al-Ruqaie *et al*. (2016) ao estudarem os parâmetros morfológicos das variedades Arbequina e Koroneiki encontraram valores superiores ao deste estudo, sendo: comprimento (Arbequina: 1,50 cm; Koroneiki: 1,71 cm), largura (Arbequina: 1,26 cm; Koroneiki: 1,09 cm) e razão de aspecto dos frutos (Arbequina: 1,20; Koroneiki: 1,55).

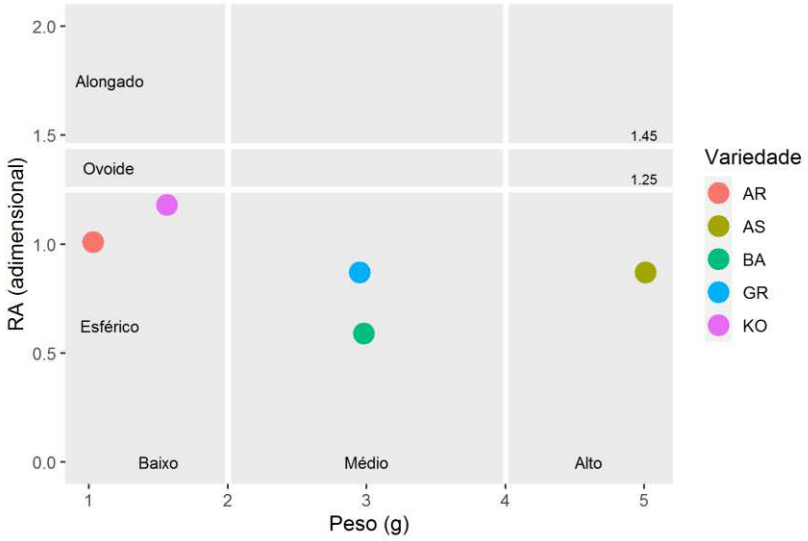
Os valores de esfericidade variaram de 2,13 (Koroneiki) a 2,67 (Barnea). O maior valor de razão de aspecto obtido foi para a variedade Koroneiki (1,18) e o menor para a Barnea (0,59) e as olivas diferiram estatisticamente entre si ($p<0,05$). A relação entre os valores de razão de aspecto e esfericidade são importantes para o estudo do comportamento dos frutos em superfícies planas. Caso o valor da razão de aspecto seja similar ao da esfericidade, o fruto tem a combinação das ações de rolar e deslizar. Existe uma disparidade entre os resultados de esfericidade e razão de aspecto dos frutos em todas as variedades, o que indica a tendência de possuírem baixa ação de rolar e deslizar em superfícies planas.

As variáveis morfológicas dos frutos estão diretamente relacionadas com os cultivares e são utilizadas para obter uma relação empírica ou classificação por meio de dados numéricos. De acordo com Muzzalupo (2012), as olivas podem ser classificadas por peso (baixo: menor que 2 g, médio: entre 2 e 4 g, alto: entre 4 e 6 g; muito alto: maior que 6 g) e por formato, definido pela razão de aspecto (esférico: menor que 1,25; ovoide: entre 1,25 e 1,45; alongado: maior que 1,45). A Figura 4.1 apresenta a caracterização dos frutos quanto ao peso e

formato. Como pode ser observado, as olivas das variedades Arbequina e Koroneiki foram caracterizados frutos de baixo peso, Barnea e Grappolo de peso médio e Ascolana de alto peso. Com relação ao formato, os valores absolutos da razão de aspecto caracterizam todas as olivas como frutos esféricos.

Os atributos morfológicos das variedades Ascolana (peso: alto; formato: esférico) e Grappolo (peso: médio; formato: esférico) identificados por Muzzalupo (2012) e da Arbequina (peso: baixo; formato: esférico), Barnea (peso: médio; formato: esférico) e Koroneiki (peso: baixo; formato: ovoide) obtidos por Wiesman (2009) são similares ao deste estudo.

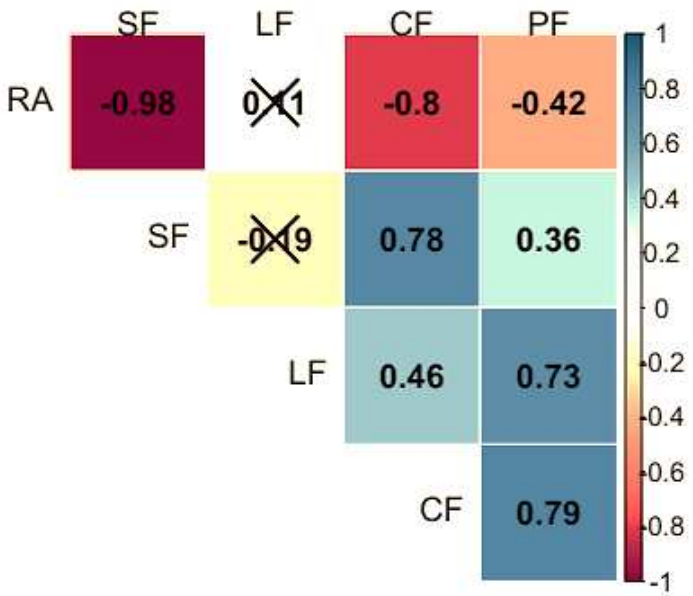
Figura 4.1 – Caracterização dos frutos quanto à forma e peso



Fonte: elaboração própria (2020). AR: Arbequina; AS: Ascolana; BA: Barnea, GR: Grappolo, KO: Koroneiki.

A Figura 4.2 apresenta os resultados dos coeficientes de correlação obtidos para os parâmetros físicos das olivas analisadas.

Figura 4.2 – Matriz de correlação entre as variáveis físicas dos frutos



Relações indicadas por "X" não apresentam correlação significativa (p<0,05). PF: peso do fruto. CF: comprimento do fruto. LF: largura do fruto. SF: esfericidade do fruto. RA: razão de aspecto.
Fonte: elaboração própria (2020).

Correlações significativas foram obtidas entre as propriedades físicas dos frutos (Figura 2). As correlações positivas comprimento e peso (0,79), largura e peso (0,73) e comprimento e largura (0,46) mostram que a largura e comprimento dos frutos influenciam diretamente na composição do peso. O coeficiente negativo obtido para a relação peso e razão de aspecto (-0,42) indica que quanto maior o peso do fruto, menor será a razão de aspecto.

O maior coeficiente negativo foi encontrado para a relação esfericidade e razão de aspecto (-0,98), o que corrobora a não existência da tendência dos frutos em rolar e deslizar em superfícies planas. Ao analisar a relação razão de aspecto e comprimento (-0,80) e a relação não significativa entre razão de aspecto e largura sugere-se que o comprimento do fruto é a variável que mais influencia em seu formato.

4.3.2 Composição química e parâmetros analíticos das olivas

Os valores de acidez titulável total, pH, umidade, cinzas, proteína bruta, extrato etéreo, carboidratos totais e sólidos solúveis totais quantificados para a pasta e o bagaço de oliva estão apresentados na Tabela 4.2.

De acordo com a literatura, a composição química média de olivas, considerando diversas variedades, em base úmida, são: umidade (entre 60 e 75 %), extrato etéreo (entre 10 e 25 %), carboidratos totais (entre 5,7 e 18,3 %), proteínas (entre 0,4 e 3 %) e cinzas (entre 2,3 e

5,7 %) (GARRIDO FERNANDEZ; ADAMS; FERNANDEZ-DIEZ, 1997; KAILIS; HARRIS, 2007). Os valores dos parâmetros de composição química das olivas obtidas neste estudo se encontram dentro dos previstos.

A água é o principal componente do peso total das olivas e serve como solvente para os ácidos orgânicos e demais componentes solúveis do fruto. A glicose e a frutose são os principais açúcares encontrados tanto na semente como na polpa. Os teores de proteína das olivas são baixos e seu valor se mantém constante durante o período de crescimento e maturação. Todos os parâmetros, bem como a acumulação de óleo estão relacionados com a característica fisiológica do cultivar, grau de maturação, clima, irrigação e tipo de solo (PAIVA-MARTINS; KIRITSAKIS, 2017).

Os maiores valores de umidade (base seca) foram verificados nas variedades Barnea (67,70 %) e Koroneiki (65,31 %) e os demais não apresentaram diferença estatística ($p<0,05$), sendo o menor valor absoluto o da Arbequina (62,45 %). Cheng *et al.* (2017) obtiveram valores similares de umidade para a Barnea (68,39 %) e Arbequina (65,77 %). Silva *et al.* (2012) encontraram teores de umidade que variaram entre 57,70 a 81,00 % em um estudo que avaliou diversos cultivares, incluindo a Arbequina (66,7 %), Ascolana (72,6 %) e Grappolo (67,4 %). Alvarenga *et al*. (2017) encontraram valores de umidade para a Arbequina (56,88 %), Grappolo (56,65 %) e Koroneiki (59,80 %). A redução da umidade da pasta para o bagaço se deve ao fato de grande parte da água ter sido eliminada na água de vegetação na etapa de prensagem.

Não houve diferença significativa para os valores de carboidratos totais entre as variedades de olivas, porém, quando comparada a pasta e o bagaço, as porcentagens aumentaram significativamente, por diminuição da umidade e do extrato etéreo.

Os maiores teores de cinzas foram obtidos para as variedades Barnea (4,33 %) e Koroneiki (4,46 %) e as demais não foram estatisticamente diferentes. Os cultivares analisados por Silva *et al*. (2012) apresentaram valores de cinzas na faixa de 3,3 a 15,7 %, sendo a Arbequina igual a 7,2 %, Ascolana 9,7 % e Grappolo 9,1 %. Os teores de cinzas obtidos por Alvarenga *et al.* (2017) para a Arbequina foi igual a 2,78 %, Grappolo igual a 2,65 % e Koroneiki igual a 2,76 %. Os valores de cinzas nos bagaços diminuíram significativamente pelo fato de uma parte dos minerais solúveis em água terem sido eliminados da pasta durante o processo de prensagem, sendo que a variedade Barnea exibiu o maior valor (2,33 %), diferindo estatisticamente entre os cultivares.

Tabela 4.2 - Composição centesimal e propriedades físico-químicas da pasta e do bagaço

	Variedade	Umidade (%)	Cinzas (%)	Proteína bruta (%)	Extrato etéreo (%)	Carboidratos totais (%)	Sólidos solúveis (%)	Acidez (% ácido oleico)	Ratio	pH
Pasta	Arbequina	62,45±0,70^{b}	3,4±0,14^{b}	6,96±0,97^{a,NS}	39,04±2,49^{b}	50,60±2,39^{ns}	8,53±0,12^{c}	0,63±0,07^{b}	13,73±1,80^{b}	6,07±0,02^{a}
	Ascolana	63,24±1,24^{b}	3,68±0,14^{b}	4,93±0,34^{b}	45,32±1,98^{a}	46,08±2,02^{ns}	9,73±0,21^{b}	0,68±0,05^{b}	14,40±1,01^{b}	5,93±0,02^{b}
	Koroneiki	65,31±1,00^{a}	4,47±0,19^{a}	6,91±0,48^{a}	39,29±1,9^{b}	49,33±1,53^{ns}	9,23±0,34^{b}	0,96±0,06^{a}	9,63±0,42^{c}	5,74±0,06^{c}
	Barnea	67,70±2,03^{a}	4,33±0,33^{a}	8,03±0,23^{a,NS}	35,80±2,58^{b}	51,84±3,11^{ns}	13,07±0,17^{a}	0,90±0,08^{a}	14,58±1,39^{b}	5,77±0,05^{c}
	Grappolo	62,85±1,35^{b}	3,22±0,19^{b}	5,46±0,33^{b}	38,04±1,8^{b}	53,28±2,27^{ns}	9,60±0,08^{b}	0,51±0,04^{b}	18,82±1,63^{a}	5,83±0,02^{c}

	Variedade	Umidade (%)	Cinzas (%)	Proteína bruta (%)	Extrato etéreo (%)	Carboidratos totais (%)	Sólidos solúveis (%)	Acidez (% ácido oleico)	pH
Bagaço	Arbequina	29,12±0,61^{b}	1,33±0,04^{b}	8,78±0,58^{a,NS}	16,09±0,42^{a}	73,80±0,64^{ns}	4,98±0,06^{b}	0,26±0,02^{b}	6,43±0,06^{b}
	Ascolana	32,53±1,35^{a}	1,29±0,16^{b}	6,59±0,25^{b}	17,28±2,09^{a}	74,84±2,34^{ns}	4,99±0,11^{b}	0,39±0,02^{a}	6,14±0,07^{d}
	Koroneiki	27,99±0,62^{b}	1,19±0,06^{b}	7,14±0,70^{b}	19,49±1,38^{a}	72,19±2,01^{ns}	3,96±0,15^{d}	0,22±0,03^{b}	6,28±0,02^{c}
	Barnea	27,88±0,68^{b}	2,33±0,13^{a}	8,09±0,33^{a,NS}	11,88±0,58^{b}	77,71±0,86^{ns}	5,38±0,07^{a}	0,22±0,03^{b}	6,65±0,02^{a}
	Grappolo	31,14±0,31^{a}	1,46±0,04^{b}	7,72±0,39^{a}	15,06±1,83^{a}	75,76±2,21^{ns}	4,76±0,04^{c}	0,24±<0,01^{b}	6,62±0,05^{a}

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3); #desvio padrão calculado por erro de propagação. Letras minúsculas diferentes sobrescritas na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Scott-Knott ($p<0,05$). ns: não significativo pelo teste Scott-Knott. NS: não significativo pelo teste *t*-Student. * % em base seca.

Com relação à proteína bruta, em valores absolutos, a variedade Barnea possuiu o maior valor (8,03 %), se diferindo estatisticamente dos cultivares de menor teor: Ascolana e Grappolo, com 4,93 e 5,46%, respectivamente. As variedades Arbequina, Grappolo e Koroneiki analisadas por Alvarenga *et al.* (2017) possuem valores de proteína iguais a 5,91 %, 5,03 % e 6,02 %, respectivamente. Silva *et al.* (2012) obteve valores iguais a 14,00 % para a variedade Arbequina, 6,20 % para a Ascolana e 6,8 % para a Grappolo. Ao se comparar a pasta e o bagaço, os valores de proteína aumentaram, com exceção da Arbequina e Barnea, que não apresentaram diferença estatística. Possivelmente, parte das proteínas destas variedades foram lixiviadas durante a prensagem e podem ser encontradas na água de vegetação.

Os valores de pH das olivas variaram de 5,74 no cultivar Barnea para 6,07 na Arbequina, e aumentaram significativamente da pasta para o bagaço, por motivo da redução da acidez. A acidez titulável total apresentou valores de 0,51 e 0,96 % entre os cultivares. A acidez do fruto possui influência indireta na acidez do azeite em função da estabilidade, refletindo diretamente na qualidade do produto. Vale ressaltar que no fruto da oliveira, além dos ácidos graxos, também se encontram expressivas quantidades de outros ácidos orgânicos (oxálico, tartárico, málico e cítrico) responsáveis pelos valores de acidez e pH (EMMANOUILIDOU *et al*., 2020).

Os valores de sólidos solúveis variaram de 8,53 ºBrix na Arbequina para 13,07 ºBrix na Barnea, enquanto as demais variedades não apresentaram diferença entre si ($p<0,05$). Quando comparados a pasta e o bagaço houve a diminuição do teor de sólidos solúveis por conta de grande parte dos componentes solúveis terem sido removidos do bagaço na etapa de prensagem da extração do azeite. O índice de maturação (Ratio) foi maior para a variedade Grappolo (18,82) e menor para a Koroneiki (9,63), o que sugere que este cultivar deverá ter menor rendimento de extração de azeite, pelo menor grau de amadurecimento.

Com relação ao extrato etéreo, o menor valor foi verificado para a variedade Barnea (35,80 %), o maior para Ascolana (45,32 %) e demais cultivares não diferiram entre si ($p<0,05$). De acordo com Cardoso *et al.* (2010), ao se comparar cultivares de olivas, a quantidade de lipídeos pode sofrer uma variação de 20 a 30 %. Os valores encontrados neste estudo corroboram esta afirmação, visto que para a pasta a maior diferença absoluta ocorreu entre a variedade Ascolana e Barnea (9,52 %) e para o bagaço entre Barnea e Koroneike (16,27 %).

Valores superiores de extrato etéreo foram encontrados por Silva *et al.* (2012) para a variedade Arbequina (60,00 %), Ascolana (57,90 %) e Grappolo (57,6 %), por Allalout *et al*. (2009) para Arbequina e Koroneiki (variação de 48,60 a 56,1 %) e por Cheng *et al.* (2017) para Barnea (49,57 %) e Arbequina (49,40 %). Valores inferiores foram relatados por Alvarenga *et*

al. (2017) para a Arbequina (30,87 %), Grappolo (31,49 %) e Koroneiki (40,50 %). Valores similares foram encontrados por Nissim *et al.* (2020) para a Barnea (34,00 %) e Koroneiki (43,60 %) e por Polari e Wang (2020) para a Arbequina (39,70 %) e Koroneiki (41,80 %).

O valor da extractabilidade do azeite para as cinco variedades de oliva está disposto na Tabela 4.3. Ao se comparar o teor de lipídeos entre a pasta e o bagaço houve redução significativa de mais de 50 % nos valores para todos os cultivares, o que sugere alta eficiência no processo de extração do azeite. Houve diferença entre os valores encontrados para a extractabilidade ($p<0,05$) (Tabela 4.3), onde o maior foi observado para a variedade Barnea (66,60 %) e o menor para Koroneiki (50,33 %). A Barnea é um cultivar desenvolvido especialmente para extração de óleo, o que pode explicar seu elevado valor de extractabilidade (WIESMAN, 2009).

Tabela 4.3 – Extractabilidade do azeite de oliva

Variedade	Extractabilidade (%)
Arbequina	$58,68 \pm 2,53^{a,b}$
Ascolana	$61,60 \pm 2,88^{a,b}$
Koroneiki	$50,33 \pm 2,35^{b}$
Barnea	$66,60 \pm 2,64^{a}$
Grappolo	$60,56 \pm 2,57^{a,b}$

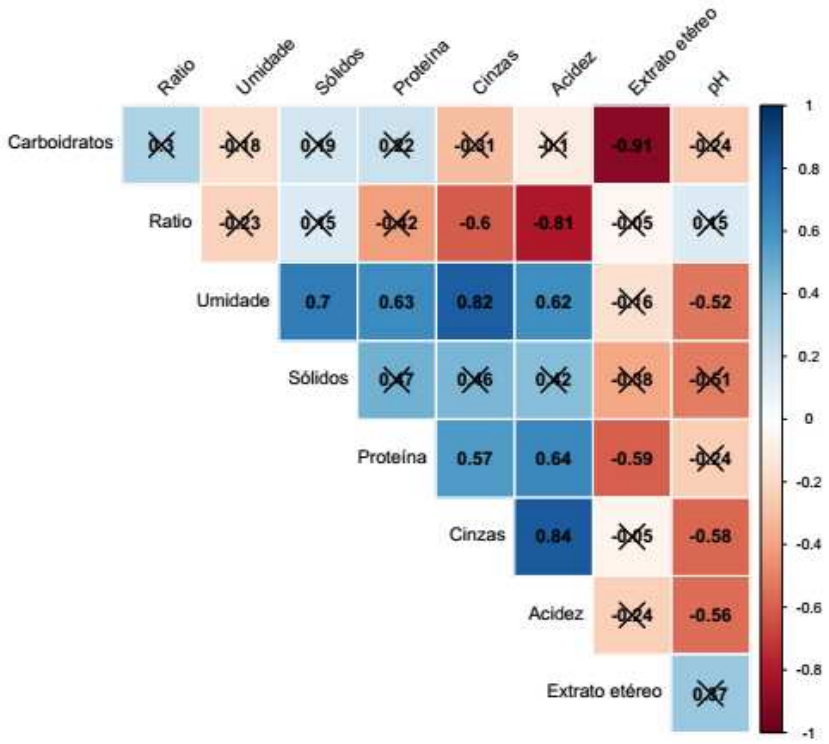
Resultados expressos como média ± desvio padrão calculado por erro de propagação (n=3). Letras minúsculas diferentes sobrescritas na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste Tukey ($p<0,05$).

Quando os frutos são moídos ou esmagados, os tecidos se rompem e há a liberação de óleo e a quantidade obtida está relacionada com o grau de maturação e com o teor de água. Valores baixos de extractabilidade sugerem que o teor residual de óleo no bagaço seja maior ou que haja a formação de emulsificado na água de vegetação, diminuindo a eficiência do processo de extração (MATÍAS *et al*., 2010; POLARI; WANG, 2010).

A variedade Koroneiki que apresentou o menor valor de Ratio (9,63) e maior valor de umidade (65,31 %), obteve o maior valor de extrato etéreo no bagaço (19,49 %) e, consequentemente, a menor extractabilidade (50,33 %).

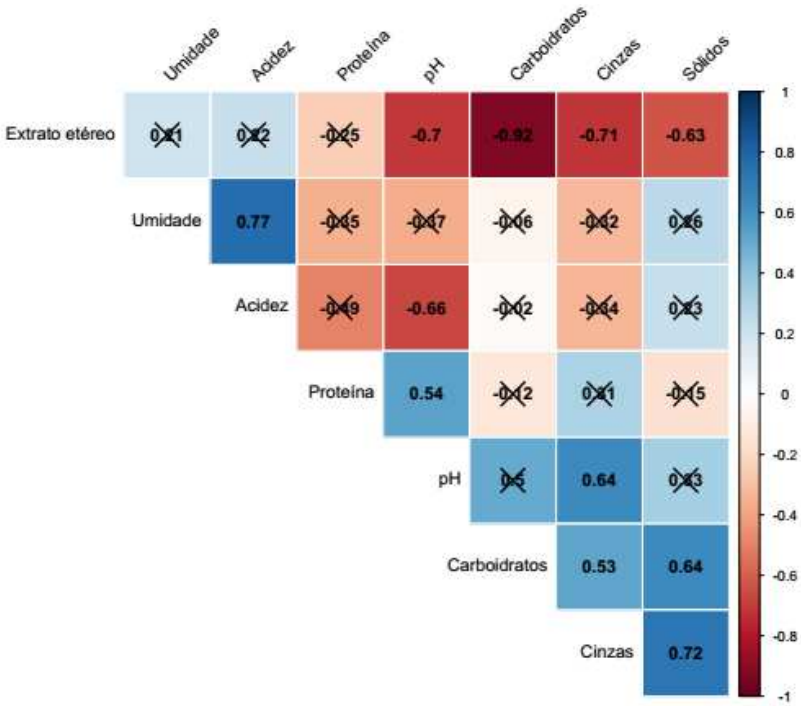
Correlações significantes foram obtidas entre os parâmetros físicos e químicos para a pasta (Figura 4.3) e o bagaço (Figura 4.4). Foi verificada a existência de relação direta positiva entre umidade e acidez (pasta: 0,62; bagaço: 0,77).

Figura 4.3 – Correlação entre os parâmetros físicos e químicos da pasta de oliva



Relações indicadas por "X" não são significantes a p<0,05. Parâmetros físicos e químicos: umidade, carboidratos totais, sólidos solúveis, proteína bruta, cinzas, extrato etéreo, ratio, acidez titulável total e pH.
Fonte: elaboração própria (2020).

Figura 4.4 – Correlação entre os parâmetros físicos e químicos do bagaço de oliva



Relações indicadas por "X" não são significantes a p<0,05. Parâmetros físicos e químicos: umidade, carboidratos totais, sólidos solúveis, proteína bruta, cinzas, extrato etéreo acidez titulável total e pH.
Fonte: elaboração própria (2020).

Quanto maior a umidade, maior a propensão da ocorrência de reações de hidrólise e oxidação lipídica, afetando diretamente o valor da acidez titulável total. As relações diretas obtidas entre cinzas e acidez titulável total (pasta: 0,84), proteína e cinzas (pasta: 0,57) e carboidratos e cinzas (bagaço: 0,53) podem ser explicadas pela capacidade de alguns ácidos orgânicos, aminoácidos e carboidratos formarem quelatos, aumentando a biodisponibilidade de minerais, como o cálcio, magnésio e ferro (DAMODARAN; PARKIN, 2017).

Como esperado, verificou-se a existência de relação indireta entre pH e acidez titulável total, tanto para a pasta (-0,56) quanto para o bagaço (-0,66) e também entre o índice de maturação (Ratio) e acidez titulável total (-0,81). O coeficiente obtido para a interação extrato etéreo e proteínas foi negativo (pasta: -0,59). Greggio e Bonini (2014) explicam que durante o metabolismo dos frutos, na medida em que os triacilglicerois são hidrolisados, uma parte dos ácidos graxos liberados são consumidos para a biossíntese de aminoácidos, aumentando o teor de proteínas. Além disso, quanto maior a quantidade de proteínas sintetizadas, menores são os teores de ácidos graxos livres disponíveis para participar de reações de oxidação, diminuindo o valor da acidez livre e favorecendo a estabilidade da fração lipídica.

A maior relação inversa foi verificada entre carboidratos e extrato etéreo (pasta: -0,91; bagaço: -0,92), corroborando o fato de o teor de lipídeos nas olivas aumentar assim que decai o de carboidratos, por reações bioquímicas durante o amadurecimento, como verificado por Migliorini *et al*. (2011). Os autores ainda salientam que a medida dos sólidos solúveis é uma forma indireta da quantificação do teor de lipídeos no fruto, o que pode explicar o coeficiente negativo obtido para estas variáveis no bagaço (-0,63).

Não foram obtidas relações de causa e efeito entre as demais correlações obtidas: umidade e cinzas (pasta: 0,82), umidade e sólidos solúveis (pasta: 0,70), umidade e proteínas (pasta: 0,63), pH e proteínas (bagaço: 0,54) e pH e cinzas (bagaço: -0.58). Martins (2014) salienta que o coeficiente de correlação é uma medida da intensidade da relação entre duas variáveis, e que estas podem sofrer influências das demais. Dessa forma, o coeficiente passa a ser apenas uma interpretação matemática de força.

4.3.3 Parâmetros analíticos dos azeites

Os valores de acidez titulável total, índice de peróxidos, índice de saponificação, matéria insaponificável, umidade, densidade relativa, ponto de fumaça e índice de extinção específica (K_{232}, K_{270}, ΔK) dos azeites de oliva estão dispostos na Tabela 4.4. Os dados obtidos

estão de acordo com aqueles requeridos para classificação dos azeites como do tipo extravirgem.

Durante as análises não foi possível quantificar a acidez titulável total, o índice de peróxido, o ponto de fumaça, o índice de saponificação e a matéria insaponificável para a variedade de azeite Ascolana, pois a produção experimental possuía apenas uma árvore e a produtividade foi baixa. Desta forma, a quantidade de azeite extraído foi insuficiente para determinação de todos os parâmetros. Desta forma, inicialmente foram realizadas as análises que não destrutivas da amostra para depois realizar as análises que consomem a amostra. Houve diferenças estatísticas ($p<0,05$) entre as variedades para os parâmetros avaliados, com exceção do índice de saponificação e densidade relativa.

O maior valor de acidez titulável total obtido foi da variedade Grappolo (0,79 % ácido oleico), o menor da Barnea (0,31 % ácido oleico). Pode-se observar que a variedade de azeite Grappolo, além de possuir o maior valor de acidez (0,79 % ácido oleico) também possui o maior índice de maturação do fruto (18,82 – Tabela 4.2). Similarmente, a variedade de azeite Koroneiki possui o menor valor de acidez (0,36 % ácido oleico) e o menor índice de maturação do fruto (9,63 – Tabela 4.2). O valor de acidez livre é maior em frutos mais maturados por ação de lipase endógena que degrada os triacilgliceróis liberando ácidos graxos no meio (BENGANA *et al.*, 2013). Além disso, a variedade Barnea possui o menor valor de umidade (0,16 %) quando comparada aos demais azeites, sendo menos susceptível a sofrer hidrólise e liberar ácidos graxos livres.

Na literatura foram relatados valores por Bruscatto *et al.* (2017), avaliando azeites de oliva da região sul do Brasil, e obtiveram acidez livre igual a 2,22 % em ácido oleico para a variedade Arbequina e 0,55 % em ácido oleico para a Koroneiki. Rodrigues *et al.* (2019) encontraram 0,28 % em ácido oleico para a variedade Arbequina e 0,34 % em ácido oleico para Grappolo, em azeites extraídos na Serra da Mantiqueira. Na região norte da Tunísia os valores de acidez dos azeites foram iguais a 0,27 % ácido oleico para a variedade Arbequina e 0,52 % em ácido oleico para a Koroneiki (ALLALOUT *et al.*, 2009).

O índice de peróxido quantifica o total dos primeiros produtos da oxidação lipídica presentes no meio, que são os causadores de rancidez oxidativa, toxinas e sabores desagradáveis em óleos e gorduras. Moléculas de defesa contra a oxidação, com capacidade antioxidante, como os compostos fenólicos inibem estas reações (DERMIS; CAN; DOGRU, 2012).

Tabela 4.4 - Características físico-químicas dos azeites de oliva

Parâmetros	Arbequina	Ascolana	Koroneiki	Barnea	Grappolo
Acidez titulável total (% ácido oleico)	0,43±0,06^{b}	N.D	0,36±0,36^{c}	0,31±0,03^{c}	0,79±0,05^{a}
Índice de peróxido (meq.O_2/kg)	10,61±0,11^{a}	N.D	10,22±0,10^{b}	4,58±0,09^{d}	7,45±0,06^{c}
Índice de saponificação (mg KOH/g)	190,56±3,77^{ns}	N.D	195,06±8,90^{ns}	194,08±7,59^{ns}	183,96±7,31^{ns}
Material insaponificável (%)	5,31±0,48^{a}	N.D	3,65±0,23^{b}	1,89±0,13^{d}	2,64±0,23^{c}
pH	6,81±0,03^{a}	6,84±0,03^{a}	4,32±0,11^{c}	5,90±0,09^{b}	5,62±0,13^{d}
Umidade (%)	0,35±0,74^{a}	N.D	0,37±0,10^{a}	0,16±0,71^{c}	0,26±0,68^{b}
Densidade relativa (g.cm^{-3})	0,91±<0,01^{ns}	0,91±0,01^{ns}	0,92±0,02^{ns}	0,92±0,01^{ns}	0,91±0,01^{ns}
K_{232}	1,99±0,15^{b}	2,17±0,05^{a}	1,60±0,10^{c}	1,46±0,06^{d}	2,07±0,03^{b}
K_{270}	0,15±<0,01^{b}	0,15±<0,01^{c}	0,14±<0,01^{d}	0,13±<0,01^{e}	0,22±<0,01^{a}
ΔK	0,002	0,004	0,001	0,003	0,005
Ponto de fumaça (º C)	212±2,16^{a}	N.D	213±1,41^{a}	216±2,16^{a}	208±1,63^{b}
Compostos fenólicos (mg de ácido gálico.100g^{-1})	7,79±0,22^{c}	8,21±0,67^{c}	15,49±1,34^{a}	14,72±1,28^{a}	12,90±1,80^{b}
*L**	31,35±0,01^{e}	31,94±0,01^{a}	30,08±0,01^{d}	31,03±0,02^{b}	30,89±0,02^{c}
*a**	-0,27±0,01^{c}	-0,55±0,01^{b}	0,65±0,02^{a}	-0,10±<0,01^{d}	-0,10±0,03^{d}
*b**	8,08±0,03^{b}	5,31±0,10^{c}	8,47±0,05^{a}	8,50±0,03^{a}	8,15±0,09^{b}
*C**	8,08±0,03^{b}	5,34±0,09^{c}	8,49±0,05^{a}	8,50±0,03^{a}	8,15±0,09^{b}
*h*º	91,87±0,06^{b}	95,91±0,10^{a}	85,65±0,05^{c}	90,85±0,03^{b}	90,68±0,09^{b}

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras minúsculas diferentes sobrescritas na mesma linha indicam diferença significativa pelo teste de Scott-Knott ($p<0,05$). ns: não significativo ($p<0,05$). N.D: não determinado.

Notou-se que a variedade de azeite com maior valor de peróxido, Arbequina (10,61 meq.O_2/kg), possui a menor quantidade de compostos fenólicos (7,79 mg ácido gálico.100g^{-1}) e a amostra de menor peróxido, Barnea (4,58 meq.O_2/kg) possui alta concentração de fenólicos (14,72 mg ácido gálico.100g^{-1}). Valores de peróxido para as variedades de azeites Arbequina (3,55 meq.O_2/kg) e Koroneiki (3,17 meq.O_2/kg) foram encontrados por Allalout *et al.* (2009), para Grappolo (6,27 meq.O_2/kg) por Rodrigues *et al*. (2019).

O índice de extinção específica K_{232} também é um parâmetro de quantificação dos compostos da oxidação primária (peróxidos, hidroperóxidos e dienos) e K_{270} quantifica os compostos da oxidação secundária, como aldeídos, cetonas e compostos orgânicos voláteis (ALLALOUT *et al.,* 2009). O menor valor de K_{232} foi obtido para a variedade Barnea (1,46), condizente com o resultado obtido para o índice de peróxido. Os valores de K_{270} variaram de 0,13 na amostra Barnea para 0,22 na Grapollo, sendo mais um indicador de que a variedade Barnea foi a que menos sofreu reações de oxidação.

A densidade relativa do azeite de oliva varia de acordo com a composição química. Quanto maior a quantidade de ácidos graxos poli-insaturados, maior será o volume ocupado por uma mesma massa, logo, é um indicativo da qualidade (DAMODARAN; PARKIN, 2017). As amostras de azeite não apresentaram diferença estatística para este parâmetro, porém, em números absolutos, Arbequina, Ascolana e Grappolo possuem valor igual 0,91 g.cm^{-3} e Koroneiki e Barnea igual a 0,92 g.cm^{-3}.

O ponto de fumaça está relacionado com a estabilidade térmica e quanto maior a temperatura em que o azeite inicia a decomposição térmica, maior será a resistência do óleo contra as reações de degradação em temperaturas elevadas (KHOR *et al*., 2019). Os índices obtidos para ponto de fumaça foram altos, sendo o menor valor da variedade Grappolo (208 ºC) e maior para a Barnea (216 ºC), o que sugere que o azeite desta amostra é o mais indicado para utilização em processos tecnológicos que utilizem altas temperaturas, como fritura e forneamento.

O índice de saponificação é um parâmetro de qualidade relacionado ao peso molecular de óleos e gorduras. Quanto maior o índice, maior é a presença de compostos de baixo peso molecular no azeite, como os ácidos graxos de cadeia média ou curta, além de ácidos graxos livres que podem desencadear reações de oxidação (DAMODARAN; PARKIN, 2017). Não houve diferença estatística para este índice entre as amostras de azeite, entretanto, em valores absolutos, o índice de saponificação foi maior para a variedade Koroneiki (195,06 mg KOH/g) e menor para a Grappolo (183,96 mg KOH/g).

A quantidade de matéria insaponificável no azeite de oliva varia de 1 % a 5 % e compreende a porção de compostos minoritários bioativos e antioxidantes presentes no óleo, como tocoferóis, esteróis, compostos fenólicos, carotenoides e terpenos, além da presença de clorofila, minerais e vitaminas lipossolúveis (GIACOMETTI *et al*., 2018; DAMODARAN; PARKIN, 2017). O menor índice de matéria insaponificável foi obtido para a variedade Barnea (1,89 %) e o maior para a Arbequina (5,31 %).

4.3.4 Cor instrumental

A cor instrumental é um parâmetro importante na apresentação de azeites e está intimamente relacionada com a presença de clorofila, feofitina e luteína, a qual auxilia na proteção contra o fenômeno da foto-oxidação. A cor esverdeada dos azeites provém da clorofila, e a intensidade é um indicativo de que a estrutura inicial do pigmento foi mantida e que o azeite não passou por processos de aquecimento durante a extração (AL-BACHIR, 2017; SCHERER; BÖCKEL, 2018).

Os resultados da Tabela 4.4 mostraram que a variedade com menor valor de b^* foi a Koroneiki (5,31), e as demais provavelmente tendem a possuir maior teor de luteína. As amostras Barnea e Grappolo obtiveram o menor valor de a^* (-0,10), sugerindo maior teor de clorofila. As variedades apresentaram valores de ângulos de tonalidade iguais a 91,87º (Arbequina), 95,91º (Ascolana), 85,65º (Koroneiki), 90,65º (Barnea) e 90,68º (Grappolo) e luminosidade iguais a 31,35 (Arbequina), 31,94 (Ascolana), 30,08 (Koroneiki), 31,03 (Barnea) e 30,89 (Grappolo).

Estes valores se encontram dentro da faixa amarelo-esverdeada, como determina o *Codex Alimentarius* para caracterização de azeites de oliva (COI, 2003). Crizel *et al.* (2020) obteve resultados para os azeites Arbequina (L^*: 38,9; h^o: 113,0) e Koroneiki (L^*: 36,7; h^o: 110,9) que também são classificados como verde-amarelados.

4.3.5 Compostos fenólicos

A presença de compostos fenólicos totais nos azeites de oliva é de extrema importância pois são um dos componentes responsáveis pela proteção contra a oxidação lipídica. Além disso, o azeite de oliva possui expressiva quantidade de clorofila, a qual é considerada um composto pró-oxidante e desta forma, os componentes fenólicos atuam na

proteção dos azeites frente a auto e foto-oxidação, juntamente com a luteína (ALLALOUT *et al*., 2009).

Os maiores teores de compostos fenólicos totais (Tabela 4.4) foram identificados nas variedades Koroneiki (15,49 mg ácido gálico/100g de amostra) e Barnea (14,72 mg ácido gálico/100g de amostra). As amostras Arbequina (7,79 mg ácido gálico/100g de amostra) e Ascolana (8,21 mg ácido gálico/100g de amostra) obtiveram os menores valores e foram estatisticamente diferentes da Grappolo (12,90 mg ácido gálico/100g de amostra).

Dag *et al*. (2014) afirmam que existe uma tendência de decréscimo do valor de compostos fenólicos com o aumento do grau de maturação dos frutos, por redução da quantidade de oleuropeína, a qual faz parte de processos bioquímicos. Apesar de existirem diferenças entre o grau de maturidade dos frutos (Ratio) neste estudo (Tabela 4.2), essa relação não foi verificada.

Polari e Wang (2020) encontraram valores de fenólicos que variaram de 14,9 a 29,4 (mg ácido gálico/100g de amostra) para o azeite Arbequina e de 4,27 a 52,2 (mg ácido gálico/100g de amostra) para o Koroneiki. Bruscatto *et al*. (2017) encontraram valores superiores para a Arbequina (65,17 mg ácido gálico/100g de amostra) e Koroneiki (43,72 mg ácido gálico/100g de amostra) e Nissim *et al.* (2020) observou uma variação de 15,6 (mg ácido gálico/100g de amostra) para 40,4 (mg ácido gálico/100g de amostra) no azeite Barnea. Os autores salientam que as temperaturas mais baixas nas regiões de produção das olivas têm papel fundamental na quantidade de fenólicos, favorecendo a síntese. Essa influência explica a grande faixa de variação encontrada na literatura.

4.3.6 Ácidos graxos

A composição de ácidos graxos do azeite de oliva é amplamente variável entre os cultivares e, por conta das características particulares das plantas, pode haver a identificação de compostos incomuns. Em contrapartida, a maioria dos azeites possui os mesmos ácidos graxos, em proporções diferentes, como o palmítico e esteárico (saturados - SFA), oleico (monoinsaturados - MUFA), linoleico e linolênico (poli-insaturados - PUFA) (MATTHÄUS; ÖZCAN, 2011).

De acordo com a Tabela 4.5, foram identificados onze ácidos graxos nas amostras de azeite de oliva extravirgens: ácido pentadecanoico (C15:0), ácido palmítico (C16:0), ácido palmitoleico (C16:1), ácido 10-heptadecanoico (C17:1), ácido esteárico (C18:0), ácido oleico

(C18:1), ácido linoleico (C18:2), ácido γ-linolênico (C18:6 n-6), ácido α-linolênico (C18:6 n-3), ácido araquídico (C20:0) e ácido α-11-ecosenoico (C20:1).

Os resultados estão de acordo com as normas estabelecidas pelo *Codex Alimentarius* (COI, 2003) para composição de ácidos graxos, como pode ser visualizado na Tabela 6. O teor de MUFA foi maior do que SFA e PUFA em todas as variedades de azeites. O ácido oleico foi, em termos relativos, o ácido graxo presente em maior quantidade nas amostras, sendo superior na variedade Barnea (86,99 %).

Em azeites de oliva, o ácido oleico está presente em maior quantidade e é o de maior relevância. Como suas principais características nutricionais destacam-se a redução do colesterol total e do LDL (lipoproteína de baixa densidade). Este resultado indica que o azeite de oliva extravirgem da variedade Barnea possui maior estabilidade oxidativa, pois ácidos graxos monoinsaturados necessitam de maior energia de ativação para iniciar um processo de decomposição, quando comparados aos ácidos graxos poli-insaturados (desconsiderando-se a composição de matéria-prima insaponificável) (CRIZEL *et al*., 2020; DAMODARAN; PARKIN, 2017).

Com relação aos ácidos graxos saturados, o ácido esteárico foi o que ocorreu em maior quantidade em todas as amostras e os maiores teores foram identificados nas variedades Arbequina e Ascolana. Houve redução significativa do teor de ácido palmitoleico (C16:1) na amostra Koroneiki (de 0,45 % para 0,39 %), quando comparados a pasta e o bagaço.

Valores de MUFA, PUFA e SFA foram obtidos por Bruscatto *et al.* (2017) para as variedades de azeites Arbequina (79,49 %, 16,55 % e 20,51 %) e Koroneiki (83,93 %, 6,27 % e 16,07 %), por Rodrigues *et al.* (2019) para Ascolana (77,2 %, 5,22 % e 15,22 %) e Grappolo (83,09 %, 5,21 % e 10,64 %) e por Cheng *et al.* (2017) para a Barnea (76,26 %, 6,14 % e 19,71 %).

Foi verificado o aumento do teor de ácido oleico e diminuição do palmítico entre as amostras de azeite. Esse comportamento também foi constatado por Ballus *et al.* (2014). Durante a síntese de ácidos graxos nos frutos, o ácido palmítico é consumido para a geração de ácido oleico, e as enzimas envolvidas no processo bioquímico atuam com mais intensidade em frutos mais maduros.

Tabela 4.5 - Conteúdo de ácidos graxos nas amostras de azeites extra virgens e óleo residual dos bagaços

Parâmetro	Arbequina		Ascolana		Koroneiki		Barnea		Grappolo	
	Azeite	Bagaço	Azeite	Bagaço	Azeite	Bagaço	Azeite	Bagaço	Azeite	Bagaço
C15:0	NI	0,20±0,04	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI	NI
C16:0	17,45±1,59^{a}	16,90±0,82^{a}	15,75±0,55^{a}	15,94±0,33^{a}	13,68±0,34^{b}	13,28±0,52^{b}	9,14±0,39^{d}	9,57±0,38^{c}	12,36±0,74^{c}	12,45±0,46^{b}
C16:1	1,07±0,05^{b}	1,42±0,29^{a}	1,23±0,11^{a}	0,99±0,07^{b}	0,45±0,02^{c,A}	0,39±0,02^{c,B}	0,11±0,04^{d}	0,10±0,01^{c}	0,37±0,05^{c}	0,35±0,02^{c}
C17:1	0,09±0,02^{a}	0,08±0,01	0,10±<0,01^{a}	NI	NI	NI	0,02±<0,01^{b}	NI	NI	NI
C18:0	0,97±0,03^{a,A}	0,67±0,10^{b,B}	1,00±0,21^{a}	0,94±0,11^{a}	0,81±0,39^{a}	1,00±0,08^{a}	0,83±0,03^{a}	0,79±0,05^{b}	0,74±0,12^{a}	0,79±0,04^{b}
C18:1	73,91±1,76^{d,A}	67,37±1,42^{d,B}	78,53±0,94^{c}	79,04±0,51^{c}	81,61±0,90^{b}	81,26±0,61^{b}	86,99±0,54^{a}	85,97±0,68^{a}	80,53±0,73^{b}	79,40±0,26^{c}
C18:2	5,73±0,21^{a,B}	8,53±0,70^{a,A}	2,67±0,09^{b}	2,56±0,06^{c}	2,72±0,29^{b}	3,42±0,24^{c}	2,07±0,16^{c,B}	2,86±0,18^{c,A}	5,84±0,20^{a}	6,43±0,37^{b}
C18:3 n-6	0,15±0,01^{a}	0,11±0,02^{a}	0,15±0,02^{a,A}	0,08±<0,01^{b,B}	0,13±0,01^{a,A}	0,10±0,02^{a,B}	0,11±0,00^{b}	0,10±0,02^{a}	NI	0,11±0,01^{a}
C18:3 n-3	0,26±0,03^{a,B}	0,31±0,07^{ns,A}	0,17±<0,01^{b}	0,18±<0,01^{ns}	0,24±0,01^{a}	0,26±0,01^{ns}	0,26±0,01^{a,B}	0,31±0,01^{ns,A}	0,16±0,04^{b}	0,24±0,01^{ns}
C20:0	NI	0,19±0,03^{a}	NI	0,15±0,03^{a}	NI	NI	NI	NI	NI	NI
C20:1	0,12±0,01^{b}	0,12±0,04^{ns}	0,14±0,01^{b,A}	0,09±0,00^{ns,B}	0,08±0,01^{c}	0,09±<0,01^{ns}	0,16±0,01^{a}	0,15±0,02^{ns}	NI	0,08±<0,01^{ns}
Σ SFA	18,42±1,58^{ns}	17,93±0,80^{ns}	16,74±0,65^{ns}	17,03±0,33^{ns}	14,49±0,66^{ns}	14,27±0,46^{ns}	9,97±0,42^{ns}	10,36±0,41^{ns}	13,09±0,86^{ns}	13,24±0,48^{ns}
ΣMUFA	75,20±1,71^{ns}	68,99±1,10^{ns}	79,99±0,83^{ns}	80,13±0,36^{ns}	82,14±0,86^{ns}	81,73±0,59^{ns}	87,28±0,52^{ns}	86,22±0,66	80,90±0,69^{ns}	79,83±0,25^{ns}
Σ PUFA	6,15±0,23^{ns}	8,96±0,76^{ns}	3,00±0,10^{ns}	2,83±0,05^{ns}	3,09±0,31^{ns}	3,78±0,27^{ns}	2,43±0,18^{ns}	3,27±0,20^{ns}	6,00±0,22^{ns}	6,78±0,38^{ns}
AI	0,23±0,03^{ns}	0,24±0,02^{ns}	0,20±0,01^{ns}	0,20±<0,01^{ns}	0,17±0,01^{ns}	0,16±0,01^{ns}	0,10±0,01^{ns}	0,11±0,01^{ns}	0,15±0,01^{ns}	0,16±0,01^{ns}
TI	0,46±0,05^{ns}	0,46±0,01^{ns}	0,40±0,02^{ns}	0,39±0,01^{ns}	0,33±0,02^{ns}	0,32±0,01^{ns}	0,21±0,01^{ns}	0,22±0,01^{ns}	0,32±0,02^{ns}	0,31±0,01^{ns}

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras minúsculas diferentes sobrescritas na coluna indicam diferença significativa pelo teste de Scott-Knott ($p<0,05$) e maiúsculas sobrescritas diferentes na mesma linha indicam diferença significativa pelo teste t-Student ($p<0,05$). ns: não significativo na análise de variância. NI: não identificado. Nomenclatura dos ácidos graxos: C15:0=Ácido pentadecanoico; C16:0=Ácido palmítico; C16:1=Ácido palmitoleico; C17:1=Ácido 10-Heptadecanoico; C18:0=Ácido esteárico; C18:1=Ácido oleico; C18:2 =Ácido linoleico; C18:3 n-6= Ácido γ-linolêlico; C18:6 n-3=Ácido α-linolêlico; C20:0=Ácido araquídico; C20:1=ácido gadolínico.

Apesar da não existência de diferença significativa entre as amostras de azeite quanto ao total de PUFA, em valores absolutos, as variedades Arbequina e Grappolo, que apresentaram os maiores teores de ácidos graxos poli-insaturados (6,15 % e 6,00 %, respectivamente) também apresentaram os maiores valores de acidez titulável total (0,43 % e 0,79 % em ácido oleico, respectivamente), conforme Tabela 4.4. Similarmente, o azeite da variedade Barnea, em valores absolutos, possui o menor valor de PUFA (2,43 %) e os menores valores de acidez titulável total (0,31 % em ácido oleico) e de peróxido (4,58 meq.O_2/kg). Esta relação sugere que azeites com maiores proporções de PUFA são mais susceptíveis a sofrerem reações de oxidação, o que também foi verificado por Crizel *et al.* (2019).

Os ácidos graxos saturados e poli-insaturados têm a capacidade de promover o surgimento de doenças coronarianas como a aterosclerose e trombose, enquanto os ácidos graxos essenciais são responsáveis por combatê-las. O índice aterogênico (AI) e o trombogênico (TI) são calculados levando-se em conta a presença de ácidos graxos que causam essas patologias (SFA e PUFA) e os ω-6, ω-3 e ω-9 são reconhecidos como anti-trombogênicos e anti-aterogênico, sendo atribuído aos ω-3 o maior efeito preventivo. Não foram verificadas diferenças estatísticas entre as amostras para AI e TI, porém a variedade Barnea apresentou os menores resultados (0,10 e 0,21, respectivamente) e a Arbequina os maiores (0,23 e 0,46, respectivamente).

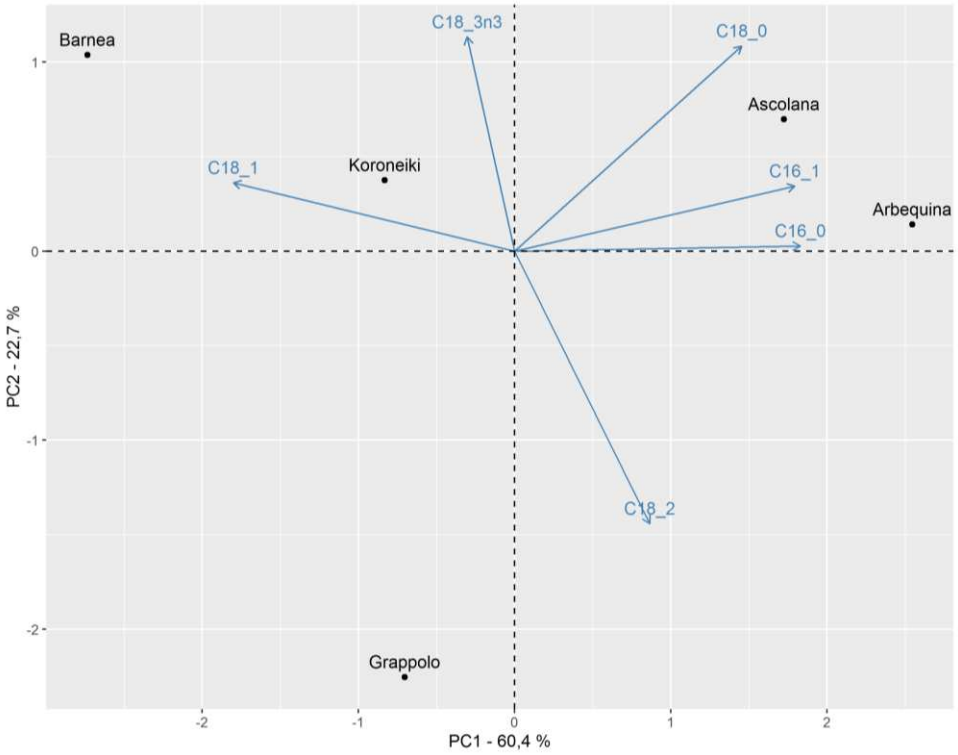
Os resultados da análise de componentes principais (PCA) está ilustrada na Figura 4.5. O primeiro componente principal (PC1) explica 60,38 % da variância, enquanto o menos representativo, componente principal 2 (PC2) explica 22,67 %. Juntos, PC1 e PC2 explicam 83,05 % da variância. A matriz para análise PCA foi construída utilizando-se as médias de seis ácidos graxos: palmítico (C16:0), palmitoleico (C16:1), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e α-linolênico (C18:3n-3). Os demais ácidos graxos não foram utilizados porque não foram quantificados para todas as amostras de azeites.

Com relação a PC1, as variedades de azeites Arbequina e Ascolana possuem similaridade pelo conteúdo de ácido palmítico, palmitoleico, esteárico e linoleico, enquanto a Barnea, Koroneiki e Grappolo por ácido oleico e α-linolênico. A PC2, menos representativa, apresenta relações semelhantes entre as variedades Barnea, Koroneiki, Ascolana e Arbequina para o teor de ácido palmítico, palmitoleico, esteárico e oleico e α-linolênico, enquanto a Grapollo se diferiu das demais pelo ácido linoleico.

A PCA evidencia a similaridade do perfil de ácidos graxos entre os azeites Ascolana e Arbequina e com menor intensidade entre Barnea e Koroneiki, e o distanciamento da

Grappolo sugere que sua composição química é diferente das outras amostras de azeites extra virgens.

Figura 4.5 – Gráfico de escores e de cargas fatoriais (PCA)



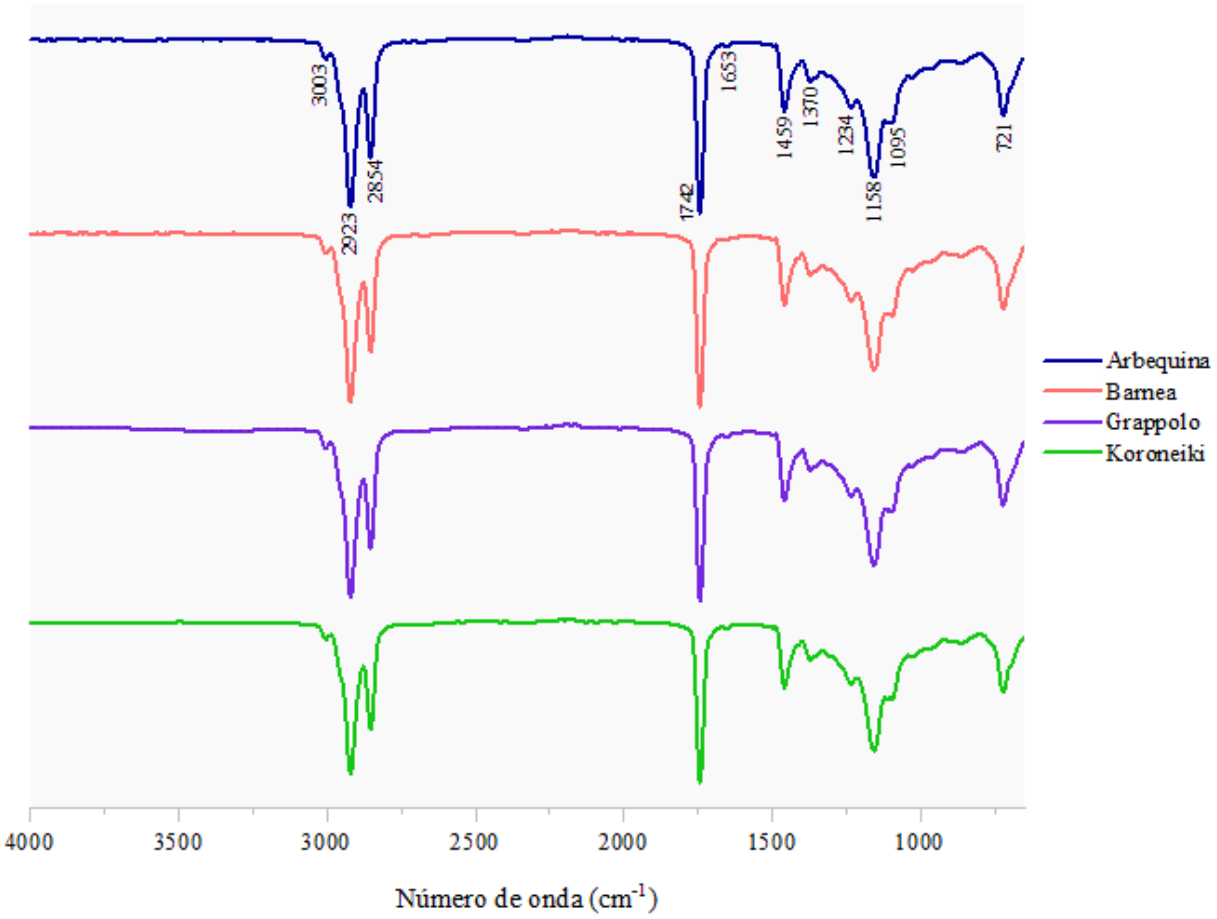
Fonte: elaboração própria (2020). C16:0=Ácido palmítico; C16:1=Ácido palmitoleico; C18:0=Ácido esteárico; C18:1=Ácido oleico; C18:2 =Ácido linoleico; C18:3 n-3= Ácido α-linolêlico.

4.3.7 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As características de absorção no espectro infravermelho das diferentes variedades de azeite de oliva extravirgem e a frequência de absorção de grupos funcionais específicos se encontram na Figura 4.6.

Por análise visual dos espectrogramas foram obtidos picos similares de transmitância no infravermelho para as diferentes variedades de azeite de oliva e os perfis são similares aos encontrados na literatura por Mariana-Alena *et al*. (2015), Aykas *et al.* (2020), Laachari *et al.* (2015), Boukraa e Bouhenguel (2016), Rohman (2017), Mahesar *et al*. (2019), Üçüncüoglu e Küçük (2019), Matsakidou *et al*. (2020), Nurwahidah *et al.* (2019) e Uncu, Ozen e Tokatli (2019).

Figura 4.6 – Espectro FT-IR de azeites de oliva extravirgem em comprimento de onda de 650 a 4000 cm^{-1}



Fonte: elaboração própria (2020).

As transmitâncias no comprimento de onda 721 e 3003 cm^{-1} estão associadas à vibração de elongamento do grupo H-C=C-H (*cis*) de alcenos, sendo indicativo do grau de insaturação de triacilgliceróis. Os picos com comprimento de onda iguais a 1095 e 1158 cm^{-1} possuem atividade vibracional de elongamento e deformação de ligações conjugadas de compostos alifáticos (-C-O e -CH_2-). O pico de 1234 cm^{-1} corresponde ao estiramento fora do plano da ligação -C-O- éster de triacilgliceróis. O pico em 1370 cm^{-1} representa o dobramento simétrico das ligações C-H e -C-O do grupo CH_3 e o pico centrado em 1459 cm^{-1} à vibração de deformação fora do plano (*scissoring*) da ligação -C-H(CH_2CH_3). A vibração no número de onda 1653 cm^{-1} diz respeito ao elongamento do grupo C=C de alcenos cis. O pico intenso por volta de 1742 cm^{-1} é conhecido como o pico do éster, por conta de vibrações de estiramento do grupamento éster carbonila (-C=O) e sua intensidade é proporcional ao tamanho da cadeia

carbônica. Finalmente, as frequências de 2854 e 2923 cm^{-1} são conhecidas por picos de metileno, devido a vibrações simétricas e assimétricas de estiramento dos grupos CH_2 e CH_3.

A reação de hidrólise é responsável pelo aumento de ácidos graxos livres em função da quebra de ligação éster entre os ácidos graxos e glicerol, os quais são mais susceptíveis aos processos de oxidação e a formação de hidroperóxidos no meio. As frequências de 3530 cm^{-1} estão relacionadas com a porção de hidroperóxidos (compostos de oxidação primária) e 3006 e 710 cm^{-1} com ligações duplas de alcenos *cis* ou *trans* (LAACHARI *et al.* 2015; MATSAKIDOU *et al*., 2020).

4.4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que os cinco cultivares de olivas produzidas no campus da UFVJM, em Diamantina, MG, Arbequina (AR), Ascolana (AS), Koroneiki (KO), Barnea (BA) e Grappolo (GR) classificam-se como frutos esféricos e estes se diferiram quanto ao peso, largura e comprimento. A composição química das olivas é variável, podendo ser afetada por fatores intrínsecos e extrínsecos aos cultivares, como a variedade, as condições de cultivo, o tipo de solo, o clima e o índice pluviométrico. Os valores de extractabilidade dos azeites de oliva foram considerados satisfatórios (> 50 %), e a variedade Barnea obteve o melhor rendimento de extração (66 %). As análises de identidade e qualidade dos azeites de oliva classificou as cinco amostras como do tipo extravirgem. A cor instrumental dos azeites se encontra dentro da faixa amarelo esverdeada, como definido pelo *Codex Alimentarius*. A variedade de azeite extravirgem Barnea pode ser considerada como a de maior estabilidade oxidativa por possuir o menor valor de acidez titulável total (0,31 % ácido oleico), menor índice de peróxido (4,58 $meqO_2/kg$), valores de extinção específica dentro dos parâmetros exigidos pelas normas internacionais (K_{232}: 1,46; K_{270}: 0,13; ΔK: 0,003), menor valor de umidade (0,16 %), maior valor de ponto de fumaça (216 ºC), baixo valor de índice de saponificação (194,08 mg KOH/g) e menor material insaponificável (1,89 %). Foram identificados onze ácidos graxos nas amostras de azeites de oliva e no óleo do bagaço de oliva. O teor de MUFA foi maior do que o de PUFA e SFA para todas as variedades e o ácido oleico foi o ácido graxo presente em maior quantidade, com destaque para a variedade Barnea, que obteve o maior teor no azeite (86,99 %) e no óleo do bagaço (85,97 %). Os valores de índices aterogênico e trombogênico foram baixos, indicando que os azeites possuem boas propriedades de redução do risco de aparecimento de doenças coronarianas. A análise de componentes principais sugere que a variedade de azeite Grappolo é a que mais se difere das demais pelo perfil de ácidos

graxos. A análise de espectroscopia no infravermelho das amostras de azeites de oliva Arbequina, Koroneiki, Barnea e Grappolo identificou somente os picos dos grupos funcionais específicos do produto, demonstrando a pureza dos azeites extraídos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM), ao Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT) e à Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) pelo suporte institucional, à Profª Drª Maria do Céu Monteiro Cruz, do Departamento de Agronomia da UFVJM por ceder as olivas utilizadas neste estudo e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte financeiro, código de financiamento 001 e pela bolsa de estudos de B. S. Silva.

4.5 REFERÊNCIAS

AL-BACHIR, M. Comparison of fruit characteristics, oil properties and fatty acid composition of local Syrian Kaissy cv olive (*Olea europaea*). **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 11, n. 3, 1011-1018, 2017.

ALLALOUT, A. *et al*. Characterization of virgin olive oil from super intensive Spanish and Greek varieties grown in northern Tunisia. **Scientia Horticulturae**, v. 120, n. 1, p. 77-83, 2009.

ALVARENGA, A. A. *et al*. Nutritional Quality of Olives and Olive Oil Produced in the Serra da Mantiqueira from Brazil. **Agricultural Sciences**, v. 8, n. 7, p. 518-526, 2017.

AL-RUQAIE, I.; AL-KHALIFAH, N. S.; SHANAVASKHAN, A. E. Morphological cladistics analysis of eight popular Olive (*Olea europaea* L.) cultivars grown in Saudi Arabia using Numerical Taxonomic System for personal computer to detect phyletic relationship and their proximate fruit composition. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 23, n. 1, p. 115-121, 2016.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). Official Methods of Analysis of AOAC International. In: **Association of Official Analysis Chemists International**, 21th ed.; AOAC International: Gaithersburg, ML, USA, 2019.

AYDAR, A. Y.; BAGDATHOGLU, N. KOSEOGLU, O. Effect of ultrasound on olive oil extraction and optimization of ultrasound-assisted extraction of extra virgin olive oil by response surface methodology (RSM). **Grasas y Aceites,** n. 68, v. 2, e189, 2017.

AYKAS, D. P. *et al*. Non-targeted authentication approach for extra virgin olive oil. **Foods**, v. 9, n. 2, e221, 2020.

BALLUS, C. A. *et al*. A quantitative study on the phenolic compound, tocopherol and fatty acid contents of monovarietal virgin olive oils produced in the southeast region of Brazil. **Food Research International,** v. 62, p. 74-83, 2014.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911-917, 1959.

BOUKRAA, A.; BOUHENGUEL, M. Approach to the study of vegetable oils as collectors: study of collection power between oleic acid, linseed oil and olive oil. **Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences**, v. 7, n. 3, p. 683-694, 2016.

BRUSCATTO, M. H. *et al*. Chemical characterization and oxidative stability of olive oils extracted from olive trees of Southern Brazil. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 52, n. 12, p. 1231-1240, 2017.

CARDOSO, L. G. V. *et al*. Características físico-químicas e avaliação do perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas em Minas Gerais – Brasil. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 127-136, 2010.

CARVALHO, R. P. *et al*. Comportamento nutricional de oliveiras com a aplicação de fertilizante organomineral. **Comunicata Scientiae**, v. 6, n. 2, p. 224-233, 2015.

CHENG, Z. *et al*. The major qualitative characteristics of olive (*Olea europaea* L.) cultivated in southwest China. **Frontiers in Plant Science**, v. 8, 00559, 2017.

CONSELHO OLEÍCOLA INTERNACIONAL (COI). Codex Standard for Olive Oils And Olive Pomace Oils - Codex Stan 33-1981. ***Codex Alimentarius***, Roma, Itália, rev. 2. 2003.

CONTE, P. *et al*. Change in quality during ripening of olive fruits and related oils extracted from three minor autochthonous Sardinian cultivars. **Journal of Food and Agriculture**, v. 31, n. 3, p. 196-205, 2019.

CRIZEL, R. L. *et al*. Characterization of extra virgin olive oil from Southern Brazil. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 122, n. 4, 1900347, 2020.

CROCE, D. M. *et al*. Avaliação da produção e do rendimento de azeite das oliveiras 'Arbequina', 'Arbosana' e 'Koroneiki' em Santa Catarina. **Agropecuária Catarinense**, v. 29, n. 1, p. 54-57, 2016.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Fennema's Food Chemistry**. 5. ed., Flórida: CRC Press, 2017.

DAG, A. *et al*. Optimizing olive harvest time under hot climatic conditions of Jordan Valley, Israel. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 116, n. 2, p. 169-176, 2014.

DE MAN, J. M. **Principles of food chemistry**. Springer: 2018.

DERMIS, S.; CAN, S.; DOGRU, B. Determination of peroxide values of some fixed oils by using the mFOX method. **Spectroscopy Letters**, v. 45, n. 5, p. 359-363, 2012.

EMMANOUILIDOU, M. G. *et al.* Evolution of physicochemical constitution and cultivar-differential maturity configuration in olive (*Olea europaea* L.) fruit. **Scientia Horticulturae**, v. 272, n. 15, 109516, 2020.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA DE MINAS GERAIS (EPAMIG). **Projeto da EPAMIG leva tecnologias para produção de vinho e azeite na região de Diamantina**. 28 mai. 2020. Disponível em: https://epamig.wordpress.com/2020/05/28/projeto-da-epamig-leva-tecnologias-para-producao-de-vinho-e-azeite-na-regiao-de-diamantina/. Acesso em 12 ago. 2020.

FANALI, C. *et al*. Extraction, Analysis, and Antioxidant Activity Evaluation of Phenolic Compounds in Different Italian Extra-Virgin Olive Oils. **Molecules**, v. 23, n. 12, p. 3249-3256, 2018.

GARRIDO FERNANDEZ, A.; ADAMS, M. R.; FERNANDEZ-DIEZ, M. J. **Table Olives: Production and Processing**. Chapman & Hall: 1997.

GIACOMETTI, J. *et al*. Characterization of monovarietal olive oils obtained from Croatian cvs. Drobnica and Buza during the ripening period. **Foods**, v. 7, n. 11, e188, 2018.

GREGGIO, E. A.; BONINI, E. A. Qualidade do grão de soja relacionada com o teor de acidez do óleo. **Revista em Agronegócios e Meio Ambiente**, v. 7, n. 3, p. 645-658, 2014.

HARTMAN, L.; LAGO, R. C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids, **Lab Pract**, v. 22, n. 494, p. 475–477, 1973.

KAILIS, S. T.; HARRIS, D. J. **Producing Table Olives**. Australia: Landlinks Press, 2007.

KHOR, Y. P. *et al*. Quality profile determination of palm olein: potential markers for the detection of recycled cooking oils. **International Journal of Food Properties**, v. 22, n. 1, 1634098, 2019.

LAACHARI, F. *et al*. Improvement of a lipolytic activity assay protocol to increase the efficiency of the lipases activity measurement and validation by infrared spectroscopy. **African Journal of Biotechnology**, v. 14, 2015.

LONGOBARDI, F. *et al*. Characterization of the geographical origin of Western Greek virgin olive oils based on instrumental and multivariate statistical analysis. **Food Chemistry,** v. 133, n. 1, p. 169-175, 2012.

MAHESAR, S. A. *et al*. Application of infrared spectroscopy for functional compounds evaluation in olive oil: a current snapshot. **Journal of Spectroscopy**, 5319024, 2019.

MARIANA-ATENA, P. *et al*. Use of ATR-FTIR spectroscopy to detect the changes in extra virgin olive oil by adulteration with soybean oil and high temperature heat treatment. **Open Chemistry**, v. 13, p. 689-698, 2015.

MARTINS, M. E. G. Coeficiente de correlação amostral. **Revista de Ciência Elementar**, v. 2, n. 2, p. 34-36, 2014.

MATÍAS, A. C. *et al*. **Variedades de olivo: cultivadas en las provincias de Catamarca y La Rioja.** Buenos Aires: Inta, 2010. 70p.

MATSAKIDOU, A. *et al*. Getting inside on virgin olive oil (VOO) photooxidation kinetics through combined 2D correlation analysis and moving window 2D correlation analysis of ATR-FTIR spectra. **Talanta**, v. 215, 120917, 2020.

MARTINS, L. M. *et al*. Crescimento inicial de mudas de oliveira em competição com plantas daninhas. **Revista Agrarian**, v. 8, n. 28, p. 124-132, 2015.

MATTHÄUS, B.; ÖZCAN, M. M. Determination of fatty acid, tocopherol, sterol contents and 1,2-1,3Diacylglycerols in four different virgin olive oil. **Food Processing & Technology,** v. 2, n. 117, 1000117, 2011.

MELLO, L. D.; PINHEIRO, M. F. Aspectos físico-químicos de azeites de oliva e de folhas de oliveira provenientes de cultivares do RS, Brasil. **Alimentos e Nutrição,** v. 23, n. 4, p. 537-548, 2012.

MIGLIORINI, M. *et al*. Relationship between the oil and sugar contente in olive oil fruits from Maraiolo and Leccino cultivars during ripening. **Scientia Horticulturae**, v. 129, n. 4, p. 919-921, 2011.

MOREIRA, R. A. *et al*. Water restriction, girdling and paclobutrazol on flowering and production of olive cultivars. **Scientia Horticulturae**, v. 200, n. 8, p. 197-204, 2016.

MUZZALUPO, I. **Olive germplasm – Italian Catalogue of Olive Varieties**. Croácia: InTech, 2012.

MILOSEVIC, T. *et al*. Determination of size and shape properties of apricots using multivariate analysis. **Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus**, v. 13, n. 5, p. 77-90, 2014.

NISSIM, Y. *et al*. High temperature environment reduces olive oil yield and quality. **PLoS ONE**, v. 15, n.4, 0231956, 2020.

NURWAHIDAH, A. T. *et al*. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) coupled with multivariate calibration and discriminant analysis for authentication of extra virgin olive oil from rambutan seed fat. **Food Research,** v. 3, n. 6, p. 727-733, 2019.

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

PAIVA-MARTINS, F.; KIRITSAKIS, A. Olive fruit and olive oil composition and their functional compounds. In: SHAHIDI, F.; KIRITSAKIS, A. (Ed.). **Olives and Olive Oil as Functional Foods: Bioactivity, Chemistry and Processing**. Nova Jersey: Wiley, 2017.

POLARI, J. J.; WANG, S. C. Comparative effect of hammer mill screen size and cell wall-degrading enzymes during olive extraction. **ACS Omega**, v. 5, n. 11, p. 6074-6081, 2020.

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

RODRIGUES, J. F. *et al*. Quality of olive oils from southeastern Brazil. **Bragantia**, v. 70, n. 4, 20180294, 2019.

ROHMAN, A. Infrared spectroscopy for quantitative analysis and oil parameters of olive oil and virgin coconut oil: A review. **International Journal of Food Properties**, v. 20, n. 7, p. 1447-1456, 2017.

SCHERER, R.; BÖCKEL, W. J. Avaliação dos teores de ácidos graxos presentes em azeites de oliva extravirgem comercializados no vale do Taquari. **Revista Destaques Acadêmicos,** v. 10, n. 4, p. 246-259, 2018.

SILVA, L. F. O. *et al.* Variação na qualidade do azeite em cultivares de oliveira. **Bragantia**, v. 71, n. 2, p. 202-209, 2012.

SPIKA, J. *et al*. Changes in olive fruit characteristics and oil accumulation in "Oblica" and "Leccino" during ripening. **Acta Horticulturae**, v. 1199, n. 86, p. 543-548, 2018.

SQUEO, G. *et al*. FT-IR extra virgin olive oil classification based on ethyl ester content. **Food Control,** v. 102, p. 149-156, 2019.

ÜÇÜNCÜOGLU, D.; KÜÇÜK, V. A. A multivariate data approach for FTIR-ATR monitoring of virgin olive oils: lipid structure during autoxidation. **Oilseeds & fats Crops and Lipids**, v. 26, n. 42, 2019043, 2019.

ULBRICHT, T. L. V.; SOUTHGATE, D. A. T. Coronary heart disease: seven dietary factors. **Lancet**, v. 338, n. 8773, p. 985-992, 1991.

UNCU, O.; OZEN, B.; TOKATLI, F. Use of FTIR and UV-visible spectroscopy in determination of chemical characteristics of olive oils. **Talanta**, v. 201, p. 65-73, 2019.

VISENTAINER, J. V.; FRANCO, M. R. B. **Ácidos Graxos em Óleos e Gorduras: Identificação e Quantificação**, 1ª ed. São Paulo: Varela, 2006.

WIESMAN, Z. **Desert olive oil cultivation – Advanced Biotechnology.** Cambridge: Academic Press, 2009.

ZZOPARDI, L. M. **Official Methods and Recommended Practices of AOCS**. 7ª ed. São Paulo: Pharmabooks, 2017.

5 CAPÍTULO 3 - CINÉTICA DE SECAGEM DO CO-PRODUTO SEMISSÓLIDO DE EXTRAÇÃO DE AZEITE DE OLIVA

Bruna Sanches Silva[1], Edneia Correia de Souza[1], Marcio Schmiele[1]*

1 – Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Diamantina, Minas Gerais, Brasil.

*Autor para correspondência: Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus JK, Rodovia MGT-367 - Km 583, nº 5000 - Alto do Jacuba, Fone: 55 (38) 3532-1200 - VoIP 8447 - Sala 349, CEP: 39.100-000 – Diamantina, Minas Gerais, Brasil, e-mail: marcio.sc@ict.ufvjm.edu.br

RESUMO

O bagaço de oliva é um semissólido constituído por porções da casca, polpa e caroço de olivas, sendo um importante co-produto gerado a partir da extração do azeite. O bagaço de oliva possui elevado teor de fibras alimentares e de compostos fenólicos, podendo ser aproveitado na indústria de alimentos como enriquecedor nutricional e fonte de compostos bioativos. A desidratação por secagem pode viabilizar sua utilização em novas aplicações tecnológicas. Entretanto, os efeitos decorrentes desse processo devem ser avaliados. O objetivo deste estudo foi realizar a secagem dos bagaços de oliva oriundos da extração de azeites de oliva extra virgem em três temperaturas distintas e avaliar a cinética de secagem. A secagem foi realizada em estufa convencional com renovação e circulação de ar constante igual a 1 $m.s^{-1}$ em três níveis de temperatura: 40, 60 e 80 ºC. Aos dados experimentais de secagem foram ajustados oito modelos matemáticos recomendados para secagem de produtos agrícolas e três para as isotermas de dessorção. A magnitude do coeficiente de correlação (R^2) e do desvio padrão (SD) foram utilizados para verificar o grau de ajuste dos modelos. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura do ar de secagem favoreceu a remoção de água das amostras. A temperatura de secagem mais indicada para o processo foi definida como 80 ºC. O modelo que melhor se ajustou às curvas de secagem foi o de Midilli. Os valores de difusividade efetiva das amostras aumentaram com a elevação da temperatura de secagem e a energia de ativação se encontra dentro da faixa estipulada para produtos alimentícios. O modelo que melhor se ajustou às isotermas de dessorção foi o de GAB. As curvas de dessorção do bagaço de oliva foram classificadas como do tipo III e os valores finais de atividade de água estão dentro da faixa ideal para conservação de alimentos.

Palavras chave: bagaço de oliva, Midilli, difusividade, isoterma de sorção.

ABSTRACT

DRYING KINETICS OF THE SEMI-SOLID BY-PRODUCT FROM OLIVE OIL EXTRACTION

Olive pomace is a semi-solid constituted of portions of olive skin, pulp and stone, and it is an important by-product from the extraction of olive oil. Olive pomace has a high content of dietary fibers, phenolic compounds, and can be used in the food industry as a nutritional enricher and source of bioactive compounds. The drying process can enable its use in new technological applications. However, the effects of this process must be evaluated. The aim of this study was to dry the olive pomace from extraction of extra virgin olive oils at three different temperatures and evaluate the drying kinetics. The drying was performed in a conventional oven with renewal and constant air circulation equal to 1 $m.s^{-1}$ at three temperature levels: 40, 60 and 80 ºC. Experimental drying data were adjusted to eight mathematical models used in agricultural products drying and three models were used for desorption isotherms. The correlation coefficient (R^2) and the standard deviation (SD) were used to verify the degree of adjustment of the models. The results showed that the increase in the temperature of the drying air favored the removal of water from the samples. The most suitable drying temperature for the process was defined as 80 ºC. The model that best fit the drying curves was the Midilli model. The values of effective diffusivity of the samples increased with the increase of the drying temperature and the activation energy is within the range established for food products. The model that best fit the desorption isotherms was the GAB model. The desorption curves of olive pomace were classified as type III and the final values of water activity are within the ideal range for food conservation.

Keywords: olive pomace, Midilli, diffusivity, sorption isotherm.

5.1 INTRODUÇÃO

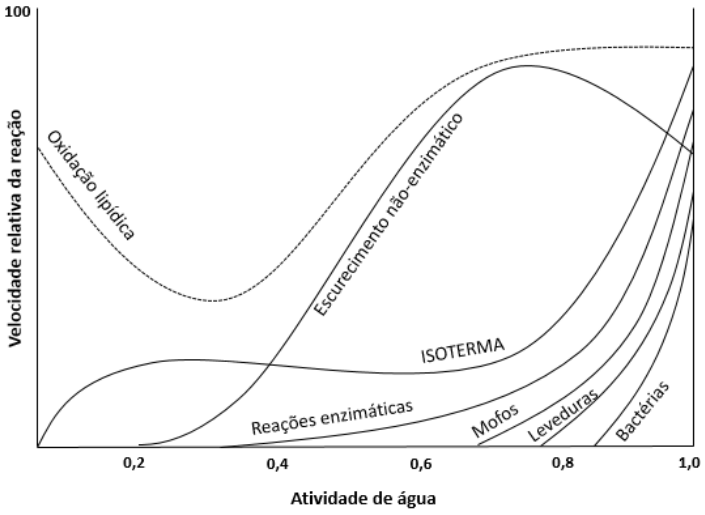
O bagaço de oliva é o resíduo gerado após a extração do azeite composto pela polpa e epicarpo das olivas, bem como partes do caroço e uma fração residual de lipídeos. A composição do bagaço é variável devido a vários fatores como a composição da oliva e os teores de água e óleo residual (MEDEIROS *et al*., 2016). Uma grande parte dos compostos fenólicos (hidroxitirosol e compostos hidrofílicos) permanece no bagaço, podendo ser uma fonte natural e de baixo custo para utilização na indústria de alimentos como fonte de compostos bioativos com propriedades antioxidantes (ANTÓNIA NUNES *et al*., 2019).

A aplicação tecnológica do resíduo de oliva requer que o bagaço seja desidratado antes da aplicação na matriz alimentícia com o intuito de evitar a deterioração do produto por bactérias e fungos e reduzir a quantidade de água entre 5 e 6 % (em base seca), para atingir a atividade de água ideal de conservação do produto. Dentre as técnicas de secagem mais comuns utilizadas para este fim destaca-se a secagem por ar quente. Este tipo de secagem permite melhor controle das variáveis de processo e as baixas temperaturas operadas são uma forma de proteção dos compostos bioativos contra processos de degradação (AHMAD-QASEM *et al*., 2013; SINROD *et al*., 2019).

A secagem é um processo de transferência de calor e massa entre uma amostra e o ar de secagem e se fundamenta na remoção de água presente no material por evaporação, geralmente causada por convecção forçada de ar aquecido, favorecendo a desidratação. O processo de desidratação é responsável pela redução total ou parcial da água livre presente no alimento, dificultando a deterioração proveniente de reações bioquímicas, químicas e biológicas, aumentando a vida útil do material desidratado (SILVA *et al*., 2016; LEITE *et al*., 2015).

A atividade de água é um indicador da quantidade de água disponível nos alimentos para participar de reações químicas, bioquímicas e enzimáticas, causando a proliferação de micro-organismos e a deterioração do produto. A atividade de água ideal para um produto desidratado se encontra na faixa compreendida entre 0,2 e 0,4 (Figura 5.1) (BAHAMMOU, 2020).

Figura 5.1 – Atividade de água e reações de deterioração em alimentos



Fonte: adaptado de Labuza (1975).

A modelagem matemática e a construção de curvas de secagem são parâmetros de controle do processo e são utilizados para obtenção de maior qualidade do produto. Estes podem ser usados para o estudo de variáveis de secagem, avaliação da cinética de secagem e otimização de condições e parâmetros do processo (FERNANDO; AMARASINGHE, 2016).

Este estudo teve como objetivos principais investigar a cinética de secagem de quatro variedades de bagaço de oliva em três temperaturas de secagem (40, 60 e 80 ºC), determinar a difusividade efetiva e energia de ativação do processo, avaliar a temperatura de secagem mais indicada ao processo, construir as isotermas de dessorção e estimar a atividade de água ideal para conservação do co-produto.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Obtenção da matéria-prima

Os bagaços de oliva (Arbequina – AR, Koroneiki – KO, Barnea – BA e Grappolo – GR) foram oriundos da extração de azeite extravirgem por processamento a frio na Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Campus JK, em Diamantina, Minas Gerais, Brasil (18° 12′ 3″ S, 43° 34′ 31″ W). O projeto está cadastrado sob número AA4D812 no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen) do Ministério do Meio Ambiente da República Federativa do Brasil.

5.2.2 Umidade

A análise de umidade do bagaço foi determinada por método de secagem em estufa com circulação de ar TE-394/1 (Tecnal, Piracicaba, Brasil) à 105 ºC, até peso constante, de acordo com o método nº 920.151 da *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 2019). A determinação foi realizada em triplicata e os resultados expressos em porcentagem.

5.2.3 Extrato etéreo

Os teores de extrato etéreo (método nº 948.22) foram quantificados por meio de metodologia da AOAC (2019). A determinação foi feita em triplicata e os resultados expressos em porcentagem.

5.2.4 Secagem do bagaço

Os ensaios de secagem foram realizados utilizando-se a estufa com circulação e renovação de ar TE-394/1 (Tecnal, Piracicaba, Brasil), com velocidade de circulação de ar constante igual a 1 $m.s^{-1}$ e temperaturas definidas por delineamento inteiramente casualizado, sendo iguais a 40, 60 e 80 ºC. As amostras (massa de 70 g e espessura de 1 cm) foram dispostas em formas retangulares de alumínio com dimensão a 200 mm de comprimento e 60 mm de largura, resultando em área superficial de 0,012 m^2. Para a realização das pesagens foi utilizada a balança semi-analítica BL-3200AS (Lab House, Belo Horizonte, Brasil). A temperatura média do ar ambiente variou de 19 a 21 ºC e a umidade relativa de 70 % durante o período de secagem. As amostras foram retiradas da estufa para verificação da massa, em intervalos de 5 em 5 minutos durante a primeira hora e de 15 em 15 minutos durante as duas horas subsequentes, totalizando 3 horas de secagem. As secagens foram realizadas em três repetições.

5.2.5 Cinética de secagem

Os dados experimentais obtidos no processo de secagem foram aplicados à segunda lei de difusão de Fick (Equação 5.1), a qual descreve o fenômeno de desidratação que ocorre no período decrescente da secagem quando a água é transportada da superfície do material por difusão.

$$RU = \frac{X - X_e}{X_o - X_e} = \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[\frac{-(2n+1)^2\pi^2 Dt}{4L^2}\right] \quad (5.1)$$

onde: RU é a razão de umidade (adimensional), X_o é o teor de umidade inicial (g água.g^{-1} matéria seca), X é o teor de umidade em um determinado tempo *t* (g água.g^{-1} matéria seca), X_e é a umidade de equilíbrio (g água.g^{-1} matéria seca), L a espessura da camada de bagaço de oliva (m) e D o coeficiente de difusividade efetiva (m².s^{-1}).

A Equação 5.1 pode ser simplificada ao primeiro termo da série quando o período de secagem é elevado. Dessa forma, é escrita em termos de logarítimo natural (Equação 5.2):

$$\ln RU = \ln\frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi Dt}{4L^2} \quad (5.2)$$

onde: D é o coeficiente de difusividade efetiva (m².s^{-1}) e L a espessura da camada de bagaço de oliva (m).

A Equação 5.2 se encontra em formato linear, e o gráfico ln RU por tempo de secagem apresenta a inclinação de acordo com seu coeficiente angular (Equação 5.3):

$$\text{coeficiente angular} = \frac{-\pi^2 D}{4L^2} \quad (5.3)$$

onde: D é o coeficiente de difusividade efetiva (m².s^{-1}) e L a espessura da camada de bagaço de oliva (m).

A dependência da temperatura pela difusividade efetiva pode ser representada pela equação de Arrhenius (Equação 5.4). Os parâmetros cinéticos E_a (Energia de ativação – kJ.mol^{-1}) e D_o (constante de Arrhenius – m².s^{-1}) podem ser estimados por meio da inclinação e interseção de um gráfico lnD por T^{-1}.

$$D = D_o \exp\frac{E_a}{R}\frac{1}{T} \quad (5.4)$$

onde: E_a é a energia de ativação (kJ.mol^{-1}), D_o é a constante de Arrhenius (m².s^{-1}) e T a temperatura absoluta (K) (MONTERO *et al.*, 2011).

5.2.6 Modelagem matemática das curvas de secagem

As curvas de secagem foram ajustadas a oito modelos matemáticos frequentemente utilizados para modelagem de secagem de produtos agrícolas (Equações 5.5 a 5.12), de acordo com a Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Equações utilizadas em modelagem de secagem do bagaço de oliva

Modelo	Equação *	
Page (PAGE, 1949)	$RU=\exp(-kT^n)$	(5.5)
Midilli (MIDILLI; KUCUK; YAPAR, 2002)	$RU=a\exp(-kT^n)+bT$	(5.6)
Henderson e Pabis (HENDERSON; PABIS, 1961)	$RU=a\exp(-kT)$	(5.7)
Thompson (THOMPSON *et al*., 1968)	$RU=\exp((-a-(a^2+4bT)^{0,5})/2b)$	(5.8)
Newton (LEWIS, 1921)	$RU=\exp(-kT)$	(5.9)
Aproximação da difusão (YALDIZ; ERTEKIN; UZUN, 2001)	$RU=a\exp(-kT)+((1-a)\exp(-kbT)$	(5.10)
Wang e Singh (WANG; SINGH, 1978)	$RU=1+aT+bT^2$	(5.11)
Exponencial de 2 termos (SHARAF-ELDEEN; BLAISDELL; HAMDY, 1980)	$RU=a\exp(-kT)+((1-a)\exp(-kaT)$	(5.12)

* RU: razão de umidade (adimensional); T: tempo; k, n, a, b: constantes dos modelos.

5.2.7 Velocidade média de secagem

A velocidade média de secagem é determinada pela Equação 5.13, onde R representa a velocidade de secagem (kg/h.m²), W_s (kg) a massa de sólido seco, A (m²) a área de transferência de troca térmica e dX/dθ (kg de sólido seco) a variação da umidade em função do tempo (FOUST, 1982).

$$R = \frac{-Ws}{A}\frac{dX}{d\theta} \tag{5.13}$$

5.2.8 Taxa de secagem

As curvas de secagem são utilizadas para entender o comportamento, os estágios e a eficiência do processo de secagem. Podem ser calculadas pela variação do conteúdo de umidade com relação ao tempo, como mostra a Equação 5.14.

$$TS = \frac{-M_{t+\Delta t}-M_t}{\Delta t} \tag{5.14}$$

onde: TS é a taxa de secagem (kg água/kg sólido seco.s), t é o tempo de secagem (segundos), $M_{t+\Delta t}$ é o teor de umidade no tempo t+Δt (kg água/kg sólido seco) e M_t é o teor de umidade no tempo t (FOUST, 1982).

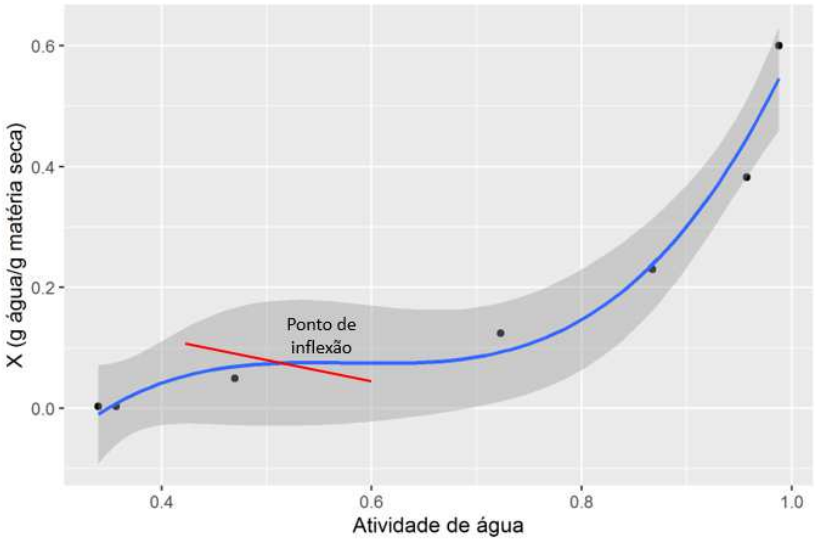
5.2.9 Atividade de água

A determinação da atividade de água foi feita por medida direta, com três repetições, em equipamento higrômetro Aqualab 4TE Duo (Decagon, Pullman, Estados Unidos). As medições foram realizadas para a temperatura de secagem escolhida como a mais indicada ao processo (80 ºC) nos seguintes intervalos de secagem: 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos.

5.2.10 Atividade de água ideal para conservação

A determinação do ponto ótimo de atividade de água para o armazenamento dos bagaços de oliva pode ser calculada por meio de um ajuste dos dados experimentais de atividade de água e conteúdo de umidade (Figura 5.2) a um polinômio de grau igual a 3 (BAHAMMOU *et al*., 2020).

Figura 5.2 – Isoterma de dessorção e atividade de água ideal para conservação de produtos



Fonte: elaboração própria (2020).

5.2.11 Modelagem matemática das isotermas de dessorção

Três modelos matemáticos (Equações 5.15, 5.16 e 5.17) foram utilizados para descrever os dados experimentais quanto às isotermas de dessorção (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 - Equações utilizadas em modelagem de isotermas

Modelo	Equação *	
BET (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938)	$RU=\frac{X_m C a_w}{(1-a_w)(1-a_w+Ca_w)}$	(5.15)
GAB (ANDERSON, 1946)	$RU=\frac{X_m C a_w K}{(1-Ka_w)(1-Ka_w+CKa_w)}$	(5.16)
Oswin (OSWIN, 1946)	$RU=A\left(\frac{a_w}{1-a_w}\right)^B$	(5.17)

*RU: razão de umidade (adimensional). X_m, C, K, A e B: parâmetros dos modelos.

5.2.12 Análise estatística

A análise de variância (ANOVA) e o teste de média Scott-Knott foi utilizado para comparar os dados experimentais e determinar a existência de significância entre as diferentes médias ($p<0,05$). Os modelos matemáticos foram ajustados por regressão não linear pelo método Quasi-Newton e critério de convergência igual a 0,0001 pelo software Statistica (versão

7, Statsoft, USA). O melhor modelo foi selecionado considerando a magnitude do desvio padrão (SD) (Equação 5.18) e o coeficiente de determinação (R^2) (Equação 5.19).

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (Y-\overline{Y})^2}{GLR}} \tag{5.18}$$

onde: Y é o valor observado experimentalmente, $\overline{Y}$ o valor estipulado pelo modelo matemático e GLR os graus de liberdade do modelo.

$$R^2 = 1-\frac{\sum_{i=1}^{N} (Y_{pre.i}-Y_{exp.i})^2}{\sum_{i=1}^{N} (\overline{Y}_{pre.i}-Y_{exp.i})^2} \tag{5.19}$$

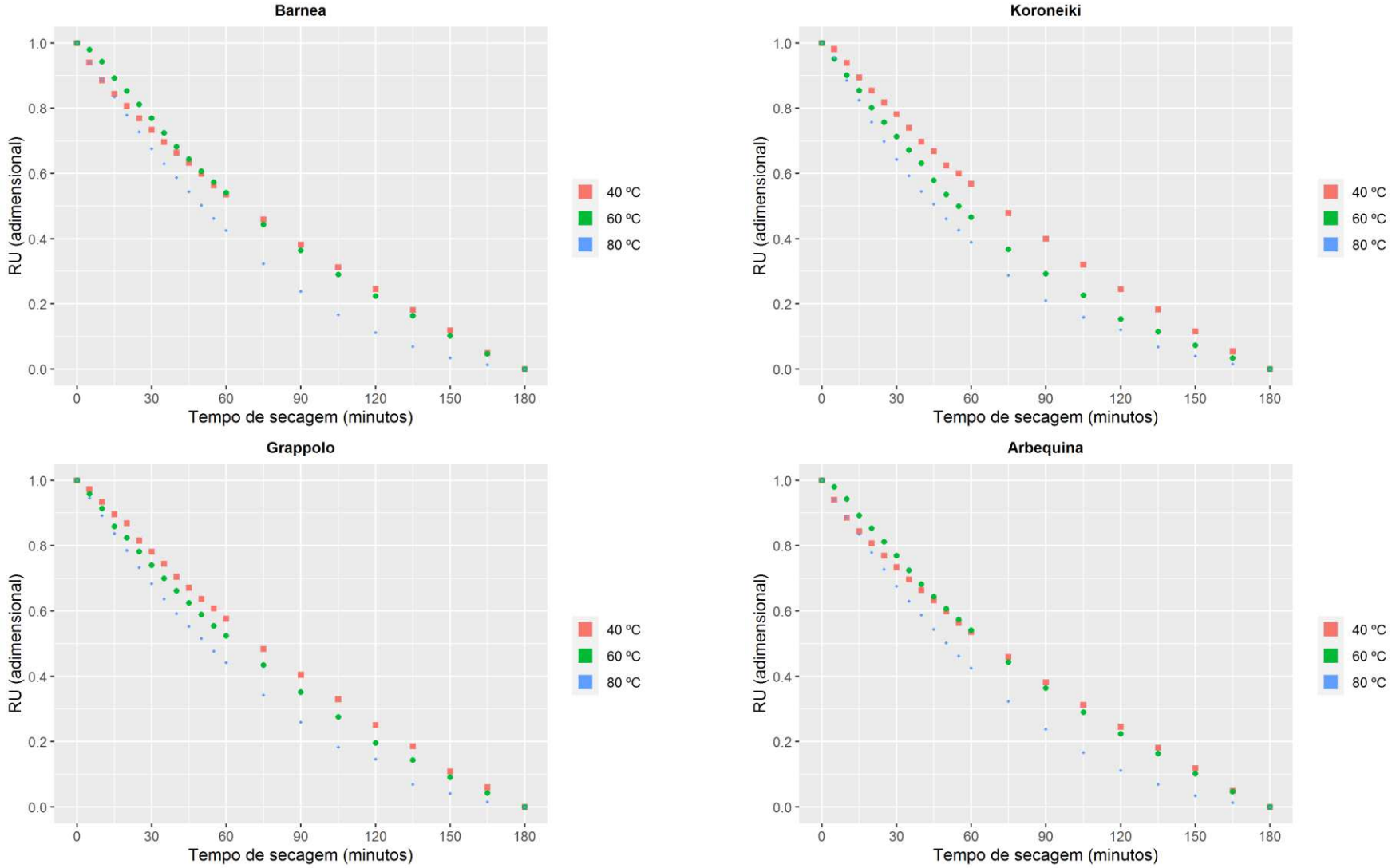
onde: $Y_{exp.i}$ são os valores observados experimentalmente, $Y_{pre.i}$ os valores estipulados pelo modelo e N o número de observações.

5.3 RESULTADOS

5.3.1 Cinética de secagem

As mudanças nos valores experimentais da razão de umidade em função do tempo de secagem para as quatro amostras de bagaço de oliva nas três temperaturas utilizadas (40, 60 e 80 ºC) foram plotadas e estão dispostas na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Razão de umidade (RU) em função do tempo de secagem para as variedades de bagaço de oliva



Fonte: elaboração própria (2020).

Como visto na Figura 5.3, o teor de umidade diminui continuamente em função do tempo de secagem e o período total de secagem reduz com o aumento da temperatura. Efeitos similares do efeito da temperatura na cinética de secagem foram relatados por Mphahlele, Pathare e Opara (2019) (secagem de casca de romã), Goula *et al*. (2015) (secagem de resíduo sólido de oliva), Prithani e Dash (2020) (secagem de kiwi), Goula, Thymiatis e Kaderides (2016) (bagaço de uva).

A Figura 5.4 apresenta a taxa de secagem em função da razão de umidade presente nas amostras. Esses diagramas demonstram os períodos presentes durante o processo de secagem. Um perfil típico de cinética de secagem pode apresentar três períodos característicos (FOUST, 1982): período em regime não permanente, período a taxa constante e período a taxa decrescente. Para as amostras analisadas foi possível identificar um período inicial de secagem com regime não-permanente e um período a taxa decrescente.

O período em regime não-permanente é típico de materiais a temperatura ambiente que são submetidos a corrente de ar quente. Existe um período de equalização da temperatura, em que já ocorre perda de umidade (FOUST, 1982).

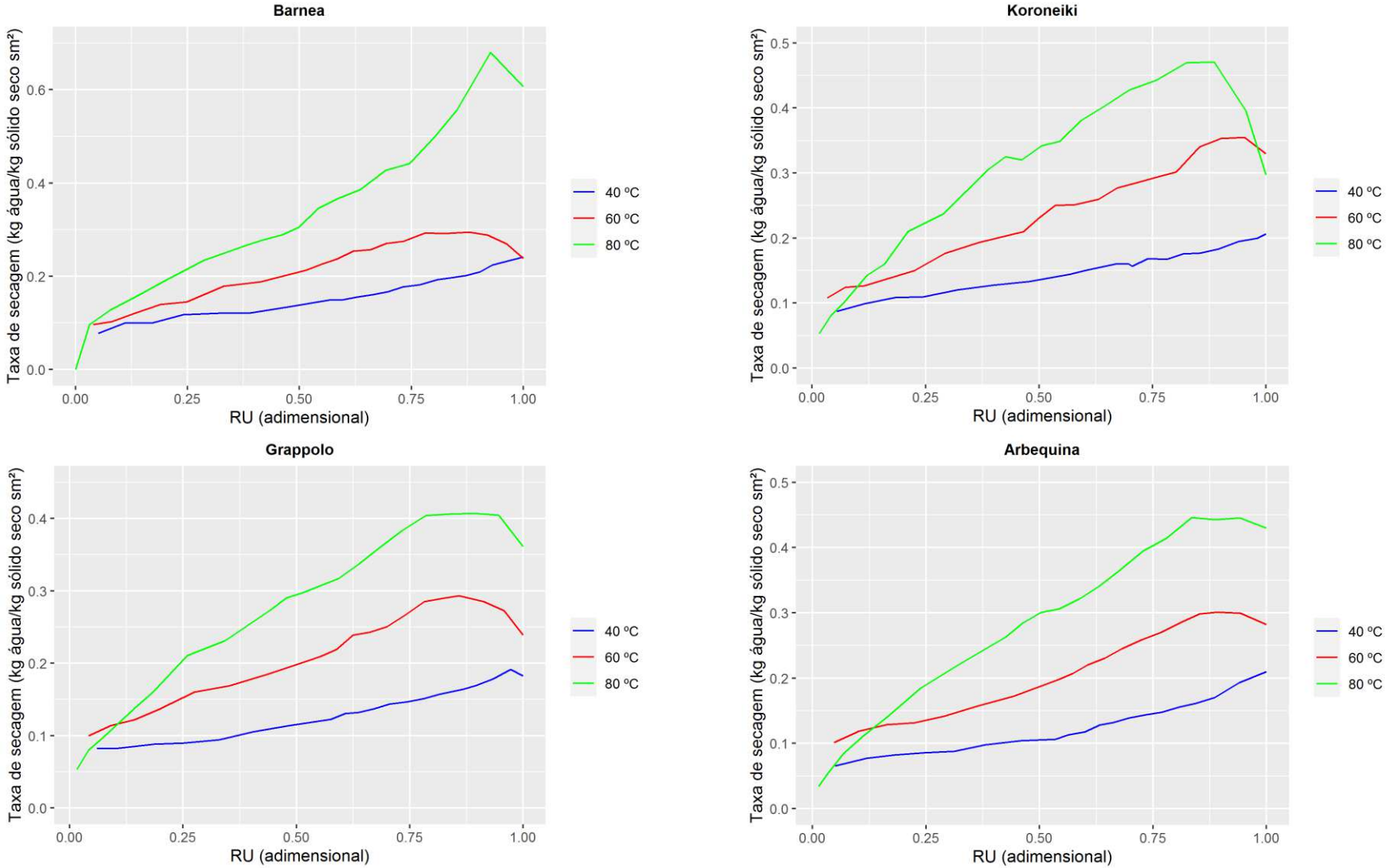
O período de secagem à taxa constante foi curto ou imperceptível para todas as variedades e nas três temperaturas de secagem utilizadas. Este fenômeno é caracterizado pela grande evaporação de água livre e a transferência de calor e massa se compensam. O valor da umidade que aponta o fim deste período é chamado de umidade crítica (GOMÉZ-DE LA CRUZ *et al*., 2015). A inexistência do período à taxa crescente é comum em produtos biológicos, pois as condições operacionais de secagem podem fazer com que a taxa de evaporação da superfície do material ao ambiente seja superior a de transferência da umidade do interior do produto à superfície (PARK *et al*., 2014).

Celma, Rojas e Lopez-Rodríguez (2008), em estudo sobre secagem de bagaço de oliva, cujas temperaturas de secagem variaram de 50 a 150 ºC e a espessura da amostra foi igual a 0,70 cm, não encontraram período de secagem à taxa constante. Ahmad-Qasem *et al*. (2013) também não identificaram a mesma fase de secagem para o bagaço de oliva, as condições de temperatura foram de 50 a 150 ºC e a espessura da camada foi de 4 mm. Entretanto, Meziani (2011) utilizou condições de temperatura para o bagaço similares (50 a 80 ºC) e espessura de camada iguais a 41, 52 e 63 mm e identificou a presença de secagem à taxa constante. Provavelmente as diferenças de resultados são influenciadas pela espessura de amostra a ser submetida à secagem.

O período de secagem à taxa decrescente é caracterizado pela existência de descontinuidades em que a taxa de secagem eventualmente chega ao zero e recomeça com uma

taxa distinta a anterior. Esse comportamento é típico do fenômeno de endurecimento que se comporta como uma barreira contra a migração de umidade durante períodos extensos de secagem. Em vários tipos de frutas, os açúcares com baixo ponto de fusão e os materiais fibrosos seguem esta norma. Quando o valor da umidade removida do interior do produto é menor que a taxa de evaporação na superfície, a camada superior se torna consideravelmente seca. Dessa forma, a casca forma uma crosta impermeável que retém a umidade no interior, diminuindo a taxa de secagem e a umidade permanece constante. A difusão interna da água líquida e o efeito capilar são os fatores que influenciam diretamente na remoção de água nesta fase (FOUST, 1982; JUMAH *et al*., 2004; GOULA *et al*., 2015). Para todas as amostras, esse período iniciou-se com razões de umidade superiores a 0,75. Os períodos a taxa decrescente indicam que a umidade está menos livre na superfície da amostra. Logo, o efeito de difusão da umidade do interior da amostra até a superfície controla a velocidade de secagem.

Figura 5.4 - Curvas da taxa de secagem em função da razão de umidade (RU) nas temperaturas de secagem do ar de 40, 60 e 80 ºC



Fonte: elaboração própria (2020).

Os cálculos realizados para a determinar a velocidade média de secagem durante o período decrescente estão apresentadas na Tabela 5.3. Como esperado, maiores temperaturas do ar de secagem estão relacionadas com maiores velocidades de secagem. Com o aumento da temperatura, foi possível duplicar a taxa de secagem.

Tabela 5.3 - Velocidades de secagem média (R) para os três níveis de temperatura

Temperatura (ºC)	Arbequina	Koroneiki	Barnea	Grappolo
40	20,55±1,76[c]	22,81±3,85[c]	25,70±4,40[c]	20,44±2,33[c]
60	33,63±1,70[b]	32,49±0,06[b]	34,27±0,88[b]	33,03±1,28[b]
80	40,31±0,55[a]	39,36±0,34[a]	41,92±0,96[a]	39,36±0,22[a]

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras minúsculas diferentes sobrescritas na coluna indicam diferença significativa entre as temperaturas pelo teste de Scott-Knott ($p<0,05$).

A temperatura influenciou significativamente na diminuição de umidade em todas as variedades de bagaço de oliva ($p<0,05$). A temperatura de secagem igual a 80 ºC foi a que diminuiu com maior intensidade os teores de umidade para todas as amostras, como pode ser observado na Tabela 5.4. O tempo de secagem igual a 180 minutos resultou em valores de umidade iguais a 0,67, 6,24, 0,68 e 4,53 %, em base úmida, para as variedades Arbequina, Koroneiki, Barnea e Grappolo, respectivamente.

Tabela 5.4 – Umidade inicial e final e teor de lipídeos dos bagaços de oliva

Variedade	Arbequina	Koroneiki	Barnea	Grappolo
Umidade inicial (%)	35,34±0,74	41,24±0,10	37,49±0,71	39,39±1,72
Teor de lipídeos (% b.s.)	16,09±0,42	19,49±1,38	11,88±0,58	15,06±1,83
Temperatura (ºC)	Umidade final (% b.u.) ao fim de três horas de secagem			
40	21,34±1,44[a]	24,78±3,87[a]	17,17±1,75[a]	25,24±1,99[a]
60	8,82±2,36[b]	11,79±5,26[b]	3,72±1,31[b]	12,87±1,21[b]
80	0,67±0,51[c]	6,24±0,58[b]	0,68±0,68[c]	4,53±0,60[c]

Resultados expressos como média ± desvio padrão (n=3). b.s.: base seca. b.u.: base úmida. Letras minúsculas diferentes sobrescritas na coluna indicam diferença significativa entre as temperaturas pelo teste de Scott-Knott ($p<0,05$).

A redução da umidade também é influenciada pela quantidade de lipídeos remanescentes no bagaço. Estas macromoléculas apresentam caráter hidrofóbico e alteram a capacidade de sorção e dessorção dos alimentos. Quanto menor o teor de lipídeos, maior é a facilidade com que o produto perca água. A interação hidrofóbica existente entre os componentes lipídicos forma uma barreira que dificulta a migração de água do interior para a superfície do material (IGLESIAS, 2003; DAMODARAN; PARKIN; 2017).

Provavelmente este é o motivo pelo qual os bagaços de oliva das amostras Barnea e Grappolo, que possuem os menores valores de lipídeo residual (11,88 e 15,06 %, respectivamente) (Tabela 5.4), atingiram o valor de umidade de equilíbrio em 150 minutos de secagem para a temperatura igual a 80 ºC (Figura 5.3). Sendo assim, por conta dos menores valores finais de umidade atingidos e maiores velocidades de secagem, a temperatura de 80 ºC foi definida como a temperatura de secagem mais indicada ao processo.

5.3.2 Modelagem matemática

Os parâmetros estatísticos utilizados para comparar os oito modelos matemáticos testados para os dados experimentais de secagem estão dispostos nas Tabelas 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8, e os gráficos ajustados se encontram nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7. Todos os modelos apresentam alto valor de R^2 (> 0,969) e baixo valor de desvio padrão (SD) demonstrando que estes podem ser utilizados para descrever o processo de secagem do bagaço de oliva.

O parâmetro K é a constante de secagem e representa o efeito das condições externas de secagem. Ela está relacionada com a difusividade efetiva da água no processo de secagem em período decrescente, no qual o valor de K tende a aumentar com a elevação da temperatura. Quanto maior é a temperatura do ar de secagem, maior é a difusividade efetiva do processo (SANTOS *et al*., 2017). Para todas as variedades de bagaço de oliva notou-se que o valor da constante de secagem aumentou com o incremento da temperatura de secagem, em todos os modelos estudados (Tabela 5.5).

Pelo fato dos modelos de Page e Midilli possuírem características empíricas, os parâmetros “a” e “b” estão mais relacionados com o ajuste matemático do que o processo físico da secagem. O coeficiente “n” representa a resistência interna do material ao processo (SANTOS *et al*., 2013; SANTOS *et al*., 2017). Para todas as variedades de bagaço, o valor de “n” do modelo de Page tende a diminuir com o aumento da temperatura de secagem, enquanto que no modelo de Midilli, o valor tende a aumentar.

Com relação ao parâmetro “a”, notou-se que não há relação direta com o aumento de temperatura para os modelos de Midilli, Henderson e Pabis, Aproximação da Difusão e Exponencial de 2 termos. No entanto, com o aumento da temperatura de secagem, este parâmetro aumenta no modelo de Wang e Singh e diminui no modelo de Thompson. Avaliando-se o parâmetro “b”, foi verificado um aumento de acordo com maiores temperaturas de secagem no modelo de Thompson. Entretanto, não houve relação direta para os outros modelos estudados.

De um modo geral, para as quatro variedades de bagaço e três temperaturas de secagem, os modelos de Henderson e Pabis, Thompson, Newton e Exponencial de 2 termos tendem a subestimar os dados no início da secagem e superestimar no período final. Os modelos de Page e Aproximação da Difusão se ajustam adequadamente no início e superestimam os dados ao fim do processo.

Os modelos de Wang e Singh e Midilli apresentam os melhores ajustes das curvas de secagem para todas as variedades de bagaço e temperaturas, com valores de R^2 superiores a 0,99 e baixos de desvio padrão (SD). Porém, percebeu-se que as curvas de Wang e Singh tendem a subestimar os dados ao fim do processo de secagem e, por este motivo, apresentam os maiores valores de SD quando comparados ao modelo de Midilli. Sendo assim, por conta do alto coeficiente de correlação e valor de SD próximos a zero, pode-se inferir que o modelo de Midilli descreve satisfatoriamente o fenômeno de secagem do bagaço de oliva.

Uribe *et al*. (2014) também encontraram o modelo de Midilli como o que promove a descrição mais adequada das características de secagem do bagaço de oliva em temperaturas que variaram de 40 a 90 ºC, e acrescentou que este modelo pelo fato de conter quatro parâmetros, possui a melhor aproximação matemática com tendência exponencial.

Tabela 5.5 – Parâmetros e dados estatísticos dos modelos matemáticos para a variedade Barnea

Modelo	Barnea						
	T	K	a	b	n	R^2	SD
Page	40	0,0029	-	-	1,3047	0,9948	0,0292
	60	0,0036	-	-	1,2908	0,9980	0,0193
	80	0,0075	-	-	1,2003	0,9976	0,0207
Midilli	40	0,0054	0,985	-0,002	1,0568	1,000	0,0060
	60	0,0062	1,002	-0,008	1,1122	1,000	0,0040
	80	0,0091	0,984	-0,004	1,1239	0,999	0,0110
Henderson e Pabis	40	0,0117	1,0513	-	-	0,9854	0,0509
	60	0,0133	1,0649	-	-	0,9911	0,0410
	80	0,0176	1,0393	-	-	0,9938	0,0341
Thompson	40	-	1,7695	0,0134	-	0,9695	0,0732
	60	-	1,7021	0,0151	-	0,9762	0,0667
	80	-	1,5830	0,0195	-	0,9794	0,0623
Lewis	40	0,0109	-	-	-	0,9825	0,0563
	60	0,0122	-	-	-	0,9871	0,0501
	80	0,0167	-	-	-	0,9927	0,0383
Aproximação da difusão	40	0,0211	-280,31	0,9974	-	0,9949	0,0293
	60	0,0235	-190,89	0,9962	-	0,9979	0,0198
	80	0,0288	-197,04	0,9969	-	0,9979	0,0195
Wang	40	-	-0,0081	$1,4.10^{-5}$	-	0,9996	0,0082
	60	-	-0,0094	$2,1.10^{-5}$	-	0,9998	0,0055
	80	-	-0,0127	$4,0.10^{-5}$	-	0,9989	0,0142
Exponencial de 2 termos	40	5,3444	0,0020	-	-	0,9823	0,0567
	60	6,0962	0,0020	-	-	0,9868	0,0506
	80	6,3115	0,0026	-	-	0,9925	0,0387

Tabela 5.6 – Parâmetros e dados estatísticos dos modelos matemáticos para a variedade Koroneiki

Modelo	Koroneiki						
	T	K	a	B	n	R^2	SD
Page	40	0,0021	-	-	1,3657	0,9954	0,0290
	60	0,0049	-	-	1,2398	0,9987	0,0154
	80	0,0077	-	-	1,1834	0,9994	0,0109
Midilli	40	0,0053	1,0084	-0,0015	1,0634	0,9989	0,0148
	60	0,0071	0,9981	-0,0005	1,1199	1,0000	0,0043
	80	0,0103	1,0076	-0,0003	1,0972	0,9999	0,0047
Henderson e Pabis	40	0,0117	1,0768	-	-	0,9850	0,0528
	60	0,0143	1,0550	-	-	0,9938	0,0342
	80	0,0171	1,0500	-	-	0,9969	0,0240
Thompson	40	-	1,7600	0,0134	-	0,9692	0,0753
	60	-	1,6701	0,0162	-	0,9799	0,0610
	80	-	1,5904	0,0190	-	0,9850	0,0529
Lewis	40	0,0105	-	-	-	0,9787	0,0632
	60	0,0133	-	-	-	0,9911	0,0417
	80	0,0160	-	-	-	0,9950	0,0315
Aproximação da difusão	40	0,0216	-141,23	0,9943	-	0,9949	0,0306
	60	0,0245	-169,68	0,9961	-	0,9988	0,0306
	80	0,0276	-122,05	0,9952	-	0,9994	0,0109
Wang	40	-	-0,0077	$1,2.10^{-5}$	-	0,9987	0,0154
	60	-	-0,0104	$2,7.10^{-5}$	-	0,9996	0,0090
	80	-	-0,0124	$3,9.10^{-5}$	-	0,9981	0,0195
Exponencial de 2 termos	40	5,6263	0,0019	-	-	0,9784	0,0636
	60	5,3605	0,0025	-	-	0,9908	0,0423
	80	6,9190	0,0023	-	-	0,9949	0,0320

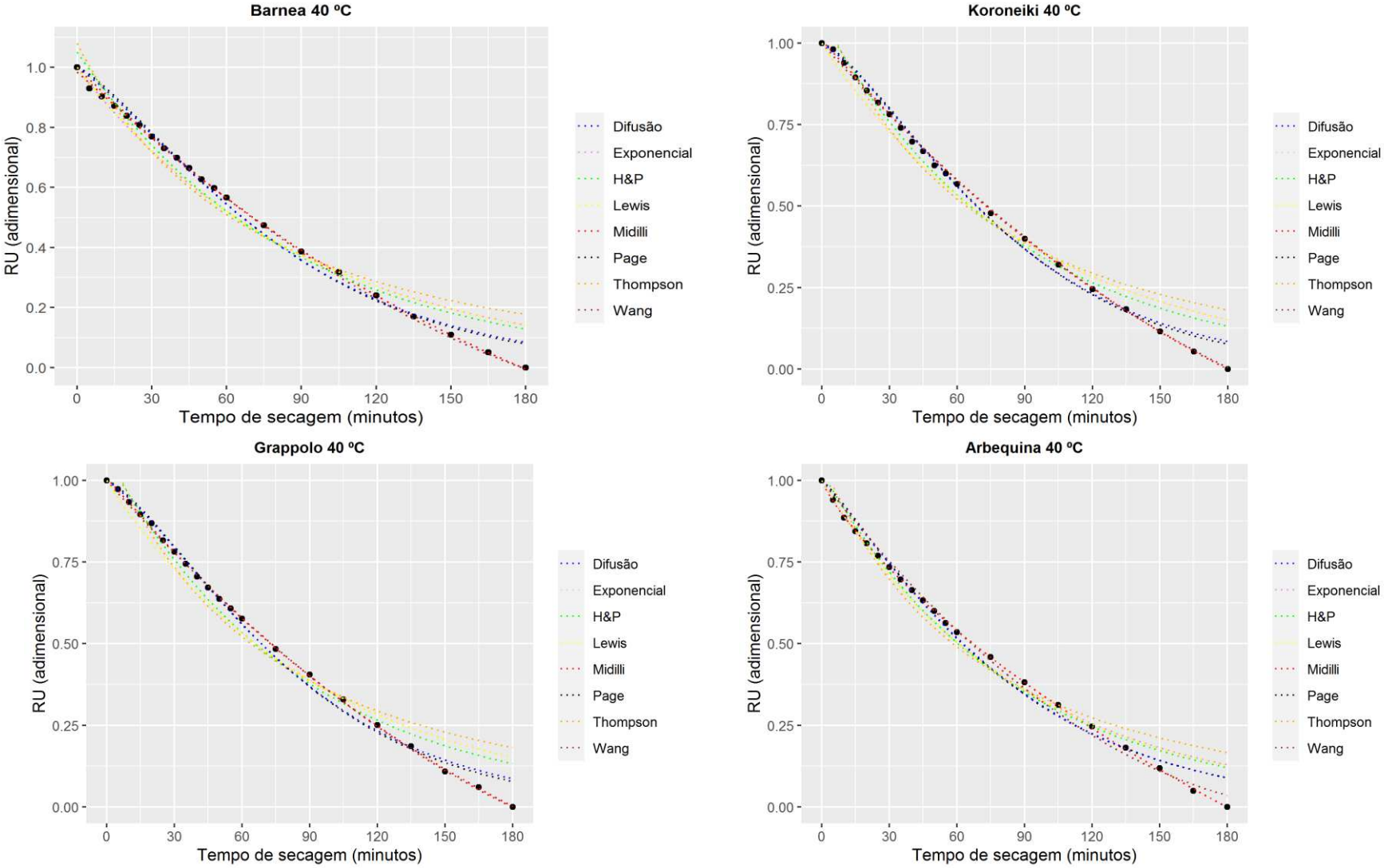
Tabela 5.7 – Parâmetros e dados estatísticos dos modelos matemáticos para a variedade Grappolo

Modelo	Grapollo						
	T	K	a	b	n	R²	SD
Page	40	0,0023	-	-	1,3527	0,9963	0,0259
	60	0,0038	-	-	1,2665	0,9970	0,0231
	80	0,0056	-	-	1,2288	0,9983	0,0175
Midilli	40	0,0055	1,0075	-0,0015	1,0540	0,9999	0,0051
	60	0,0075	1,0004	-0,0010	1,0425	0,9999	0,0034
	80	0,0080	0,9961	-0,0005	1,1112	0,9998	0,0062
Henderson e Pabis	40	0,0116	1,0739	-	-	0,9864	0,0500
	60	0,0128	1,0557	-	-	0,9905	0,0417
	80	0,0154	1,0514	-	-	0,9937	0,0344
Thompson	40	-	1,7621	0,0134	-	0,9709	0,0728
	60	-	1,7210	0,0147	-	0,9760	0,0660
	80	-	1,6383	0,0173	-	0,9796	0,0620
Lewis	40	0,0105	-	-	-	0,9805	0,0601
	60	0,0119	-	-	-	0,9874	0,0487
	80	0,0144	-	-	-	0,9916	0,0410
Aproximação da difusão	40	0,0214	-243,67	0,9968	-	0,9959	0,0274
	60	0,0224	-196,61	0,9965	-	0,9971	0,0229
	80	0,0260	-163,31	0,9960	-	0,9984	0,0170
Wang	40	-	-0,0077	$1,2.10^{-5}$	-	0,9998	0,0068
	60	-	-0,0091	$2,0.10^{-5}$	-	0,9998	0,0058
	80	-	-0,0111	$3,2.10^{-5}$	-	0,9996	0,0093
Exponencial de 2 termos	40	5,5905	0,0019	-	-	0,9802	0,0606
	60	5,5879	0,0021	-	-	0,9872	0,0491
	80	5,9550	0,0024	-	-	0,9913	0,0415

Tabela 5.8 – Parâmetros e dados estatísticos dos modelos matemáticos para a variedade Arbequina

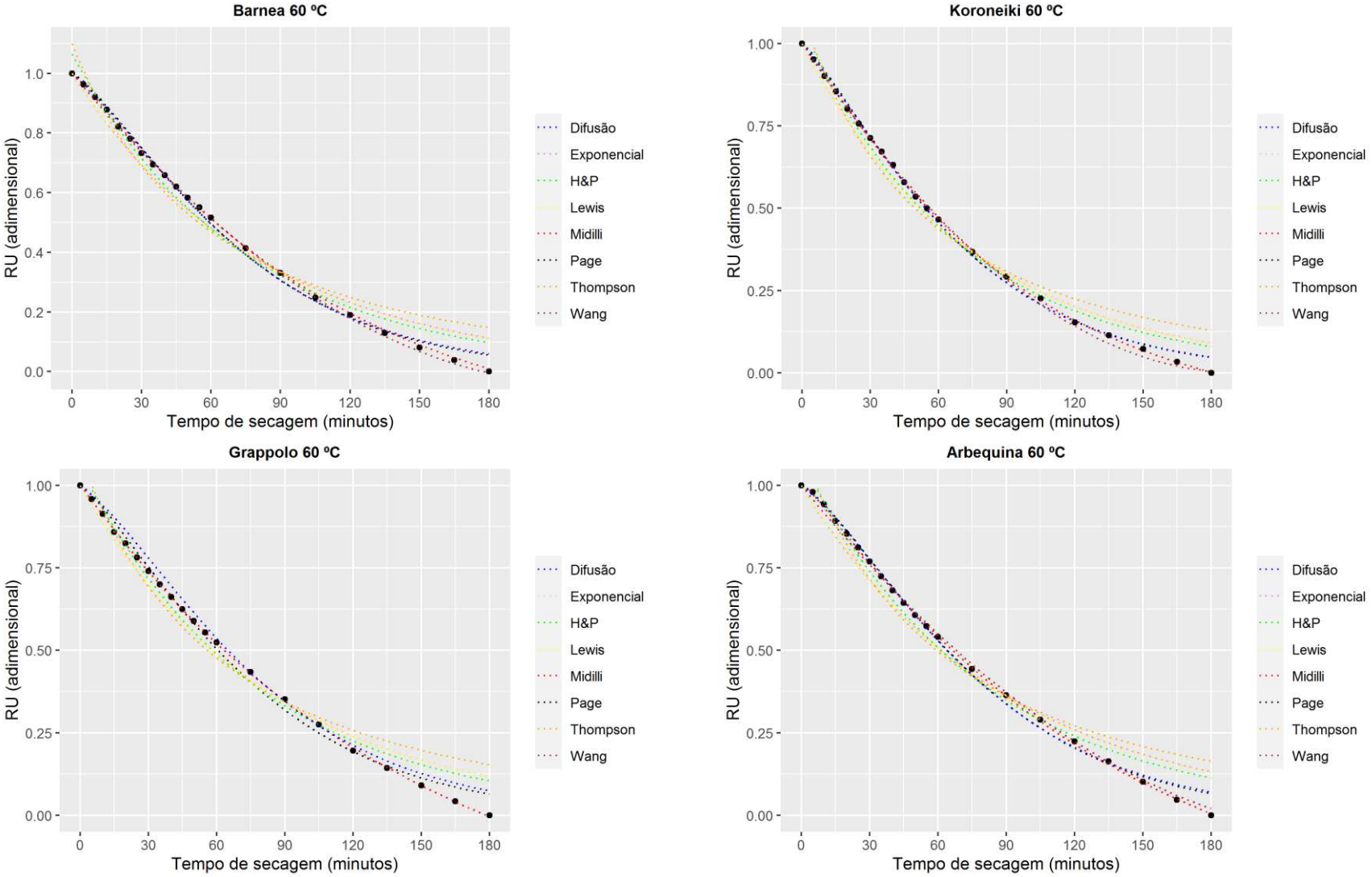
Modelo	Arbequina						
	T	K	a	B	n	R²	SD
Page	40	0,0052	-	-	1,1807	0,9938	0,0316
	60	0,0027	-	-	1,3298	0,9978	0,0205
	80	0,0055	-	-	1,2428	0,9987	0,0154
Midilli	40	0,0015	1,0014	-0,0021	0,8079	0,9999	0,0033
	60	0,0058	1,0130	-0,0009	1,1019	0,9998	0,0058
	80	0,0069	0,9903	-0,0004	1,1625	0,9999	0,0053
Henderson e Pabis	40	0,0119	1,0284	-	-	0,9896	0,0417
	60	0,0125	1,0780	-	-	0,9899	0,0437
	80	0,0160	1,0534	-	-	0,9937	0,0347
Thompson	40	-	1,7643	0,0138	-	0,9766	0,0623
	60	-	1,7257	0,0143	-	0,9750	0,0684
	80	-	1,6220	0,0178	-	0,9791	0,0632
Lewis	40	0,0114	-	-	-	0,9887	0,0440
	60	0,0113	-	-	-	0,9838	0,0556
	80	0,0149	-	-	-	0,9914	0,0416
Aproximação da difusão	40	0,0197	-156,63	0,9963	-	0,9945	0,0300
	60	0,0227	-215,89	0,9964	-	0,9975	0,0218
	80	0,0272	-196,37	0,9966	-	0,9988	0,0148
Wang	40	-	-0,0088	$1,9.10^{-5}$	-	0,9978	0,0185
	60	-	-0,0085	$1,7.10^{-5}$	-	0,9994	0,0107
	80	-	-0,0115	$3,4.10^{-5}$	-	0,9998	0,0063
Exponencial de 2 termos	40	4,2844	0,0027	-	-	0,9885	0,0443
	60	6,0043	0,0019	-	-	0,9835	0,0562
	80	6,7865	0,0022	-	-	0,9913	0,0421

Figura 5.5 - Ajustes matemáticos da secagem dos bagaços de oliva para a temperatura de 40 ºC



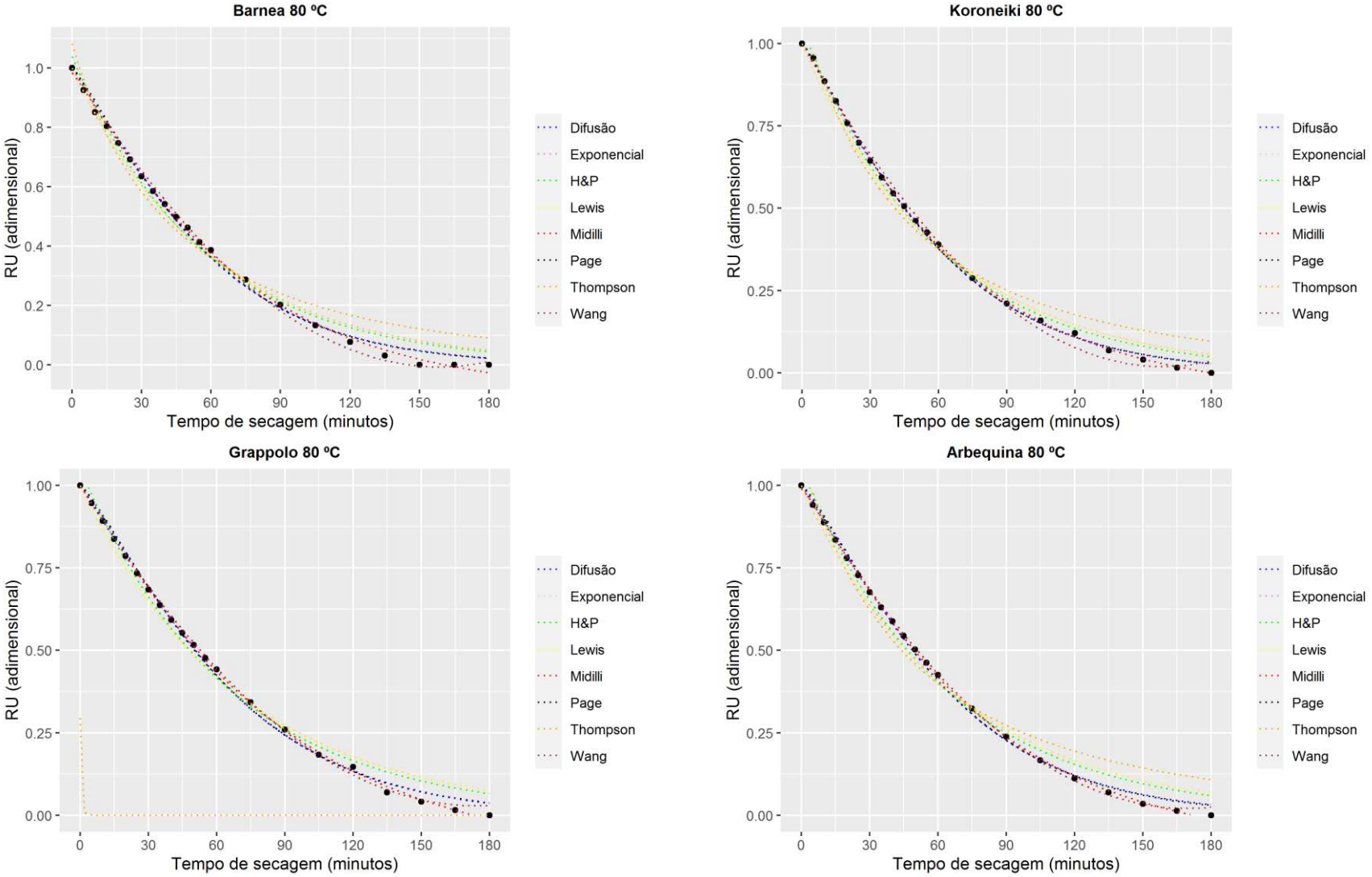
Fonte: elaboração própria (2020).

Figura 5.6 - Ajustes matemáticos da secagem dos bagaços de oliva para a temperatura de 60 ºC



Fonte: elaboração própria (2020).

Figura 5.7 - Ajustes matemáticos da secagem dos bagaços de oliva para a temperatura de 80 ºC



Fonte: elaboração própria (2020).

5.3.3 Coeficiente de difusividade efetiva e energia de ativação

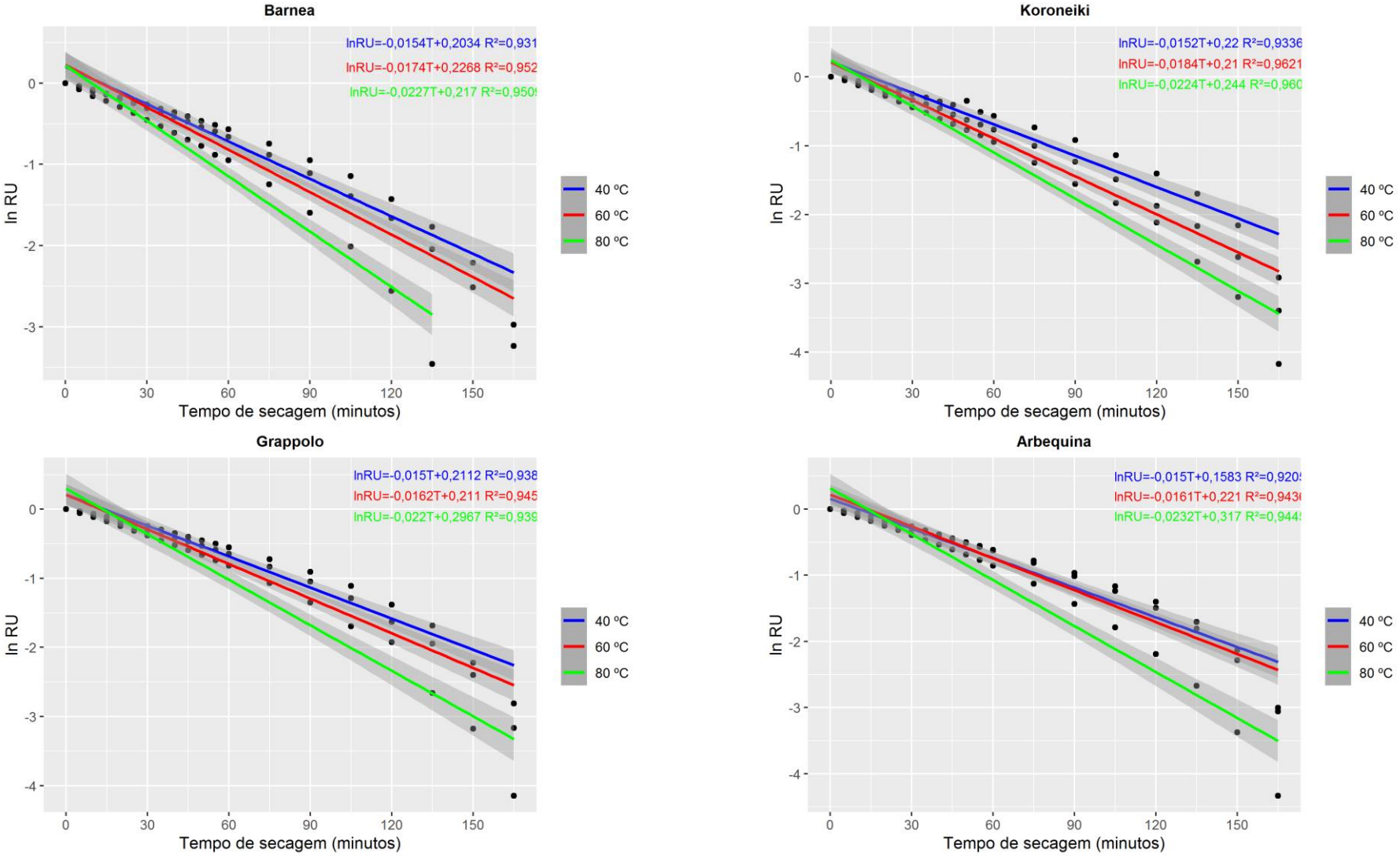
A difusividade efetiva é o transporte de umidade que abrange os mecanismos essenciais de transporte de massa, explicando-o durante o processo de secagem dos resíduos de oliva (GÓMEZ-DE LA CRUZ *et al*., 2015). Os gráficos utilizados para o cálculo dos valores de difusividade encontram-se na Figura 5.8.

Os valores de difusividade efetiva aumentaram com a elevação da temperatura de secagem para todas as variedades de bagaço de oliva (Tabela 5.9). Quanto maior o valor da temperatura do ar de secagem, menor a resistência do material quanto a remoção de água. Os resultados obtidos pela comparação dos valores médios pela ANOVA ($p<0,05$) mostraram a influência significativa da temperatura de secagem para este parâmetro. Cuevas *et al*. (2019) encontraram valores similares de difusividade efetiva para secagem de bagaço de oliva que variaram de $1,87x10^{-8}$ m^2s^{-1} a $16,4x10^{-8}$ m^2s^{-1} para temperatura de secagem igual a 20 ºC; Uribe *et al*. (2014) obtiveram valores entre $1,160x10^{-9}$ m^2s^{-1} e $5,183160x10^{-9}$ m^2s^{-1} para tortas de oliva em temperaturas de 40 ºC a 90 ºC; Meziani (2011) encontrou valores de $6,8087x10^{-8}$ m^2s^{-1} a $21,587x10^{-8}$ m^2s^{-1} em temperaturas que variaram de 50 ºC a 80 ºC, também para o resíduo seco de oliva.

Tabela 5.9 - Coeficientes de difusividade efetiva e energia de ativação para as variedades dos bagaços de oliva

Variedade			Arbequina	Koroneiki	Barnea	Grappolo
Temperatura (ºC)	40	Difusividade efetiva (m^2s^{-1})	$9,128x10^{-9}$	$9,373x10^{-9}$	$9,621x10^{-9}$	$9,128x10^{-9}$
		R^2	0,9436	0,9336	0,9316	0,9386
	60	Difusividade efetiva (m^2s^{-1})	$1,052x10^{-8}$	$1,374x10^{-8}$	$1,228x10^{-8}$	$1,131x10^{-8}$
		R^2	0,9436	0,9621	0,9524	0,9459
	80	Difusividade efetiva (m^2s^{-1})	$2,184x10^{-8}$	$2,036x10^{-8}$	$2,091x10^{-8}$	$1,964x10^{-8}$
		R^2	0,9445	0,9601	0,9509	0,9392
Energia de ativação (kJ/mol)			19,754	17,799	17,683	17,431

Figura 5.8 – Regressão linear para cálculo do coeficiente de difusividade efetiva

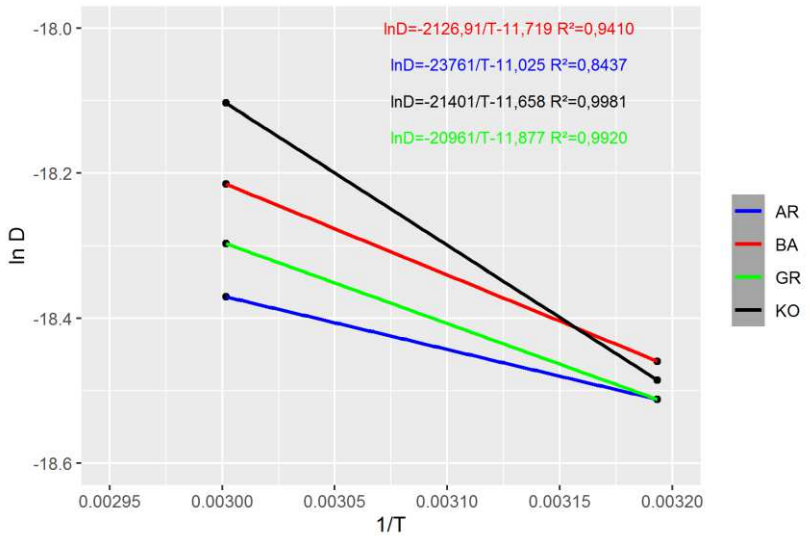


Fonte: elaboração própria (2020).

A energia de ativação é a capacidade das moléculas de água em romper a barreira de energia no decorrer do processo de migração dentro do material. Quanto menor o valor da energia de ativação, maior é o de difusividade efetiva e menor é a energia necessária para transformar a água líquida em vapor no processo de secagem. Geralmente, os valores de energia de ativação (Tabela 5.9) (Figura 5.9) para produtos agrícolas e alimentares se encontram na faixa de 12 a 110 kJ/mol (COSTA *et al.*, 2016; MALEKJANI *et al.*, 2017).

Os valores obtidos neste estudo para as quatro variedades de bagaço de oliva são condizentes com a faixa acima especificada e estão dentro da ordem de grandeza para valores obtidos na literatura. Entre os autores que também estudaram a secagem de bagaço de oliva foram obtidas as seguintes energias de ativação: 34,05 kJ/mol (MEZIANE, 2011), 20,3 kJ/mol (AHMAD-QUASEM *et al.*, 2013), 38,64 kJ/mol (MONTERO *et al.*, 2011) e 26,24 kJ/mol (URIBE *et al.*, 2014).

Figura 5.9 – Regressão linear para o cálculo da energia de ativação



Fonte: elaboração própria (2020). AR: Arbequina; BA: Barnea; GR: Grappolo; KO: Koroneiki.

5.3.4 Atividade de água e isotermas de sorção

A água contida nos alimentos se encontra em diferentes formas de acordo com as interações existentes entre os componentes e as moléculas de água. A atividade de água está intimamente ligada ao conceito de estabilidade dos alimentos e pode ser definida como a pressão de vapor de uma solução ou material (P) com relação a pressão de vapor da água (P_o), à mesma temperatura (ANDRADE; LEMUS; PÉREZ, 2011). Os dados experimentais obtidos

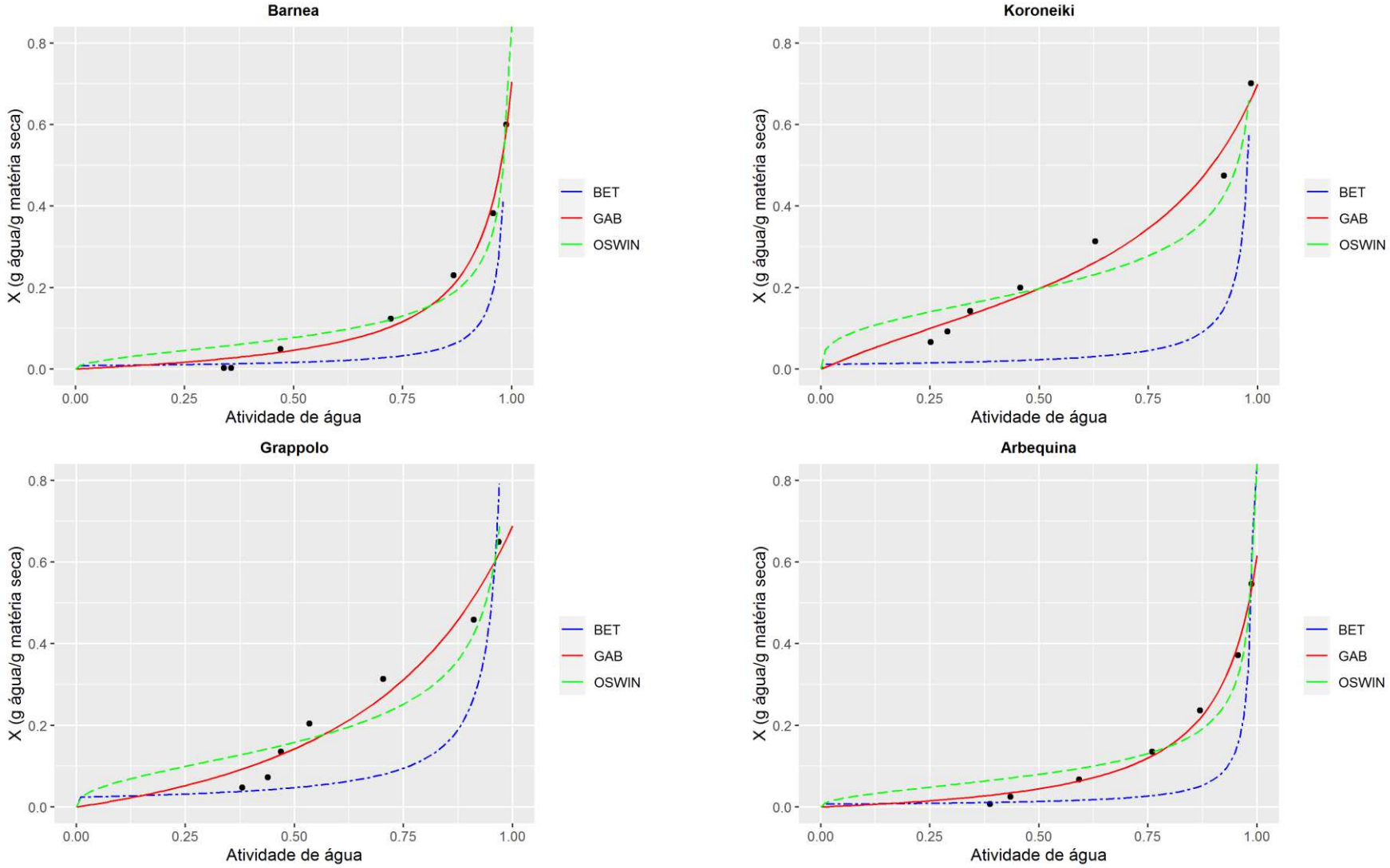
para a atividade de água na temperatura de 80 ºC e para as quatro variedades de bagaço de oliva encontram-se dispostos na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Valores de atividade de água para o bagaço de oliva com temperatura de secagem de 80 ºC

Tempo (min)	Arbequina	Koroneiki	Barnea	Grappolo
0	0,9877±0,0021	0,9854±0,0032	0,9878±0,0033	0,9687±0,0056
30	0,9567±0,0053	0,9227±0,0022	0,9571±0,0063	0,9117±0,0058
60	0,8698±0,0021	0,6286±0,0036	0,8674±0,0046	0,7039±0,0067
90	0,7595±0,0042	0,4565±0,0033	0,7230±0,0053	0,5345±0,0033
120	0,5924±0,0022	0,3418±0,0027	0,4698±0,0052	0,4691±0,0024
150	0,4347±0,0062	0,2903±0,0055	0,3568±0,0036	0,4387±0,0027
180	0,3880±0,0091	0,2511±0,0052	0,3397±0,0065	0,3805±0,0052

A partir dos dados de umidade de equilíbrio obtidos na cinética de secagem e dos valores experimentais de atividade de água, foram realizados três ajustes matemáticos de predição de isotermas: BET, GAB e Oswin. Os resultados dos parâmetros de ajuste obtidos se encontram na Tabela 5.11 e as isotermas na Figura 5.10.

Figura 5.10 - Ajustes matemáticos da secagem dos bagaços de oliva para temperatura de 80 ºC



Fonte: elaboração própria (2020).

Tabela 5.11 – Parâmetros e estatísticas dos modelos de isotermas

Modelos	Parâmetros	Arbequina	Koroneiki	Barnea	Grappolo
BET	X_m	0,0067	0,0115	0,0082	0,0238
	C	709834,20	942369,98	204117,20	1215551,19
	R^2	0,8556	0,7598	0,8359	0,8077
	SD	0,0801	0,1301	0,0911	0,1097
GAB	X_m	0,0573	0,1779	0,0454	0,4445
	C	0,8669	3,5189	1,3396	0,5476
	K	0,9158	0,7660	0,9386	0,6642
	R^2	0,9925	0,9666	0,9902	0,9607
	SD	0,0162	0,0392	0,0206	0,0407
Oswin	A	0,0800	0,1979	0,0775	0,1584
	B	0,4498	0,3094	0,4744	0,4223
	R^2	0,9558	0,9427	0,9694	0,9263
	SD	0,0403	0,0519	0,0378	0,0560

As isotermas de sorção de alimentos descrevem a relação existente entre a atividade de água e o conteúdo de umidade no produto, em condições constantes de temperatura e pressão. Desta forma, são extremamente importantes para predizer a qualidade, estabilidade e período de armazenamento adequado (ANDRADE, LEMUS; PÉREZ, 2011).

As isotermas representadas na Figura 5.10 mostram que existe um aumento da umidade de equilíbrio com a elevação da atividade de água e a tendência do comportamento para isotermas do tipo III, em conformidade com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). As isotermas do tipo III possuem a característica típica de produtos ricos em carboidratos (IUPAC, 1985; MOREIRA *et al*., 2013).

Liébanes, Aragón e Palancar (2008) encontraram comportamento similar em estudo sobre isotermas de sorção do bagaço de oliva. Em temperaturas superiores a 25 ºC o formato das isotermas se aproxima das isotermas de tipo III, em que a formação inicial de monocamada na superfície do sólido é desprezível, e a multicamada é produzida antes que toda a superfície esteja coberta por água. Estes autores também relatam que o bagaço de oliva pode ser classificado como um sólido poroso de baixa superfície específica e baixa higroscopicidade.

Por meio da Figura 5.10 e da Tabela 5.11 observa-se que os modelos de GAB e Oswin apresentaram um melhor ajuste dos dados experimentais quando comparados ao de GAB, para todas as variedades de bagaço de oliva, considerando os valores do coeficiente de correlação (R^2) e desvio padrão (SD). De acordo com Moreira *et al*. (2013) o modelo de BET

tende a se ajustar melhor em uma faixa de atividade de água compreendida entre 0,05 e 0,45, enquanto GAB e Oswin apresentam um intervalo amplo de 0 a 0,9.

5.3.5 Atividade ideal de conservação

As equações polinomiais obtidas para as quatro variedades de bagaço de oliva se encontram na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 – Equações polinomiais de terceira ordem para obtenção da a_w ideal

Variedade	Modelo polinomial	R^2
Arbequina	$X=6,6226a_w^3-11,8a_w^2+7,0897a_w-1,3622$	0,9829
Koroneiki	$X=4,1789a_w^3-7,1006a_w^2+4,2632a_w-0,6409$	0,9773
Barnea	$X=6,882a_w^3-11,889a_w^2+6,8205a_w-1,2245$	0,9709
Grappolo	$X=5,9844a_w^3-11,531a_w^2+7,8864a_w-1,638$	0,9818

Os valores ótimos de atividade de água para conservação dos bagaços de oliva foram iguais a 0,5939, 0,5664, 0,5759 e 0,6476 para as variedades Arbequina, Koroneiki, Barnea e Grappolo, atingidos nos seguintes tempos de secagem: 116 minutos, 68 minutos, 100 minutos e 68 minutos, respectivamente. Estes valores se encontram acima da melhor faixa de atividade de água prevista (0,2 – 0,4) (Figura 5.1), em que ocorrem as menores velocidades de oxidação lipídica e reações enzimáticas, provavelmente pela metodologia realizar um ajuste sigmoidal e os dados experimentais sugerirem que o formato das isotermas tende a ser exponencial. Ainda assim os valores de atividade de água obtidos experimentalmente ao fim de três horas de secagem para a temperatura de 80 ºC (Arbequina: 0,3880, Koroneiki: 0,2511, Barnea: 0,3397 e Grappolo: 0,3805) se encaixam no proposto.

5.4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que os teores de umidade das quatro variedades de bagaços de oliva diminuíram significativamente com o aumento da temperatura de secagem. A velocidade média de secagem também foi influenciada pela temperatura: quanto maior seu valor, mais rápido é o processo de secagem. O teor de lipídeos residual dos bagaços apresentou influência sobre o comportamento de secagem: quanto menor a quantidade, maior é a facilidade com que o material perde umidade.

A temperatura igual a 80 ºC resultou em menores valores de umidade final dos bagaços no mesmo período de secagem e maiores velocidades de secagem, sendo considerada a temperatura de secagem mais indicada ao processo.

As curvas de secagem apresentaram períodos de secagem à velocidade constante curtos ou irrelevantes para todas as variedades de bagaço, comportamento de ocorrência comum na literatura para secagem do coproduto semissólido de oliva. O modelo matemático de Midilli foi aquele que melhor descreveu o comportamento de secagem das quatro variedades de bagaços de oliva.

Os valores de difusividade efetiva são afetados significativamente com a elevação da temperatura de secagem, e quanto menor seu valor, menor é o de energia de ativação. Os valores de energia de ativação se encontram dentro da faixa estipulada para produtos alimentares.

As isotermas de dessorção obtidas para os bagaços foram classificadas como do tipo III, e o co-produto foi classificado como sólido poroso de baixa higroscopicidade. O modelo de GAB foi aquele que melhor descreveu matematicamente o processo de dessorção e os valores finais de atividade de água ao fim do período de secagem se encontram dentro da faixa de estabilidade definida para alimentos.

A variedade Barnea, em temperatura de secagem igual a 80 ºC, reduziu a sua umidade mais rápido que as demais. Possui o menor valor de lipídeo residual e valor atividade de água igual a 0,3387, dentro da faixa de estabilidade para alimentos. Por estes motivos, seria a mais indicada para aplicação tecnológica em alimentos pois estaria menos susceptível aos processos de oxidação lipídica.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri (UFVJM) e ao Instituto de Ciência e Tecnologia (ICT) pelo suporte institucional, ao Departamento de Agronomia da UFVJM por ceder as olivas utilizadas neste estudo e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo suporte financeiro, código de financiamento 001 e pela bolsa de estudos de B. S. Silva.

5.5 REFERÊNCIAS

AHMAD-QASEM. H. *et al*. Influence of air temperature on drying kinetics and antioxidant potential of olive pomace. **Journal of Food Engineering**, v. 199, n. 3, p. 516-524, 2013.

ANDERSON, R. B. Modification on the BET equation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 68, n. 4, p. 686-691, 1946.

ANDRADE, P. R. D.; LEMUS, M. R.; PÉREZ, C. C. E. Models of sorption isotherms for food: uses and limitations. **Vitae, Revista de la Facultad de Química Farmacéutica**, v. 18, n. 3, p. 325-334, 2011.

ANTÓNIA NUNES, M. *et al*. Valorization of olive pomace by a green integrated approach applying sustainable extraction and membrane-assisted concentration. **Science of The Total Environment,** v. 652, p. 40-47, 2019.

AOAC. **Official Methods of Analysis of AOAC International**. Association of Official Analysis Chemists International, 21ª ed., 2019.

BAHAMMOU, Y. *et al*. Water sorption isotherms and drying characteristics of rupturewort (Herniaria hirsute) during a convective solar drying for a better conservation. **Solar energy**, v. 201, p. 916-926, 2020.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CELMA, A. R.; ROJAS, S.; LOPEZ-RODRÍGUEZ, F. Matematical modelling of thin-layer infrared drying of wet olive husk. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, n. 9-10, p. 1810-1818, 2008.

COSTA, C. F. *et al*. Mathematical modeling and determination of thermodynamic properties of jabuticaba peel during the drying proces. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 6, p. 576-580, 2016.

CUEVAS, M. *et al*. Drying kinetics and effective water diffusivities in olive stone and olive-tree pruning. **Renewable Energy,** v. 132, p. 911-920, 2019.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L. **Fennema's Food Chemistry**. 5. ed. Flórida: CRC Press, 2017.

FERNANDO, J. A. K. M.; AMARASINGHE, A. D. U. S. Drying kinetics and mathematical modeling of hot air drying of coconut coir pit. **Springerplus,** v. 5, n. 1, e807, 2016.

FOUST, A. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª ed. Editora LTC, 1982.

GÓMEZ-DE LA CRUZ. *et al*. Review of the drying kinetics of olive mil wastes: biomass recovery. **BioResources**, v. 10, n. 3, p. 6055-6080, 2015.

GOULA, A. M. *et al*. Drying and shrinkage kinetics of solid waste of olive oil processing. **Drying Technology**, v. 33, n. 14, p. 1728-1738, 2015.

GOULA, A. M.; THYMIATIS, K.; KADERIDES, K. Valorization of grape pomace: Drying behavior and ultrasound extraction of phenolics. **Food and Bioproducts Processing**, v. 100, part A, p. 132-144, 2016.

HENDERSON, S. M.; PABIS, S. Grain drying theory. Temperature effect on drying coefficient. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 6, p. 169- 174, 1961.

LABUZA, T. P. Interpretation of sorption data in relation to the state of constituent water. *In*: Duckworth, R. B. (Ed.). **Water relations of foods:** Academic Press, p. 155-172, 1975.

IGLESIAS, H. A. Equilibrium moisture contents of food. In: HELDMAN, D. R. (Ed.). **Encyclopedia of Agricultural, Food and Biological Engineering**: Nova Iorque: Marcil Dekker, 2003.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting Physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

JUMAH, R. *et al*. Drying kinetics of tomato paste. **International Journal of Food Properties**, v. 7, n. 2, p. 253-259, 2004.

LEITE, A. L. M. P. *et al*. Contração volumétrica e cinética de secagem de fatias de banana variedade Terra. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 45, n. 2, p. 155-162, 2015.

LIÉBANES, M. D.; ARAGÓN, J. M.; PALANCAR, M. C. Modeling the moisture sorption isotherms of two-phase solid olive by-product. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 110, n. 5, p. 413-421, 2008.

LEWIS, W. K. The drying of solid materials. **Journal Industrial Engineering**, v.13, n.5, p. 427-33, 1921.

MALEKJANI, N. *et al*. Modelling thin layer drying kinetics, moisture, diffusivity and activation energy of hazelnuts during microwave-convective drying. **International Journal of Food Engineering**, v. 14, n. 2, 2017.

MEDEIROS, R. M. L. *et al*. Destinação e reaproveitamento de subprodutos da extração olivícola. **Scientia Agraria Paranaensis,** v. 15, n. 2, p. 100-108, 2016.

MEZIANI, S. Drying kinetics of olive pomace in a fluidized bed dryer. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 3, p. 1644-1649, 2011.

MIDILLI, A; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying technology**, v. 20, n. 7, p .1503-1513, 2002.

MONTERO, I. *et al*. Thin layer drying kinetics of by-products from olive oil processing. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 12, n. 11, p. 7885-7897, 2011.

MOREIRA, T. B. *et al*. Comportamento das isotermas de adsorção do pó da manga liofilizada. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 17, n. 10, p. 1093-1098, 2013.

MPHAHLELE, R. R.; PATHARE, P. B.; OPARA, U. L. Drying kinetics of pomegranate fruit peel (cv. Wonderful). **Scientific African**, v. 5, e00145, 2019.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life. **Journal of the Society of Chemical Industry**, v. 65, p. 419-421, 1946.

PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers**. Dissertação (Mestrado) - Purdue University, Indiana, USA, 1949.

PARK, K. J. B. *et al*. Secagem: fundamentos e equações. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, n. 1, p. 93-127, 2014.

PRITHANI, R.; DASH, K. K. Mass transfer modelling in ultrasound assisted osmotic dehydration of kiwi fruit. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 64, 102407, 2020.

SANTOS, D. da. C. *et al*. Cinética de secagem de farinha de grãos residuais de urucum. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 223-231, 2013.

SANTOS, F. S. dos. *et al*. Drying kinetics and physical and chemical characterization on White-fleshed "pitaya" peels. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 21, n. 12, p. 872-877, 2017.

SHARAF-ELDEEN, Y. I.; BLAISDELL, J. L.; HAMDY, M. Y. A model for ear corn drying. **Transactions of the ASAE**, v. 23, n. 5, p. 1261-1265, 1980.

SILVA, R. B. *et al*. Estudo da cinética de secagem de polpa de carambola. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 10, n. 2, p. 2069-2080, 2016.

SINROD, A. J. G. *et al*. Phenolics and antioxidant capacity of pitted olive pomace affected by three drying technologies. **Journal of Food Science,** v. 83, n. 3, p. 412-420, 2019.

STATSOFT, Inc. **STATISTICA (data analysis software system)**. Version 7. USA, 2004.

THOMPSON, T. L. *et al*. Mathematical simulation of corn drying: A new model. **Transactions of ASAE**, v. 11, n. 4, p. 582-586, 1968.

URIBE, E. *et al*. Dehydrated olive-waste cake as a source of high value-added bioproduct: drying kinetics, physicochemical properties, and bioactive compounds. **Chilean Journal of Agricultural Research**, v. 74, n. 3, p. 293-301, 2014.

WANG, C Y.; SINGH, R. P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. **Transaction of ASAE**, v. 11, n. 78, p. 668-672, 1978.

YALDIZ, O.; ERTEKIN, C.; UZUN, H. I. Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. **Energy**, v. 26, n. 5, p. 457-465, 2001.

CONCLUSÃO GERAL

Em razão de grande adaptabilidade em diversos ambientes e temperaturas, as oliveiras têm sido cultivadas mundialmente e, consequentemente, tem havido maior extração de azeite. Esse produto, por apresentar vários benefícios a saúde e as características sensoriais e nutricionais diferenciadas tem chamado a atenção dos consumidores, tornando-o mais presente no mercado.

Os resultados deste estudo demonstraram que os azeites de oliva monovarietais extraídos dos cinco cultivares de olivas produzidas no campus da UFVJM, em Diamantina, MG, Arbequina (AR), Ascolana (AS), Koroneiki (KO), Barnea (BA) e Grappolo (GR) foram classificados como do tipo extravirgem e estão em concordância com os parâmetros de identidade e qualidade estabelecidos internacionalmente, apresentando características de composição química que se assemelham aos azeites produzidos ao redor do mundo. A variedade de azeite extravirgem Barnea se destacou entre as demais pelo rendimento, composição e provável estabilidade oxidativa. Estes resultados indicam que as oliveiras se adaptaram bem ao clima da cidade de Diamantina e que é possível investir na olivicultura na região, valorizando a produção local e obtendo azeites de qualidade similar aos comercializados mundialmente

Quanto à secagem dos bagaços de oliva, a temperatura de secagem de 80 ºC foi escolhida como a mais indicada ao processo pelo fato de atingir a umidade de equilíbrio das amostras em menor tempo. Ao fim do período de secagem, todas as amostras de bagaço de oliva atingiram valores de atividade de água dentro da faixa esperada para produtos desidratados. O bagaço da variedade Barnea seria o mais indicado para aplicação tecnológica em alimentos por possuir o menor valor de lipídeo residual e estaria menos susceptível ao processo de oxidação lipídica.