

DESTINAÇÃO E REAPROVEITAMENTO DE SUBPRODUTOS DA EXTRAÇÃO OLIVÍCOLA

Rosalina Marangon Lima Medeiros¹; Fabíola Villa^{2*}; Daniel Fernandes da Silva³; Luciana Resende Cardoso Júlio⁴

SAP 11905 Data envio: 27/04/2015 Data do aceite: 02/07/2015

Sci. Agrar. Parana., Marechal Cândido Rondon, v. 15, n. 2, abr./jun., p. 100-108, 2016

RESUMO - Os resíduos obtidos do processo de extração do azeite de oliva são subprodutos gerados de diferentes formas e composição, de acordo com o equipamento de extração usado, a cultivar de azeitona e maturidade do fruto. Na prensagem tradicional das azeitonas, usando processo contínuo de três fases, os resíduos produzidos compreendem a parte líquida (água de vegetação) + bagaço (resíduo sólido). O bagaço da azeitona ao sofrer nova extração produz o óleo do bagaço, enquanto o resíduo aquoso é usualmente descartado sem controle, causando vários problemas ambientais. Ao se usar um sistema de duas fases para produção do azeite, elimina-se o problema, originando um novo resíduo, conhecido como “alperujo”; bem como água de vegetação. As indústrias da extração olivícola têm procurado investir em alternativas que possibilitem o uso de seus resíduos, como adubo, herbicida, ração animal e óleo residual. Portanto, estudos nessa área são necessários, a fim de se obterem novas alternativas para o reaproveitamento dos resíduos da indústria da extração, contribuindo para a sustentabilidade e redução do impacto ambiental.

Palavras-chave: bagaço, *Olea europaea*, processamento, reaproveitamento.

DESTINATION AND REUSE OF BY PRODUCTS FROM OLIVE OIL EXTRACTION

ABSTRACT - The waste obtained from olive oil extraction process are by products generated in different ways and composition, according to the used extraction equipment, the olive variety and the fruit maturity. In the olives pressing traditional process, using continuous three-phase process, the waste produced comprise the liquid portion (vegetation water) + solid portion (solid waste). The olive solid portion to suffer new extraction produces the oil residue, while the aqueous residue is usually discarded without control, causing various environmental problems. When using a two-phase system for oil production, the problem is eliminated, resulting in a new waste, known as ‘alperujo’ and water vegetation. The industries of olive extraction are trying to invest in alternatives that enable the use of their waste as fertilizer, herbicide, animal feed and residual oil. Therefore, studies in this area are needed in order to generate new alternatives for the reuse of extractive industry waste, contributing to the sustainability and reducing environmental impact.

Key words: bagasse, *Olea europaea*, processing, reutilization.

INTRODUÇÃO

No processamento de azeitonas, tanto para extração do azeite quanto para produção de conservas, obtem-se grande quantidade de subprodutos, sendo resíduos sólidos e líquidos, que devem ser tratados ou reaproveitados para prevenir danos ambientais oriundos de seu mau direcionamento (MORE, 2008).

Além dos resíduos gerados durante o cultivo de oliveiras (podas e colheita), existe um segundo grupo de resíduos resultante da exploração da olivicultura e, de certa forma, mais interessante do ponto de vista econômico e ambiental, o resíduo constituído pela biomassa produzida durante o processo de extração do azeite. O resíduo de extração de azeite (ou bagaço) é composto de polpa e

epicarco dos frutos, partes do caroço triturado e água, podendo apresentar-se altamente variável, em função de diversos fatores, tais como teores de óleo residual e de água, proporção de partes de caroço na massa, dentre outros. A utilização de 1.000 kg de azeitonas produz cerca de 800 kg de resíduo nas regiões europeias tradicionais na produção de azeite, aproveitando-se apenas 20% do total (ALCAIDE et al., 2010).

Os subprodutos deste processamento podem ser utilizados de diferentes formas (Figura 1), como adubo (compostagem), herbicida ou pesticida (CABRERA et al., 2010), ração animal, óleo residual, extração de componentes orgânicos (pectina, antioxidantes e enzimas), e na participação de outros produtos como álcoois,

¹D.Sc., Engenheira Química, EPAMIG/FEMF, Maria da Fé, Minas Gerais, Brasil. E-mail: rosamilm@globocom

²D.Sc., Professora Adjunta, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, UNIOESTE, Rua Pernambuco 1777, Caixa Postal 91, CEP 85960-000, Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil. E-mail: fvilla2003@hotmail.com *Autor para correspondência

³Doutorando em Botânica, Departamento de Biologia, Universidade Federal de Lavras, UFLA, Campus Universitário s/n, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000, Lavras, Minas Gerais, Brasil. E-mail: daniel_afi@yahoo.com.br

⁴Doutoranda em Ciência dos Alimentos, Departamento de Ciência dos Alimentos, UFLA. E-mail: lucianarcadoso@yahoo.com.br

biossurfactantes, biopolímeros, carvão ativado, além de empregado na obtenção de energia (MORE, 2008).

O sistema de extração empregado está intimamente ligado ao subproduto obtido (Figura 1). A exemplo, tem-se o bagaço de duas fases (conhecido como “alperujo”), subproduto resultante da extração do azeite por centrifugação de duas fases, sendo composto pela água

resultante do esmagamento dos frutos + partes sólidas da azeitona + resíduos graxos. Todo produto restante do esmagamento das azeitonas após retirada do azeite. Esse subproduto possui elevado valor térmico e tem sido utilizado como complemento na alimentação animal (VERA et al., 2009).

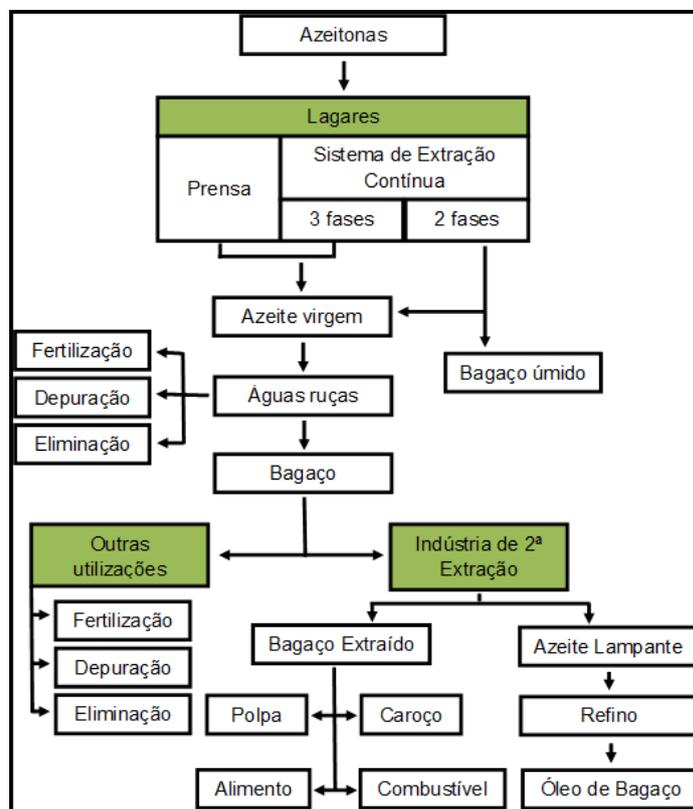


FIGURA 1 - Produtos, subprodutos e resíduos nas indústrias de azeite (Adaptado de Centro d’Iniciatives pour la Production Propre, 2000).

A utilização de tecnologias de tratamento para a recuperação de resíduos da extração de azeitonas, de forma a empregá-los para obtenção de energia, pode representar uma alternativa interessante, tornando a exploração da olivicultura mais sustentável, capaz de reduzir o impacto ambiental e gerar energia para venda ou atender as necessidades de usinas (MORE, 2008).

DESENVOLVIMENTO

Origem e terminologia dos resíduos dos frantoiros

A terminologia empregada para denominar os resíduos produzidos nos frantoiros depende de múltiplos fatores, sendo o principal, o fator geográfico. Na tabela 1 verifica-se um resumo dos principais termos usados para esses resíduos nos países mediterrâneos.

Os principais resíduos produzidos através dos processos de extração do azeite são os resíduos sólidos e líquidos, sendo:

a) Resíduos líquidos: produzidos através do processo de preparação da azeitona destinada à moenda (água da lavagem da azeitona, água da lavagem dos locais de armazenamento, água de vegetação das azeitonas, água

da limpeza do azeite e água gasta durante o processo). Essas constituem em conjunto, o que se chama tipicamente de águas ruças (ROIG et al., 2006).

b) Resíduos sólidos: bagaço convencional, saído dos sistemas de prensas ou dos sistemas em contínuo a três fases; bagaço úmido, isto é, saído do sistema a duas fases e restos vegetais, terras e pedras, retirados através do processo de limpeza das azeitonas.

Cada um desses subprodutos apresenta características e utilidades que exigem gestão apropriada. O bagaço de azeitona é constituído de polpa, caroço e tegumento da azeitona (ROIG et al., 2006). Em média, 100 kg de azeitona produzem cerca de 20 kg de azeite, podendo variar em função de uma série de fatores, dentre eles o sistema de extração, e produzem igualmente os efluentes e subprodutos: 40 kg de bagaço (35% de umidade) + 40 kg de águas residuais, com utilização do sistema tradicional de prensas; 55 kg de bagaço (50% de umidade) + 100 kg de águas residuais, com utilização do sistema contínuo a três fases; 70 kg de bagaço (superior a 60% de umidade) + 10 kg de águas residuais, com utilização do sistema contínuo a duas fases (CIPP, 2000).

TABELA 1. Terminologia empregada em vários países para designar resíduos produzidos nos frantoiros.

	Sistema tradicional e em contínuo a três fases	Sistema contínuo a duas fases
Resíduos sólidos	Orujo (ES)*	Alperujo (ES)
	Pirina (GR/TK)	Orujo de duas fases (ES)
	Husk (RU)	Sansa humida (IT)
	Pomace (IT)	Bagaço de azeitona de duas fases (PT)
	Cake (RU)	
	Sansa (IT)	
Resíduos líquidos	Bagaço de azeitona (PT)	
	Alpechim (ES)	
	Margine (FR)	
	Katsigaros (GR)	
	Jamila (ES)	
	Acqua di vegetazione (IT)	
	Olivemil wastewater (RU)	
	Olive vegetation water (RU)	
	Águas ruças (PT)	

*ES: Espanha; GR: Grécia; TK: Turquia; RU: Reino Unido; IT: Itália; FR: França; PT: Portugal. Adaptado do CIPP (2000).

Extração e aproveitamento do óleo contido no resíduo (ou sansa)

Mesmo após a extração do azeite, independente do sistema escolhido, o bagaço úmido retém um teor significativo de azeite residual. Este é o produto obtido do bagaço de azeitona (*Olea europaea* L.), tratado fisicamente ou com solvente, excluído todo e qualquer óleo obtido por processo de reesterificação ou pela mistura com outros óleos, independentemente de suas proporções (Instrução Normativa, BRASIL, 2012).

Para extração desse óleo residual é necessário a redução da taxa de umidade deste resíduo para 8%, o que implica na implantação de infraestrutura por parte dos frantoiros, aumentando o gasto econômico e energético. Outra característica desfavorável ao processo de secagem do bagaço de azeitona é o aumento da concentração nos teores de açúcares, tornando a massa mais compacta, dificultando assim a circulação do gás de secagem e, caramelizando os açúcares, quando expostos a temperaturas mais elevadas (SILVA, 2009).

Uma alternativa utilizada para driblar as dificuldades na extração do azeite residual é a utilização de solventes químicos, como por exemplo, o hexano e o ciclohexano. Esses, porém, apresentam alto risco aos frantoiros de extração de óleo de bagaço de oliva, pois são considerados altamente inflamáveis (EL PERIÓDICO EXTREMADURA, 2012).

Existe ainda uma tentativa de aprimorar os processos de extração, buscando novas alternativas para o bagaço úmido, resultante direto da primeira extração do azeite de oliva (ALBUQUERQUE et al., 2006). Em países do mediterrâneo tem-se usado uma segunda centrifugação do bagaço, depois de diluído em água (conhecido na

Espanha, como 'repaso'), permitindo recuperar boa quantidade de óleo, apresentando, porém, a desvantagem de gerar uma nova água residual, menos impactante que a água ruça, porém, também com alto potencial de impacto ambiental (CERRETANI et al., 2011).

O óleo de bagaço de oliva resultante dessa segunda centrifugação é denominado óleo de bagaço de oliva bruto e não pode ser destinado diretamente à alimentação humana. Todavia pode ser refinado para enquadramento no grupo óleo de bagaço de oliva refinado, que é o produto proveniente do bagaço do fruto da oliveira mediante técnica de refino que não provoque alteração na estrutura glicéridica inicial. Pode ser utilizado ainda como óleo de bagaço de oliva, constituído pela mistura de óleo de bagaço de oliva refinado com azeite de oliva virgem, azeite de oliva extra virgem ou, ainda, ser destinado a outros fins, que não sejam para alimentação humana (Instrução Normativa, BRASIL, 2012).

Utilização do bagaço de azeitona seco para geração de energia

Resíduos advindos da exploração olivícola podem ser empregados eficazmente na obtenção de energia, mas, para tanto, é necessário que se empregue uma tecnologia adequada para evitar a produção de poluentes e outros problemas (FREITAS, 2007). Tanto a biomassa gerada durante o processo produtivo da azeitona (constituída por madeira e ramos oriundos de podas anuais e resíduos da colheita), quanto biomassa gerada durante a extração do azeite, apresentam características propícias à sua exploração como fonte energética, uma vez que possuem concentração relativa em determinado local, condições de umidade apropriadas (em torno de 12%), baixo teor de

enxofre, inexistência de outros contaminantes e alto poder calorífico, gerando em média de 2.800 a 4.000 Kcal kg⁻¹

(Tabela 2) de material (GONZÁLEZ, 2001).

TABELA 2. Poder calorífico do bagaço de azeitona e caroço.

	Poder calorífico (Kcal kg ⁻¹)
Bagaço oriundo de frantoios de prensas	2.800 - 3.000
Bagaço oriundo de frantoios a três fases	2.500 - 2.800
Bagaço oriundo de frantoios a duas fases	3.500
Caroço	4.000

Adaptado do CIPP (2000).

Diferentes processos podem ser utilizados na exploração desta fonte energética renovável, porém, três processos termo-químicos têm sido mais utilizados atualmente nas regiões de grande produção desse material, sendo: a) gaseificação, b) briquetagem e combustão e c) co-combustão (FREITAS, 2007).

a) Gaseificação: consiste em um processo termoquímico que converte a biomassa em um gás cobustível especial, podendo ser utilizado em sistemas de combustão, como caldeiras, fornos e motores a gás. Infelizmente a gaseificação é um processo com alto custo, associado ao sistema inicial de operação das instalações. Sua tecnologia ainda encontra-se em fase de desenvolvimento, visando superar alguns desafios.

b) Briquetagem: técnica econômica utilizada para vincular ampla gama de materiais em blocos a serem transportados e utilizados como combustível sólido. Diversos materiais têm sido utilizados como biobriquetados, entre eles, resíduos dos frantoios. Na

fabricação de briquetados, a partir de resíduos de olivicultura, alguns aspectos devem ser considerados, como: taxa de ruptura, capacidade de resistência à compressão, resistência à água e materiais emitidos durante a combustão. A utilização de resíduos sólidos de azeitona apresenta baixa resistência a compressão e baixa taxa de ruptura. Contudo, para melhorar a qualidade dos briquetes de azeitona, utiliza-se a adição de resíduos de papel, aumentando a quantidade de material fibroso e, conseqüentemente, a taxa de ruptura. Bagaço de azeitona tem uma resistência à água razoável, em comparação à biomassa de outros produtos. Sua emissão de poluentes pode variar consideravelmente, podendo, em alguns casos, produzir emissões nocivas ao meio ambiente. No entanto, considerando a necessidade de combustíveis alternativos aumentarem num futuro próximo, os briquetes e a queima direta do bagaço de azeitona podem ser uma alternativa viável ao carvão (Figura 2).



FIGURA 2 - Bagaço seco de azeitona destinado ao abastecimento de fornos industriais na Europa (Fonte: <http://www.lerene.it/energia.htm>).

c) Co-combustão: gera energia calorífica a partir da incineração de diversos materiais em mesma câmara de combustão. A associação de combustível originário do resíduo de azeitona, juntamente com carvão, tem sido um método muito rentável, visto as propriedades físicas deste resíduo (Tabela 3) semelhantes às do carvão, proporcionando boa combustão.

Outra forma de aproveitar os resíduos de azeitona na geração de energia é a produção de biogás anaeróbico. O biogás é gerado a partir da fermentação anaeróbica da água residuária do frantoio, podendo ser uma excelente fonte de substituição do gás natural, através da conversão de grande quantidade de biomassa em metano, sendo considerado de custo razoavelmente baixo.

TABELA 3. Características físico-químicas dos subprodutos dos frantoios.

	Material de poda	Bagaço virgem	Bagaço processado	Caroço
Análise direta (% peso)				
Carbono	14,67	7,31	22,13	21,98
Voláteis	72,83	30,65	72,29	76,4
Cinzas	1,55	6,75	4,58	1,62
Umidade	10,95	55,29	12,69	13,12
Análise elementar (% peso)				
Carbono	49,52	47,03	50,54	50,79
Hidrogênio	5,9	5,64	5,86	5,95
Nitrogênio	0,39	0,97	0,97	0,48
Enxofre	<0,05	0,09	0,07	0,04
Oxigênio	44,19	46,27	42,56	42,74
Poder calorífico (Kcal kg ⁻¹ seco)				
Superior	4.600	4.500	4.500	4.800
Inferior	4.300	4.250	4.300	4.500

Fonte: SODEAN S.A. (2002).

Utilização do resíduo do processamento de azeitonas para nutrição animal

O processamento industrial de azeitonas pode gerar grandes quantidades de subprodutos, que podem ser utilizados na nutrição animal. Contudo, o alto teor de água e de azeite residual, em alguns casos, dificulta a utilização desse material para tal finalidade. Outra grande dificuldade para a utilização dos resíduos na formulação de dietas animais, é a grande variação nos componentes do resíduo, afetadas diretamente por inúmeros fatores, como ano de safra, origem geográfica, teor de componentes físicos e grau de contaminação deste composto, em função do contato das azeitonas com o solo no momento da colheita (ALCAIDE et al., 2012).

O emprego de resíduos de azeitona na alimentação animal requer cuidados, pois possui baixo teor de proteína e alto teor de fibras, é rico em ácido oléico e os teores de tanino e digestibilidade são bastante variáveis. Torna-se necessário então, a adição de outros materiais (MARTIN-GARCIA et al., 2003).

Devido às propriedades apresentadas pelo resíduo de extração na fermentação ruminal, cabras são sugeridas como animais melhores adaptados, do ponto de vista digestivo, embora experimentos com vacas e ovelhas, em substituição parcial de fibras tradicionais, como feno e palha de cevada, não tenham interferido na produção leiteira, nem reduziram o ganho de peso em cordeiros de engorda com dietas, em que o concentrado foi parcialmente substituído por resíduos de extração (RUIZ et al., 2004).

Utilização de subprodutos do processamento de azeitonas para compostagem e adubação mineral

Nos países com grande tradição na exploração oleícola, a utilização de bagaço como fonte de energia é o

destino final, comumente empregado a esse tipo de material. Contudo, uma redução da emissão de poluentes gerados pela combustão de resíduos tem sido preocupação constante, levando estes países a buscar novas alternativas no tratamento de resíduos oriundos da extração, menos agressiva ao ambiente (ROSIQUE et al., 2004).

Do ponto de vista agrônomo, a presença de quantidades relativamente elevadas de matéria orgânica e elementos minerais que podem atuar como fertilizante sobre as plantas, faz com que a aplicação dos subprodutos dos frantoios no solo, como fonte de matéria orgânica, seja considerada benéfica (SEMPITERNO; FERNANDES, 2010).

A aplicação direta sobre o solo é considerada uma alternativa mais econômica e sustentável, evitando assim tratamentos dispendiosos, frequentemente pouco eficazes e geralmente com consumos inaceitáveis de energia térmica e elétrica, tornando-o pouco justificável. A aplicação direta no solo tem por base a elevada capacidade de biodegradação do resíduo, aproveitando-o como sistema eficaz de depuração de resíduos vegetais, baseando-se na interação física, química e microbiológica entre os componentes do resíduo e do solo, assegurando um destino final para estes resíduos, garantindo a valorização agrícola de componentes desses produtos (DI GIOVACCHINO, 2005).

Por outro lado, os compostos fenólicos presentes no resíduo de extração, associados ao baixo nível de nitrogênio, tornam o resíduo pouco móvel, deixando-o indisponível para as plantas por determinado período. Para tanto, recomenda-se a compostagem do resíduo, a fim de quebrar os polifenóis, favorecendo a mineralização da matéria orgânica, diminuindo a acidez relativamente alta apresentada pelos subprodutos, deixando-a próxima à neutralidade e potencializando a disponibilidade de

nitrogênio para a planta, além de extinguir elementos fitotóxicos (ALBUQUERQUE et al., 2006).

Outro subproduto da indústria olivícola com potencial para emprego em atividades agrícolas é a água residuária (de vegetação), resultante do processamento das azeitonas e extração do azeite. Esta é composta pela água contida nos frutos + água de lavagem das azeitonas + água utilizada na diluição da pasta de azeitonas + água utilizada no maquinário de extração. O volume de água gerado durante todo o processo apresenta-se bastante elevado, variando de 50% a 120% do peso dos frutos processados, e em função de diversos fatores, principalmente do processo de extração utilizado, duas ou três fases (TACCARI, 2008).

A água de vegetação apresenta em sua composição vários componentes, especialmente compostos orgânicos de origem vegetal (Tabela 4), sendo considerada livre de microrganismos patogênicos e vírus, bem como xenobióticos orgânicos e inorgânicos potencialmente poluentes e/ou tóxicos. Rica em potássio, nitrogênio, fósforo e magnésio, pode fornecer alguns dos nutrientes trazidos pela adubação clássica, sendo essencialmente constituída por matéria orgânica. É considerada excelente substrato no desenvolvimento da microflora, permitindo assim, melhoria das propriedades físico-químicas do solo (CIANCABILLA et al., 2004).

TABELA 4. Principais propriedades das águas residuais produzidas nos frantoiros de extração contínua.

Parâmetros	Água ruça (sistema de três fases)	Água de lavagem (sistema de duas fases)
Produção (kg ⁻¹ azeitona)	1,20	0,20
Umidade (%)	90,0	99,3
pH	5,07	5,9
Matéria orgânica (mg L ⁻¹)	29.260,0	140,0
Matéria inorgânica total (mg L ⁻¹)	271,0	10,0
Gordura (%)	0,45	0,04
Açúcares residuais (%)	2,8	-
Polifenóis (mg L ⁻¹)	10.000	2.500
D.Q.O.	80.000	10.000

Fonte: García-Ortiz e Frias (1995).

Na fertirrigação agrícola, a utilização destas águas residuárias oriundas de frantoiros não é aceita, quando se trata de aplicação direta, sendo aconselhada a aplicação de tratamentos prévios, podendo estes ser de natureza física, química ou biológica, visando conferir ao resíduo características agronômicas adequadas e em conformidade com as leis ambientais vigentes (TACCARI, 2008).

Assim, a água de vegetação pode ser considerada um corretor de solos de origem natural e seu uso agrônomo cumpre o duplo objetivo de permitir a degradação química e biológica do resíduo, impedindo seu acúmulo e enriquecimento da matéria orgânica do solo (CIANCABILLA et al., 2004).

Utilização de bagaço de azeitona para fins alimentícios

Os resíduos da extração do azeite de oliva possuem características físico-químicas que podem variar de acordo com o método de extração do óleo, seu tratamento subsequente e, em menor extensão, a cultivar de azeitona e as condições ambientais. Os principais constituintes dos resíduos da extração do azeite de oliva são açúcares, compostos nitrogenados, ácidos voláteis, polialcoois, pectinas, gorduras e polifenóis (LAFKA et al., 2011).

Galanakis et al. (2010) afirmam que o resíduo obtido do beneficiamento do azeite, oriundo de extração de duas fases, é uma mistura composta de 83-94 g de água, 4-

16 g de compostos orgânicos e 0,4-2,5 g de compostos inorgânicos por 100 g de matéria fresca.

Os principais compostos, do complexo fenólico, no fruto imaturo da oliveira são oleuropeína, verbascosídeo e ligstrosídeo, que durante a maturação dão origem ao hidroxitirosol (HT) e outros fenólicos simples, tais como tirosol (T), álcool homovanilínico (HVAIc), ácido 3,4-dihidroxifenilacético (DHPAC), ácido caféico, ácido p-cumárico, ácido filorético e ácido vanílico (KOUNTOURI et al., 2007).

Durante o processo de extração do azeite extra virgem, o esmagamento das azeitonas produz destruição do fruto e o amassamento conduz à mistura do conteúdo celular. Como consequência, uma cadeia de reações produzem mudanças na estrutura molecular da oleuropeína e ligstrosídeo, levando a formação dos derivados de secoiridóides (oleuropeína e ligstrosídeo agliconas). Na fase de decantação horizontal, os compostos fenólicos são distribuídos nas diferentes fases de acordo com sua afinidade pela água ou óleo, e como resultado quase todos os compostos fenólicos presentes no fruto ficam retidos no resíduo, somente aproximadamente 2% são transferidos para o óleo (SÚAREZ et al., 2009).

Consequentemente, tais resíduos poderiam ser considerados fontes promissoras desses componentes. O hidroxitirosol, 2-(3,4-dihidroxifenil) etanol (HT), é um dos principais e mais interessantes compostos fenólicos presentes na azeitona, o qual é conhecido pelo alto nível de

atividade antioxidante. Esse composto pode ser achado no resíduo na forma livre, de monômeros ou como oleuropeína, acteosídeo ou glucosídeo. Outro fenol encontrado nos resíduos é o 3,4-dihidroxifenilglicol (DHPG) (RODRIGUEZ et al., 2009). Tais compostos têm chamado a atenção por seu efeito na prevenção ou redução do estresse oxidativo, relacionado com a patogênese de várias doenças, incluindo aterosclerose, câncer, diabetes mellitus, e doenças inflamatórias e neurodegenerativas. Além disso, esses compostos previnem a deterioração de alimentos por inibir a oxidação lipídica.

Alúdtatt et al. (2010) citam que os principais compostos fenólicos encontrados no resíduo sólido são hidroxitirosol, oleuropeína, tirosol, ácido caféico, ácido p-coumárico, ácido vanílico, ácido elenólico, catecol e rutina, e que a quantidade e tipo de compostos fenólicos no resíduo sólido, dependem da cultivar e maturidade do fruto, condições climáticas, tempo de armazenamento e técnica de processamento. Tais autores afirmam que o resíduo sólido constitui uma fonte natural e econômica de compostos fenólicos e assim, de atividade antioxidante, podendo ser usada em produtos farmacêuticos, nutracêuticos e alimentos funcionais. Assim, como existe um interesse crescente pelos antioxidantes naturais, já que os artificiais têm sido substituídos por estarem relacionados com efeitos indesejáveis à saúde humana, muitos pesquisadores têm visto no resíduo do beneficiamento do azeite de oliva, uma fonte potencial desses compostos (LAFKA et al., 2011).

A atividade de biofenóis presentes no resíduo tem sido testada contra patógenos humanos. Obied et al. (2007), avaliando duas cultivares de azeitonas quanto ao conteúdo de compostos fenólicos e sua atividade antioxidante e antimicrobiana, constataram que seus extratos mostraram ampla atividade antibacteriana contra *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* e *Pseudomonas aeruginosa*. Porém, os biofenóis individuais (hidroxitirosol, luteolina, oleuropeína) mostraram atividade mais limitada.

Outra característica interessante do resíduo é seu conteúdo de carboidratos. A glicose é um dos principais açúcares solúveis presentes na azeitona, junto com pequenas quantidades de sacarose, frutose e quantidade significativa de manitol. Os polissacarídeos insolúveis na parede celular do fruto são compostos de pectina, hemicelulose e celulose. As hemiceluloses são ricas em ácido xilano e xiloglucanas. O resíduo, portanto, pode ser usado como matéria-prima para produção de açúcar fermentável ou fonte de manitol (BOLANOS et al., 2004).

Outro aspecto que tem sido explorado pelos pesquisadores é o conteúdo de fibra dietética do resíduo industrial da extração do azeite. As fibras ajudam a combater uma série de doenças, devido a seu papel na redução de vários tipos de câncer. Devido a esta importância e sua propriedade gélica, uma ampla gama de produtos alimentícios enriquecidos com fibras, tem sido desenvolvidos. Assim, as fibras podem ser recuperadas e utilizadas na preparação de alimentos funcionais. Existem registros na literatura de enriquecimento de produtos cárneos com fibra, extraída de várias fontes, em

substituição à gordura, obtendo-se assim um produto mais saudável, com baixo teor de calorias e reduzido em gordura do tipo saturada.

Desta forma, pesquisadores vêm isolando o extrato péctico do bagaço de azeitona úmido e investigando sua viscosidade do alimento. De acordo com pesquisas, a habilidade gélica do extrato é comparável à pectina de baixa metoxilação comercial, o que sugere uma nova fonte potencial de material de gelificação (GALANAKIS et al., 2010).

No intuito de melhorar as características do óleo extraído do bagaço, pode-se realizar um refino (processo de neutralização, branqueamento e desodorização do óleo), eliminando o sabor indesejável, o aroma desagradável e a coloração escura (MORETTO, 1998). No processo de refino do óleo extraído do bagaço da azeitona, são realizadas as seguintes etapas:

Neutralização

A neutralização alcalina do óleo consiste em fazer reagirem os ácidos graxos livres, responsáveis pela acidez do óleo, com uma solução de soda cáustica. Estes ácidos graxos serão então transformados em sabões que serão removidos do óleo neutro por processo físico. Nesse processo consegue-se também uma remoção de fosfatídeos não hidratáveis.

A separação dos sabões, a princípio realizada por simples decantação em tachos, hoje é feita em separadores centrífugos e de forma contínua. O processo básico consiste em um aquecimento do óleo até cerca de 85 °C, pré-tratamento com ácido fosfórico (85% de concentração) para possibilitar a eliminação dos fosfatídeos remanescentes, a neutralização com soda cáustica diluída (16 a 20 Bé) e a separação dos sabões. A quantidade de ácido a ser utilizada pode variar entre 0,05% e 0,2%, dependendo da qualidade do óleo (degomado), ou seja, do teor de fósforo residual. A quantidade de soda a ser dosada é calculada de forma a neutralizar a acidez mineral (do ácido fosfórico), os ácidos graxos livres e ainda de um excesso de soda necessária a formação de eletrólito que favorece a separação dos sabões e evita a formação de emulsões. O excesso de soda pode variar entre 15% a 30% para os óleos de baixa acidez (até 1%) e de 30% a 50% para os óleos de alta acidez.

A mistura de ácido fosfórico, assim como da soda com o óleo, é feita em misturadores dinâmicos intensivos de curto tempo de contato. Após a neutralização, o óleo neutro possui conteúdo de sabões que devem ser removidos. Dependendo do conteúdo residual de sabões requerido, um ou dois estágios de lavagem serão necessários (MORETTO; FETT, 1998; MENDEZ et al., 2006).

Branqueamento

Esta importante etapa do processo de refino de óleos vegetais tem como principal finalidade a remoção de pigmentos indesejáveis. Esses pigmentos existem normalmente no óleo, porém alguns outros são produzidos por modificações e decomposição da matéria-prima durante a estocagem, transporte e processamento.

Outras impurezas a serem eliminadas são os sabões (no caso de refino alcalino), traços de metais pesados, produtos de oxidação e finalmente, fosfatídeos e material insaponificável. O branqueamento pode ser realizado de forma contínua ou descontínua. O branqueamento contínuo é o mais indicado, visto que somente desta forma se pode garantir um tempo de contato constante do óleo com a terra de branqueamento. O branqueamento é sempre encarado como um processo de redução de cor do óleo, daí o termo branqueamento. Óleos de boa qualidade são obtidos (cor Lovibond menor que 20, amarelo e 1, vermelho) sem a necessidade desta etapa (MORETTO; FETT, 1998; MENDEZ et al., 2006).

Desodorização

Esta etapa visa também uma melhoria no aspecto do sabor, cor e estabilidade do produto. Esta melhoria, porém, só é possível se as etapas anteriores forem realizadas corretamente, visto que deficiências de processos anteriores dificilmente são totalmente corrigidas, afetando a qualidade final do produto. O processo de desodorização, além de remover os produtos indesejáveis como cetonas, aldeídos, alcoóis e ácidos graxos livres de baixa massa molecular, remove também traços de pesticidas organoclorados utilizados durante o plantio da semente e solubilizados no óleo na etapa de extração.

A desodorização nada mais é do que uma destilação efetuada com auxílio de vapor direto, utilizado como veículo de arraste dos voláteis. A utilização do vapor direto (*stripping*) permite redução na pressão de volatilização dos componentes a serem removidos, de

forma que o processo seja realizado a uma temperatura que não cause dano ao óleo. O tempo de retenção (permanência do produto no desodorizador nas condições de processo) varia de 15 até 80 min sendo o mais usual 45 a 60 min. O tempo de desodorização é importante não só para a máxima eliminação das substâncias voláteis assim como para a redução da cor (MORETTO; FETT, 1998; MENDEZ et al., 2006).

A geração de resíduos de azeitona em Minas Gerais

Embora a pesquisa na área de olivicultura se desenvolva em Minas Gerais por mais de três décadas, foram nos últimos anos que se intensificaram os trabalhos juntamente com o Rio Grande do Sul, na tentativa de expandir a olivicultura nacional. Nesses últimos anos, avanços têm sido conquistados na olivicultura nacional, culminando na extração do primeiro azeite de oliva brasileiro, em 2008, extraído pelo sistema de prensa hidráulica (Figura 3a). Desde então, o cultivo da oliveira tem se expandido, e novos pomares sendo formados em Minas Gerais, que conta atualmente com 300 mil oliveiras plantadas na Serra da Mantiqueira.

A produção total extraída na Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais (EPAMIG), em 2012, foi equivalente a 25 toneladas (incluindo alguns produtores no estado de São Paulo que extraem o azeite na EPAMIG), com máquina de sistema contínuo de extração de três fases, adquirida em 2009, obtendo 12% de rendimento médio, o que implica numa geração de resíduos próxima a 22 toneladas (EPAMIG, 2012) (Figura 3b).

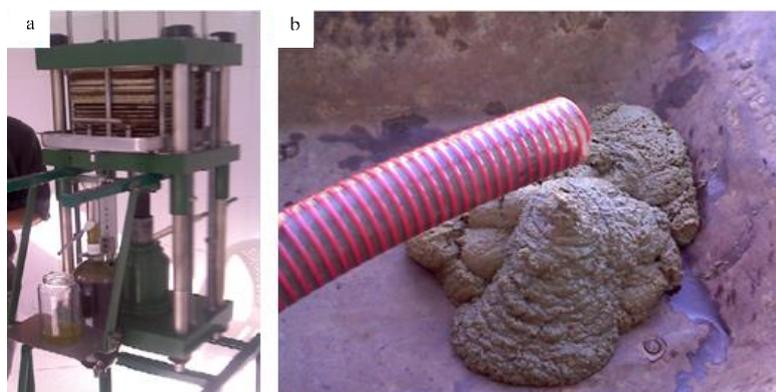


FIGURA 3 - a) Primeira máquina de extração de azeite de oliva na EPAMIG; b) resíduo gerado da extração de azeite na EPAMIG, Maria da Fé, MG.

Apesar da extração de azeite de oliva no Brasil estar crescendo significativamente, a produção de resíduos de azeitona ainda é bastante incipiente, não necessitando no momento, da instalação de sistemas de tratamento. Todavia, esta é uma preocupação já questionada, sendo num futuro próximo, uma linha de pesquisa da empresa. Atualmente, todo resíduo gerado no Brasil tem sido utilizado como composto orgânico, sendo aplicado diretamente no olival, a fim de que sirva como fonte de nutrientes para oliveiras e outras espécies frutíferas que ocorrem na Fazenda Experimental de Maria da Fé.

CONCLUSÕES

As preocupações ambientais são, antes de tudo, o foco principal dos trabalhos relacionados à destinação correta dos resíduos da indústria oleícola. Estas, aliadas aos ganhos econômicos, podem proporcionar maiores investimentos em pesquisas relacionadas à área. A situação atual do cenário mundial olivícola demonstra uma gama de oportunidades de reaproveitamento dos subprodutos e resíduos de azeitona (alimentação animal, fonte energética, adubação, compostagem, etc.) podendo ainda muitas

outras finalidades serem atribuídas ao resíduo por meio da pesquisa científica.

O Brasil, em especial o estado de Minas Gerais, vive hoje um momento especial na olivicultura e deve desde já, procurar alternativas para o reaproveitamento do resíduo que acompanhem paralelamente o crescimento da produção brasileira de azeitona e azeite, para que dessa forma, previna danos futuros e impactos ambientais de grande porte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, J.A.; GONZÁLEZ, J.; GARCIA, D.; CEGARRA, J. Measuring detoxification and maturity in compost made from "alperujo" the solid by-product of extracting olive oil by the two phase centrifugation system. *Chemosphere*, v.64, n.3, p.470-477, 2006.
- ALCAIDE, E.M.; GARCÍA, A.I.M.; RUIZ, D.R.Y. Los subproductos del olivar en la alimentación de rumiantes. *Informe Veterinario, Portal Veterinaria Albeitar*, n.140, p.32-34, 2010.
- ALÚDATT, M.H.; ALLI, I.; EREIFEJ, K.; ALHAMAD, M.; TAWAHA, A.R.; RABABAH, T. Optimisation, characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. *Food Chemistry*, v.123, p.117-122, 2010.
- BOLANOS, J.F.; RODRÍGUEZ, G.; GOMEZ, E.; GUILLÉN, R.; JIMÉNEZ, A.; HEREDIA, A.; RODRÍGUEZ, R. Total recovery of the waste of two-phase olive oil processing: isolation of added-value compounds. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, n.52, p.5849-5855, 2004.
- BRASIL. Instrução Normativa n.1, de 30 de Janeiro de 2012. Estabelecer o regulamento técnico do azeite de oliva e do óleo de bagaço de oliva na forma da presente Instrução Normativa e os limites de tolerância constantes dos seus Anexos I, II, III e IV. *Diário Oficial [da República Federativa do Brasil]*, Brasília, n.66, p.5, 1 fev. 2012. Seção 1.
- CABRERA, A.; FERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, C.; CIVANTOS, C.G.; COX, L.; VELARDE, P.; CORNEJO, J. Estudio del efecto de la adición de alperujo sobre la persistencia de diuron en el cultivo de la oliva. *Revista de Ciências Agrárias*, v.33, n.1, p.209-216, 2010.
- CENTRE D'INITIATIVE POUR LA PRODUCTION PROPRE - CIPPP. 2000. *Prévention de la pollution dans la production d'huile d'olive*. Ministère de l'Environnement, Gouvernement Autonome de la Catalogne. Barcelona. Disponível em: <http://www.cemasa.org/files/mcsd/fr/oli_fr.pdf>. Acesso em: 20 set. 2012.
- CERRETANI, L.; BENDINI, A.; VALLI, E.; CHIAVARO, E.; MORCHIO, G.; LERCKER, G. Caratterizzazione chimica di oli di oliva raffinati e di prodotti di seconda lavorazione (repass) offerti sui mercati nazionale e Internazionale. *La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse*, v.88, p.82-88, 2011.
- CIANCABILLA, F.; BOTOLI, A.; GOLDONI, S. *Il recupero e la gestione delle acque di vegetazione dei frantoi oleari*. DICMA, Facoltà di Ingegneria, Università di Bologna, 2004.
- DI GIOVACCHINO, L. Características y perspectivas de aprovechamiento racional de los alpechines. *Olivae*, v.21, n.104, p.55-63, 2005.
- EL PERIÓDICO EXTREMADURA. *El periódico Extremadura*. 2012. Disponível em: <http://www.elperiodicoextremadura.com/noticias/temadeldia/el-hexano-chispa-de-tragedia_656219.html>. Acesso em: 24 mar. 2015.
- FREITAS, M.R. *Avaliação do potencial energético dos resíduos sólidos dos lagares do Alentejo*. 2007. 159p. Dissertação (Mestrado em olivicultura, azeite e azeitona de mesa) - Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2007.
- GALANAKIS, C.M.; TORNBORG, E.; GEKAS, V. A study of the recovery of the dietary fibres from olive mill wastewater and the gelling ability of the soluble fibre fraction. *Food Science and Technology*, v.43, p.1009-1017, 2010.
- GONZÁLEZ, J. *Plantas de geración mediante la combustión de orujillo: enemansa y la loma*. Info ENERGIA, 2001.
- KOUNTOURI, A.M.; MYLONA, A.; KALIORA, A.C.; ANDRIKOPOULOS, N.K. Bioavailability of the phenolic compounds of the fruits (drupes) of *Olea europaea* (olives): impact on plasma antioxidant status in humans. *Phytomedicine*, v.14, n.10, p.659-667, out. 2007.
- LAFKA, T.L.; LAZOU, A.E.; SINANOGLU, V.J.; LAZOS, E.S. Phenolic and antioxidant potential of olive oil mill wastes. *Food Chemistry*, v.12, p.92-98, 2011.
- LANZANI, A.; BIONDOLI, P.; FEDELI, E.; PONZETTI, A.; PIERALISI, G. Un processo per lo smaltimento integrale delle acque di vegetazione con temporanea valorizzazione delle sanse nella lavorazione delle olive. *Rivista Italiana Sostanze Grasse*, v.65, n.2, p.117-124, 1988.
- MARTÍN-GARCÍA, A.I.; MOUMEN, A.; YÁÑEZ RUIZ, D.R.; MOLINA ALCAIDE, E. Chemical composition and nutrients availability for goats and sheep of two-stage olive cake and olive leaves. *Animal Feed Science Technology*, v.107, n.1, p.61-74, 2003.
- MENDEZ, M.V.; MORAL, R.; SANCHEZ, P. Production of pomace olive oil. *Grasas y Aceites*, v.57, n.1, p.47-55, 2006.
- MORE. *Market of olive residues for energy*. 2008. Disponível em: <http://www.moreintelligentenergy.eu/public/file/download/D4_2%20ES.pdf>. Acesso em: 25 fev. 2015.
- MORETTO, E.; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na Indústria de Alimentos*. Ed. Varela, 1998. 150p.
- OBIED, H.K.; BEDGOOD JR., D.R.; PRENZLER, P.D.; ROBARDS, K. Bioscreening of Australian olive mill waste extracts: biophenol content, antioxidant, antimicrobial and molluscicidal activities. *Food and Chemical Toxicology*, v.45, n.7, p.1238-1248, 2007.
- RODRIGUEZ, G.; RODRIGUEZ, R.; JIMENEZ, A.; GUILLEN, R.; BOLANOS, J.F. Effect of steam treatment of alperujo on the composition, enzymatic saccharification, and in vitro digestibility of alperujo. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, v.55, n.1, p.136-142, jan. 2007.
- ROIG, A.; CAYUELA, M.L.; SÁNCHEZ-MOREDENO, M.A. An overview on olive mill wastes and their valorization methods. *Waste Management*, v.26, n.9, p.960-969, 2006.
- ROSIQUE, J.C.; MÉNDEZ, J.A.A.; GONZÁLEZ, J.; GARCÍA, D. Tratamiento del orujo de oliva de dos fases mediante compostaje. *Olivae*, v.20, n.101, p.12-17, 2004.
- RUIZ, D.R.Y.; MOUMEN, A.; GARCÍA, A.I.M.; ALCAIDE, E.M. Comparative studies on microbial protein synthesis in the rumen of goats and sheep. *Animal Feed Science Technology*, v.1, n.12, p.251-254, 2004.
- SEMPITERNO, C.M.; FERNANDES, R.M. Efeito da aplicação ao solo de água-ruça, bagaço de azeitona e um composto sobre os teores de azoto total e mineral e de carbono orgânico. *Revista de Ciências Agrárias*, v.33, n.1, p.79-87, 2010.
- SILVA, C.B. *Aplicación directa de residuos de almazaras de dos fases en un olivar con riego localizado: efectos en las propiedades edáficas y el cultivo*. 2009. 416p. Tese (Doutorado) - Universidade de Extremadura, Extremadura, Espanha, 2009.
- SODEAN, S.A. *Potencial y aprovechamiento energético de la biomasa del olivar en Andalucía*. 2002. Programa de Trabajo n.6 OPET RUE - Biomasa. Disponível em: <<http://www.sodean.es/publicaciones/potencial%20y%20aprovechamiento.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2015.
- SÚAREZ, M.; ROMERO, M.; RAMO, T.; MACIA, A.; MOTILVA, M. Methods for preparing phenolic extracts from olive cake for potential application as food antioxidants. *Journal Agricultural Food Chemistry*, v.57, p.1463-1472, 2009.
- TACCARI, M. *Utilizzazione dei reflui oleari bioconversioni mediante fermentazione e compostaggio di acque di vegetazione per la produzione di bio-fertilizzanti*. 2008. 141p. Tese (Doutorado) - Università Politecnica Delle Marche, Marche, Itália, 2008.
- VERA, R.; AGUILLAR, C.; LIRA, R.; TORO, P.; BARRALES, L.; PEÑA, I.; SQUELLA, F.; PÉREZ, P.; QUENAYA, J.; YUTRONIC, H.; BRIONES, I. Feeding dry olive cake modifies subcutaneous fat composition in lambs, noting cake resistance to degradation and peroxidation. *Chilean Journal of Agricultural Research*, v.69, n.4, p.548-559, 2009.