



DETERMINAÇÃO DE HIDROXITIROSOLO EM FARINHA OBTIDA A PARTIR DO BAGAÇO ORIUNDO DA EXTRAÇÃO DO AZEITE

Rodrigues, R. M¹; Santos, L.G.¹, Jacques, A. C², Moura, C. M.²

1-Acadêmico do curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA, Campus Bagé – CEP: 96460-000- Bagé-RS- Brasil, Telefone: 55 (53) 3240-3600 Ramal: 2063 - e-mail: rafaelarodrigues.aluno@unipampa.edu.br; lucas7gsantos@gmail.com

2- Professora, Doutora do curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA, Campus Bagé – CEP: 96460-000- Bagé-RS- Brasil, Telefone: 55 (53) 3240-3600 Ramal: 2063 - e-mail: catarinamoura@unipampa.edu.br; brandressajacques@unipampa.edu.br

RESUMO – A olivicultura no Rio Grande do Sul tem ganhando espaço no mercado, mas em contrapartida, a sua produção gera um subproduto complexo. A utilização de subprodutos de indústrias alimentícias ganhou espaço no desenvolvimento de produtos por agregar valor econômico e nutricional reduzindo impacto ambiental, tornando-se uma alternativa viável para o desenvolvimento de novos produtos que possuem compostos bioativos despertando interesse pelos benefícios que promovem à saúde, porém seu processamento ocasiona perdas destes compostos, devendo ser avaliadas as condições de tratamento para que estas sejam reduzidas e aplicadas com eficiência no produto desenvolvido. O estudo de secagem em diferentes condições proporciona a minimização das alterações que podem ocorrer no alimento, visando a otimização do processo. O estudo, no bagaço de oliveira, avaliou duas metodologias de secagem a fim de obter a farinha do bagaço. A pesquisa verificou que a secagem com fluxo perpendicular ocasionou as menores perdas do composto estudado.

ABSTRACT – Olive growing in Rio Grande do Sul is gaining market share, but in return, its production generates a complex by-product. The use of by-products from the food industries gained space in the development of products by adding economic and nutritional value, reducing environmental impact, becoming a viable alternative for the development of new products that contain bioactive compounds, arousing interest in the benefits that promote health, however their Processing causes losses of these compounds, and treatment conditions must be evaluated so that they are reduced and applied efficiently in the product developed. The study of drying in different conditions provides the minimization of changes that may occur in the food, aiming at the optimization of the process. The study, on olive pomace, evaluated two drying methodologies to obtain the pomace flour. The research found that drying with perpendicular flow caused the lowest losses of the studied compound.

PALAVRAS-CHAVE: hidroxitirosole; resíduo de azeitona; compostos bioativos.

KEYWORDS: hydroxytyrosol; olive residue; bioactive compounds.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de subprodutos de indústrias alimentícias vem ganhando espaço no desenvolvimento de novos produtos por agregar valor econômico, nutricional além de contribuir para a redução de impacto ambiental (Naves *et al.*, 2010). Nesse contexto, ao desenvolver uma farinha de fonte não convencional, a partir do resíduo da indústria de azeite de oliva, utilizou-se o bagaço de azeitona, por ser um subproduto, que pode colaborar por elevar o teor de nutrientes de produtos, pois as vitaminas, os minerais, as fibras e os compostos bioativos principalmente



se localizam em cascas de vegetais, por exemplo como ingredientes em barras de cereais e produtos de panificação (Marques *et al.*, 2010).

Embora haja inúmeras formas de utilização de resíduos, as indústrias prezam sempre pela praticidade e pelo custo de tratamento que as envolvem. Geralmente, processos que envolvem incinerações e compostagem, não apresentam elevada eficiência e podem gerar elevado custo. A partir do entendimento e da concentração de compostos bioativos presentes nos resíduos, se tem o desenvolvimento de alternativas viáveis para o processamento e a elaboração de novos produtos tem sido amplamente estudados (Brito, 2016).

Segundo Suárez *et al.*, (2009), no processo de extração de azeite, o esmagamento das azeitonas provenientes das prensas produz uma destruição do fruto, conduzindo para a mistura de reações que produzem alterações na estrutura molecular da oleuropeína levando à formação de compostos secundários presentes nas células que ficam retidas no bagaço. Na fase de decantação horizontal, os compostos fenólicos presentes são alojados nas fases hidrofílicas, como resultado, somente 2% desses compostos são transferidos para o óleo e azeite, onde a maioria fica concentrado no bagaço e nas águas utilizadas no processo.

Conforme relatado por Araújo (2011), os compostos fenólicos são substâncias aromáticas hidroxiladas, com grande diversidade estrutural, variando de uma simples molécula a polímeros, encontrada o naturalmente em cereais, hortaliças, frutas, chá, ervas, chocolate, café e vinho. Estes compostos são altamente instáveis e rapidamente transformados em diversos produtos oriundos de reações observadas quando as células vegetais são danificadas como durante o processamento. Estes compostos são genericamente classificados em fenóis simples e polifenóis. O fenol engloba os fenóis simples, os ácidos fenólicos, cumarinas, flavonóides, estilbenos, taninos e lignanas.

Em relação à importância tecnológica destes compostos, eles são altamente reativos e ótimos substratos para várias enzimas. Diversas reações enzimáticas e químicas ocorrem durante o armazenamento e processamento de alimentos, alterando assim a qualidade do alimento. Durante processos que envolvem elevadas temperaturas, estes compostos podem ser oxidados, formando quinonas, se combinando com aminoácidos e tornando-os indisponíveis. Os compostos fenólicos podem formar complexos com proteínas, aumentando a turbidez em sucos, cervejas e vinhos. O sabor característico das frutas e algumas bebidas são motivados pela presença desses compostos, sendo que um dos principais deles está associado ao gosto amargo e adstringente (ARAÚJO, 2011). O interesse por esses compostos é tão alto que gera competitividade entre a indústria de alimentos (alimentos funcionais), cosmética e farmacêutica para a industrialização. Estudos envolvendo os subprodutos de azeite, vinhos e maçã tem se mostrado extremamente promissor devido à alta concentração desses compostos e seu baixo custo de exploração (Brito, 2016; Ferreira, 2015).

Os principais compostos fenólicos presentes no resíduo sólido são o hidroxitirosol, oleuropeína, tirosol, ácido caféico, ácido p-coumárico, ácido vanílico, ácido elenólico, catecol e rutina, sendo que a concentração desses compostos pode variar mediante a cultivar e outros. Esses compostos presentes nos resíduos sólidos apresentam uma excelente concentração e disponibilidade para ser reaproveitados em produtos farmacêuticos, nutracêuticos e caracterizar um alimento com propriedade funcional (Alu'datt *et al.*, 2010).

Segundo De Leonardis *et al.*, (2008), o hidroxitirosol é o composto fenólico da azeitona mais estudado e este um dos componentes hidroxiaromáticos dos secoridóides, sendo um orto-difenol alcoólico muito bioativo. O hidroxitirosol possui atividade antioxidante e antimicrobiana, sendo este responsável por benefícios ao sistema cardiovascular. Este composto é raramente encontrado na forma livre, mas é encontrado em azeitonas com elevado grau de maturação e isto decorre pela hidrólise enzimática pelas enzimas beta-glicosidase e esterase da oleuropeína.

No que tange o consumo de alimentos saudáveis, há a procura por alimentos que forneçam composições elevadas de fibras, vitaminas e propriedades funcionais. Para se elevar o consumo desses nutrientes, tem-se aproveitado diversos resíduos que sejam acessíveis economicamente e forneçam valor nutricional elevado com baixo valor agregado, sendo produzidos geralmente em produtos de panificação para substituição parcial ou mesmo total da farinha de trigo (Fasolin *et al.*, 2007). Considerando esse aspecto, a pesquisa de quantificação do composto hidroxitirosol fundamenta-se por sua alta concentração presente no bagaço de azeitona, podendo assim ser utilizada como enriquecimento de produtos para utilização na produção de alimentos do uso diário do consumidor, tais como pães, farinhas e bolachas. A determinação deste composto é de suma importância, pois trata-se de uma molécula termo sensível, ou seja, o estudo de secagem do composto contribui para que esses bioativos não sejam degradados.

Diante do exposto, o estudo objetiva secar o bagaço oriundo da extração do azeite utilizando fluxo paralelo e perpendicular do ar para obter uma farinha, assim como quantificar o hidroxitirosol a partir da melhor condição de secagem.

2.MATERIAL E MÉTODOS

O bagaço de oliveira bruto foi obtido pelo processamento das azeitonas cultivadas na região de Pinheiro Machado – RS, para obtenção do azeite, processadas em fevereiro de 2019. O bagaço de oliveira foi conduzido ao laboratório de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação Aplicados aos Olivais da Região da Campanha situado na Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) - Campus Bagé, onde foram armazenados em sacos plásticos e congeladas em Ultra freezer à -80°C , até o momento da realização das análises.

Para a secagem do bagaço foi utilizado dois secadores de leito fixo, um com escoamento paralelo do ar (Figura 1) e outro com escoamento perpendicular do ar (Figura 2), ambos localizado no laboratório de Engenharia de Alimentos na UNIPAMPA - Campus Bagé. As temperaturas utilizadas na secagem foram de 50 , 60 e 70°C com a velocidade do ar fixa à $1,5$ m/s, em bandeja de $0,016$ m² de área (secador com escoamento paralelo do ar) e $0,014$ m² de área (secador com escoamento perpendicular de ar). Para o processo de secagem foram pesadas 100 gramas de bagaço de oliveira em uma bandeja de área $0,016$ m² para o secador de leito com escoamento paralelo do ar e uma bandeja com área de $0,014$ m² para um secador de leito fixo com escoamento perpendicular do ar e inseridas no túnel de vento que ficou preso por uma haste diretamente ligada a balança analítica. Com o início da secagem, estabilizada a temperatura e a velocidade do ar com auxílio de um anemômetro, foram feitas anotações do peso da amostra a cada 5 minutos até o peso constante da amostra. A farinha foi elaborada a partir do resíduo seco com a metodologia que preservou melhor os compostos bioativos, realizando a moagem da amostra em um moinho analítico para obter a farinha.

Figura 1: Secador de leito fixo com escoamento paralelo do ar.



Fonte: Autores,2019.

Figura 2: Secador de leito fixo com escoamento perpendicular do ar.



Fonte: Autores,2019.

Para a determinação do hidroxitirosol foi utilizada a metodologia descrita por Pacetta (2013), no qual primeiramente realizou-se uma extração e posteriormente injeção um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC-Shimadzu). Para a quantificação foi elaborada uma curva de calibração externa utilizando padrão hidroxitirol com 99% de pureza.

3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo referente a temperatura de secagem e tipo do fluxo de ar apresentaram diferenças em relação aos compostos bioativos. Segundo Uribe et al., (2014), os alimentos que apresentam elevado teor de compostos fenólicos inicialmente, após passar pelo processo de secagem sofrem uma redução destes compostos em comparação com o *in natura*. Ribeiro e Seravalli (2007), relata que alimentos que apresentam elevada quantidade de clorofilas, são degradados por aquecimento perante a desnaturação das proteínas que protegem a clorofila, ocorrendo uma perda do íon central de magnésio e conseqüentemente perda de sua coloração inicial (verde).

Na Tabela 1 estão os resultados da quantificação do hidroxitirosol em relação as duas secagens analisadas, em que secagem 1 corresponde ao secador em fluxo de ar paralelo e a secagem 2, ao secador em fluxo de ar perpendicular.

Tabela 1: Análise de hidroxitirosol nos dois tipos de secagens utilizadas.

Temperatura (°C)	50	60	70
Secagem 1			
Hidroxitirosol (mg.100g ⁻¹ bagaço seco)	103,48±1,22Ab	107,57±1,40Ab	83,06±0,93Ba
Secagem 2			
Hidroxitirosol (mg.100g ⁻¹ bagaço seco)	168,31±1,81Aa	147,93±0,93Aa	82,82±0,62Ba

Fonte: Autor (2019). Médias±Desvio padrão acompanhados de letras maiúsculas diferentes na linha representam diferenças estatísticas para teste de Tukey ao nível de 5% (p<0,05), assim como para as letras minúsculas



diferentes na coluna. Secagem 1: Secador em fluxo de ar paralelo. Secagem 2: Secador em fluxo de ar perpendicular.

O teor inicial de hidroxitirosol antes da etapa de secagem foi de $199,31 \pm 1,8$, com isso, para o secador "1", houve perdas de hidroxitirosol na ordem de 80%, 79% e 84%, respectivamente para as temperaturas de 50, 60 e 70°C. Esse resultado é esperado, pois como o hidroxitirosol é um composto fenólico, a temperatura elevada age desestabilizando a molécula e fazendo com que se perca sua disponibilidade. Em relação ao secador "1", as temperaturas de 50 e 60°C não apresentaram diferenças significativas ao nível de 5% de Tukey.

Para o secador "2", houve perdas para a temperatura de 50, 60 e 70°C na ordem de 47%, 51% e 83,6%, respectivamente. As perdas obtidas pelo secador com leito fixo com escoamento perpendicular do ar foram inferiores as apresentadas pelo secador de leito fixo com escoamento paralelo do ar. Como o secador com fluxo perpendicular do ar apresentava uma maior área de contato de secagem, a taxa de calor transmitida foi muito mais eficiente, reduzindo o tempo para a amostra atingir a umidade de equilíbrio (Mujumdar, 2008). As temperaturas de 50 e 60°C não apresentaram diferenças significativas ao nível de 5% de Tukey, entretanto, a temperatura de 50°C foi a que obteve a maior concentração de hidroxitirosol, portanto essa condição seria a ideal para obter a menor perda desse composto em relação ao bagaço bruto. Não foi encontrado dados relevantes na literatura sobre as concentrações de hidroxitirosol presentes no bagaço de azeitona seco.

Segundo Ribeiro e Seravalli (2007), para retardar a degradação de compostos fenólicos presentes em vegetais é necessário o manuseio a baixas temperaturas, comprovando o resultado obtido. Diferentes resultados podem ocorrer pela diferença de cultivar, propriedades físicas e químicas do produto e natureza dos compostos bioativos. Portanto, é necessária uma combinação entre tempo e temperatura para obter uma maior concentração de compostos bioativos.

Para se desenvolver a farinha, foi escolhida a condição de secagem de 50°C em fluxo perpendicular do ar "2" pois foi o que apresentou menor perda dos compostos bioativos em relação ao bagaço *in natura*. Posteriormente ao processo de secagem, o bagaço seco foi moído para desenvolver a farinha de fonte não convencional e caracterizado com o intuito de observar os valores do composto estudado. O teor de hidroxitirosol presente na farinha de fonte não convencional foi de $158,34 \pm 1,81$ mg/100g, possuindo uma perda de 20% desse composto mediante o processamento para desenvolvimento da farinha. O valor encontrado de hidroxitirosol na farinha de bagaço de azeitona é de suma importância para a tecnologia, pois esse composto apresenta uma elevada atividade antioxidante e está presente em maior quantidade no bagaço de azeitona, no azeite de oliva ele está em pequena concentração, inferior a 2%. Desse modo, com a pesquisa de determinação de hidroxitirosol pode-se utilizar a farinha elaborada a partir do subproduto de azeitona para a realização de produtos com propriedade funcional.

4. CONCLUSÃO

Quando comparadas as secagens com fluxo paralelo e perpendicular do ar, conclui-se que a secagem com fluxo perpendicular ("2") na condição a 50°C foi a que ocasionou as menores perdas do hidroxitirosol, comprovando que temperaturas reduzidas tendem a diminuir as perdas desta classe de compostos, sendo o desenvolvimento de uma farinha a partir deste resíduo, uma alternativa viável para o desenvolvimento de novos produtos com propriedades funcionais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALU'DATT, M. H.; RABABAH, T.; ALHAMAD, M. N.; AL-GHZAWI, A.L.A. Optimisation, characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. **Food Chemistry**, v. 123, n. 1, p. 117–122, 2010.



ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: Teoria e Prática**. 5. ed. Viçosa: [s.n.],2011.

BRITO, R. F. **Valorização Integrada de Resíduos e Subprodutos da Extração do Azeite: Extração e Caracterização de Compostos Bioativos do Bagaço de Azeitona**. [s.l.] Universidade do Algarve, 2016.

DE LEONARDIS, A. ARETINI, Alessandra; ALFANO, Gabriele; MACCIOLA, Vincenzo; RANNAL, Giancarlo. Isolation of a hydroxytyrosol-rich extract from olive leaves (*Olea Europaea* L.) and evaluation of its antioxidant properties and bioactivity. **European Food Research and Technology**, v. 226, n. 4, p. 653–659, 2008.

FASOLIN, L. H.; ALMEIDA, Glalber Cândido de; CASTANHO, Paulo Sérgio; NETTO-OLIVEIRA, Edna Regina. Cookies produced with banana meal: chemical, physical and sensorial evaluation. **Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas**, v. 27, n. 3, p. 524–529, 2007.

FERREIRA, S. **Subprodutos agroindustriais**. **Biotecnologia: Sociedade Portuguesa de Biotecnologia**, v. 6, p. 48, 2015.

LISETE-TORRES, P.; BARREIRO, S.; ALBUQUERQUE, H.; SÁNCHEZ-PAZ, V.; MARTINS, F. P.; DÍAZ, C.B. Distribution of Hydroxytyrosol and Hydroxytyrosol Acetate in Olive Oil Emulsions and Their Antioxidant Efficiency. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 7318–7325, 2012.

MARQUES, A.; CHICAYBAM, G.; ARAUJO, M. T.; MANHÃES, L. R. T.; SABAA-SRUR, A. U. B. Composição centesimal e de minerais de casca e polpa de manga (*Mangifera indica* L.) CV. Tommy Atkins. p. 1206–1210, dez. 2010.

MUJUMDAR, A. S. **Drying Technologies in Food Processing**. 1. ed. Chichester: Blackwell, 2008.

NAVES, L. D. P. CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P.; SANTOS, C. D. Nutrientes e propriedades funcionais em sementes de abóbora (*Cucurbita maxima*) submetidas a diferentes processamentos. **Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas**, v. 30, p. 185–190, 2010.

RIBEIRO, E. P.; SERAVALLI, E. A. G. **Química de alimentos**. 2. ed. São Paulo: Blusher, 2007.

URIBE, E.; LEMUS-MONDACA, R.; VEGA-GALVEZ, A.; ZAMORANO, M. Influence of process temperature on drying kinetics, physicochemical properties and antioxidant capacity of the olive-waste cake. **Food Chemistry**, v. 147, p. 170–176, 2014.