

Desenvolvimento de “farinhas” a partir de azeitona de conserva “cv. Negrinha de Freixo”

Rogério Costa Antunes

*Dissertação apresentada à Escola Superior Agrária de Bragança
para obtenção do Grau de Mestre em Qualidade e Segurança Alimentar*

Orientado por

Professora Doutora Elsa Cristina Dantas Ramalhosa

Doutor Nuno Miguel de Sousa Rodrigues

**Bragança
2019**

Agradecimentos

É com enorme prazer que agradeço a todos aqueles que de alguma forma me apoiaram na realização deste trabalho.

Em primeiro lugar, agradeço à minha orientadora, Professora Doutora Elsa Cristina Dantas Ramalhosa, da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Bragança, por toda a ajuda prestada, incentivo, disponibilidade e paciência na realização do presente trabalho.

Ao meu co-orientador Doutor Nuno Miguel de Sousa Rodrigues, da Escola Superior Agrária de Bragança, por toda a ajuda, por todas as sugestões e amizade durante toda a realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor José Alberto Pereira, da Escola Superior Agrária, por estar presente no decorrer de todo o trabalho, pela ajuda e pelo seu incentivo para que este se realizasse.

A todos os que durante este tempo, partilharam comigo o laboratório, amigos e colegas, sendo difícil nomear, mas em especial à Maria do Céu Fidalgo e à Luana Fernandes, pela amizade, partilha, ajuda e acima de tudo boa disposição.

A todos os meus amigos que partilharam comigo momentos de verdadeiro companheirismo e incentivo.

Por fim, aos meus pais e ao meu irmão, por nunca me deixarem desistir e por serem sempre o meu grande pilar. Ao meu avô.

Resumo

Em Portugal existe grande tradição na produção de azeite e azeitona de mesa, sendo Trás-os-Montes uma das principais regiões produtoras. No País estão reconhecidas duas Denominações de Origem Protegida (DOP) para azeitona de mesa, uma delas situada a sul da região transmontana designada “Azeitona de conserva Negrinha de Freixo” e outra no Alentejo, principal região produtora, designada “Azeitona de conserva de Elvas e Campo Maior”. No sentido de valorizar estas azeitonas, no presente trabalho pretendeu-se obter farinhas a partir da “Azeitona de conserva Negrinha de Freixo”. Para tal procedeu-se à sua secagem por convecção com ar quente, a vácuo e liofilização, fazendo para cada método a caracterização físico-química (atividade de água (a_w), cor, teor de humidade, gordura e cinzas, e composição em ácidos gordos). De entre os três métodos, a liofilização foi o processo mais rápido, ao contrário do vácuo, além de originar a farinha com a melhor aparência visual. Verificou-se também que durante o processo de secagem, só se detetou um período de velocidade decrescente, não tendo sido observado um período de velocidade constante. Procedeu-se ainda à modelação dos três processos de secagem, tendo-se aplicado 11 modelos descritos na literatura, tendo-se obtido bons ajustes para alguns deles, designadamente o de Verma *et al.*.

As farinhas obtidas por convecção de ar quente 48 horas, vácuo 96 horas, e liofilização 24 horas apresentaram valores de a_w iguais a 0,234; 0,420 e 0,459, inferiores a 0,6 indicador de estabilidade microbiológica. De entre estas farinhas, a liofilizada durante 24 horas foi a que se destacou, apresentando a melhor aparência visual. Contudo, esta farinha apresentava-se demasiado salgada, tendo-se optado por realizar uma demolha de 3 a 5 dias às azeitonas utilizadas como matéria prima. Verificou-se que a demolha só diminuiu o teor em sal, de 9,65 a 5,48, correspondendo às situações sem e com demolha de 5 dias, respetivamente. Em relação aos outros parâmetros avaliados (a_w , cor, humidade, gordura, proteína, cinzas, sal, hidratos de carbono, valor energético e ácidos gordos) não se observou qualquer efeito.

Este produto pode ser utilizado, na elaboração de pratos ou como matéria-prima de novos produtos a desenvolver a partir da “Azeitona de Conserva Negrinha de Freixo”

Palavras-chave: Inovação; Valorização; Secagem; Modelação; Propriedades físico-químicas.

Abstract

In Portugal there is great tradition in the production of olive oil and table olives, with Trás-os-Montes region being one of the main producing areas. In this country, two Protected Designations of Origin (PDO) for table olives are recognized, one located in the south of Trás-os-Montes region called "Azeitona de Conserva Negrinha de Freixo" and other in Alentejo, the main producing region, named "Azeitona de Conserva de Elvas e Campo Maior". In order to valorize these olives, in the present work it was intended to obtain flours from the "Azeitona de Conserva Negrinha de Freixo".

For this purpose, it was dried by convection with hot air, vacuum and lyophilization, making for each method the physicochemical characterization (water activity (aw), color, moisture content, fat, ashes and fatty acid composition). Among the three methods, lyophilization was the fastest process, unlike vacuum, in addition to giving flour the best visual appearance. It was also found that during the drying process only a decreasing velocity period was detected and no constant velocity period was observed. The three drying processes were also modeled and 11 models described in the literature were applied and some good adjustments were obtained, namely Verma *et al.*.

Flours obtained by 48-hour hot air convection, 96-hour vacuum and 24-hour lyophilization had aw values of 0,234; 0,420 and 0,459, less than 0.6 indicator of microbiological stability. Among these flours, the freeze-dried for 24 hours was the one that stood out, presenting the best visual appearance. However, this flour was too salty, so it was decided to soak 3 to 5 days for the olives used as raw material. It was found that the soaking only decreased the salt content from 9,65 to 5,48, corresponding to situations without and with 5 days soaking, respectively. Regarding the other parameters evaluated (aw, color, humidity, fat, protein, ashes, salt, carbohydrates, energy value and fatty acids) no effect was observed.

This product can be used in the preparation of dishes or as raw material for new products to be developed from the "Azeitona de Conserva Negrinha de Freixo".

Keywords: Innovation; Valorization; Drying; Modeling; Physicochemical properties.

Índice

Resumo	iii
Abstract.....	iv
1. Objetivos.....	1
2. Introdução	1
2.1. Importância da azeitona de mesa em Portugal	1
2.2. Variedades usadas na produção de azeitona de mesa.....	4
2.2.1 Azeitona de Conserva Negrinha de Freixo.....	7
2.3. Secagem da azeitona.....	8
2.3.1. Modelação da secagem.....	16
2.3.2. Farinhas	18
3. Material e Métodos	20
3.1. Matérias-primas utilizadas.....	20
3.2. Análises realizadas às azeitonas utilizadas nos ensaios.....	20
3.2.1. Caracterização física da amostra	20
3.2.2. Caracterização química da amostra	20
3.3. Aplicação de diferentes tipos de secagem à azeitona Negrinha de Freixo.....	22
3.3.1. Primeira experiência - Comparação de diferentes tipos de secagem.....	23
3.3.2. Segunda experiência – Aplicação da demolha como pré-tratamento da secagem	25
4. Resultados e Discussão.....	28
4.1. Caracterização físico-química das azeitonas frescas	28
4.2. Aplicação de diferentes tipos de secagem à azeitona Negrinha de Freixo.....	29
4.3. Modelos de secagem.....	35
4.4. Caracterização físico-química das farinhas obtidas.....	42
5. Conclusão	49
Bibliografia.....	51

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Variedades de azeitona e sua finalidade (Leitão, Potes, Calado, & Almeida, 1986).....	5
Tabela 2 - Características morfológicas da Azeitona Negrinha de Freixo, tal como referido no Caderno de Especificações desta DOP.....	8
Tabela 3 - Métodos de secagem descritos na literatura e aplicados à azeitona.	11
Tabela 4 - Modelos matemáticos amplamente utilizados para descrever a cinética de secagem por convecção (Fonte: (Onwude, Hashim, Janius, Nawi, & Abdan, 2016))... ..	17
Tabela 5 - Caracterização físico-química de azeitona fresca	28
Tabela 6 - Modelos determinados para ajustar os valores de W versus tempo, para os diferentes métodos de secagem, com os respetivos intervalos de confiança e parâmetros utilizados para avaliar a qualidade dos ajustes	32
Tabela 7 – Equações matemáticas e qualidade dos ajustes sigmoidais da velocidade de secagem versus W	35
Tabela 8 - Modelos e equações matemáticas estabelecidos para o MR versus tempo, e respetivos parâmetros indicativos da qualidade dos ajustes para os diferentes tipos de secagem.	36
Tabela 9 - Caracterização das farinhas obtidas em relação à a_w e cor.....	42
Tabela 10 - Caracterização das farinhas obtidas em relação à humidade, gordura e cinzas	43
Tabela 11 – Perfil em ácidos gordos (%) determinados nas farinhas obtidas por liofilização (24 horas), secagem por ar quente (48 horas) e vácuo (96 horas).....	44
Tabela 12 - Caracterização físico-química das farinhas de azeitona obtidas após 3 e 5 dias de demolha em relação à a_w e cor.....	45
Tabela 13 - Caracterização das farinhas obtidas sem e após demolha, em relação à humidade, gordura, proteína, cinzas e sal.....	46
Tabela 14 - Caracterização das farinhas obtidas em relação aos hidratos de carbono e valor energético	47
Tabela 15 – Percentagem dos ácidos gordos nas farinhas obtidas por liofilização durante 24 horas, sem e com demolha prévia.....	47
Tabela 16 - Valores dos coeficientes de extinção a 232 e 268 nm da amostra fresca e das farinhas de azeitona obtidas por liofilização durante 24 horas, sem e com demolha prévia	48

Índice de Figuras

Figura 1 - Produção mundial de azeitona (Fonte: FAOSTAT, 2016).	2
Figura 2 - Produção mundial de azeitona de mesa (Toneladas). Os valores indicados correspondem à percentagem de azeitona de mesa, relativamente ao total (Fonte: COI, 2018).	2
Figura 3 - Produção de azeitona em Portugal (Fonte: FAOSTAT, 2016).	3
Figura 4 - Produção de azeitona de mesa em Portugal segundo a NUTS-II (Fonte: INE, 2017).	3
Figura 5 - Diferentes tipos de farinha encontrados à venda em Portugal.	18
Figura 6 - a_w em função do tempo para os diferentes tipos de secagem.	30
Figura 7 - W (g água/g p.s.) em função do tempo nos diferentes métodos de secagem.	30
Figura 8 - Velocidade de secagem em função do tempo para os diferentes tipos de secagem.	33
Figura 9 - Velocidade de secagem em função do W para os diferentes tipos de secagem e linhas relativas ao modelo sigmoidal.	34
Figura 10 - MR em função do tempo para a secagem a vácuo com as linhas relativas aos três melhores modelos.	39
Figura 11 - MR em função do tempo para a secagem por convecção por ar quente com as linhas relativas aos três melhores modelos.	40
Figura 12 - MR em função do tempo para a liofilização com as linhas relativas aos três melhores modelos.	41
Figura 13 - Farinhas obtidas por diferentes métodos de secagem: Vácuo 96 horas; B) Convecção por ar quente 48 horas; e C) Liofilização 48 horas.	45

1. Objetivos

Os principais objetivos da presente dissertação foram:

- Elaborar farinhas de azeitona a partir de azeitona de conserva Negrinha de Freixo (DOP), em fermentação natural, sujeita a diferentes tipos de secagem, designadamente: secagem com ar quente, secagem a vácuo e liofilização;
- Determinar as cinéticas de secagem dos diferentes processos aplicados e proceder à sua modelação;
- Caracterizar físico-quimicamente os produtos obtidos.

2. Introdução

2.1. Importância da azeitona de mesa em Portugal

A azeitona de mesa é um produto com grande tradição, sendo uma das bases da dieta mediterrânica devido à sua composição química e nutricional. De acordo com a Norma Portuguesa NP – 3034 (2012), entende-se por azeitona de mesa o produto preparado a partir de frutos são de variedades da oliveira (*Olea europea* L.), onde se têm em conta alguns aspetos importantes na seleção da cultivar, nomeadamente as suas características físico-químicas e morfológicas que os tornam adequados para o processamento de azeitonas de mesa, processados para remover o seu amargor, e conservados por meios que assegurem a sua estabilidade e evitem a sua deterioração em condições normais de armazenamento, com ou sem adição de conservantes, e embalados, com ou sem um meio líquido. A transformação de azeitona de mesa tem uma grande importância na zona mediterrânica, e em particular em Portugal.

Nos últimos 10 anos, a produção mundial de azeitona manteve-se praticamente constante (Figura 1), sendo que o ano de 2013 foi aquele onde se obteve o maior valor em torno dos 22 milhões de toneladas. Pelo contrário, o ano de 2014 foi o que apresentou a menor produção, com cerca de 16 milhões de toneladas. No entanto, como podemos observar na Figura 2, a produção de azeitona de mesa não ultrapassa os 16% da produção total de azeitona (COI, 2018).

Relativamente à produção de azeitona (para azeite e azeitona de mesa) em Portugal, esta foi mais variável (Figura 3), sendo que 2015 foi o ano com maior produção, com cerca de 723 mil toneladas, enquanto que o ano de 2012, se apresentou como o ano com menor

produção, com 430 mil toneladas. Em 2016, a produção de azeitona em Portugal foi de 618 mil toneladas (FAOSTAT, 2016), correspondendo a 3,2% da produção mundial. Em 2017, a produção nacional aumentou relativamente ao ano anterior, apresentando uma produção de 876 mil toneladas (INE, 2018), correspondendo a um aumento de 42%.

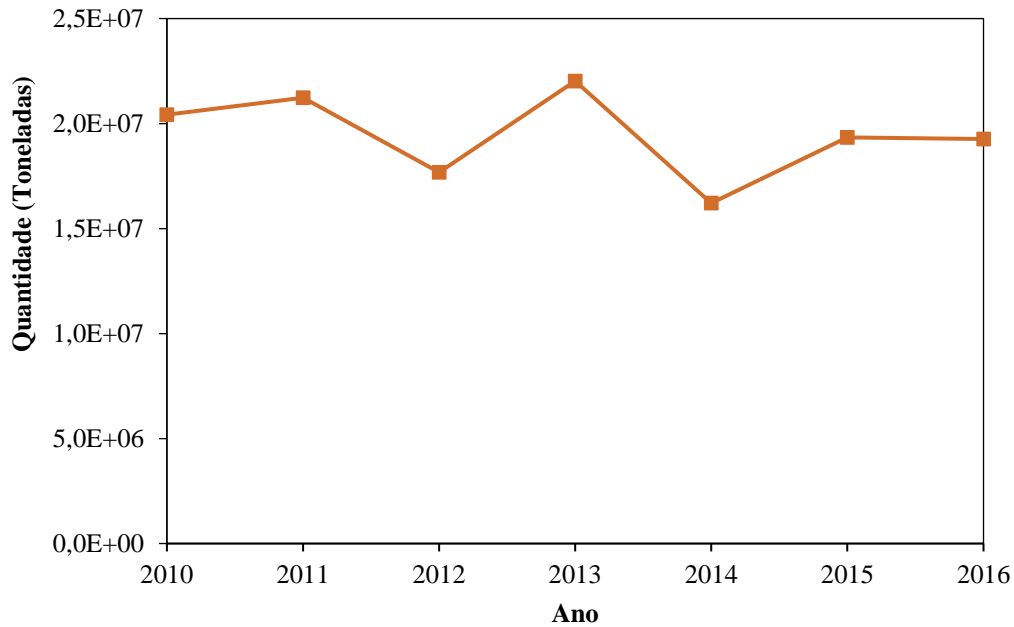


Figura 1 - Produção mundial de azeitona (Fonte: FAOSTAT, 2016).

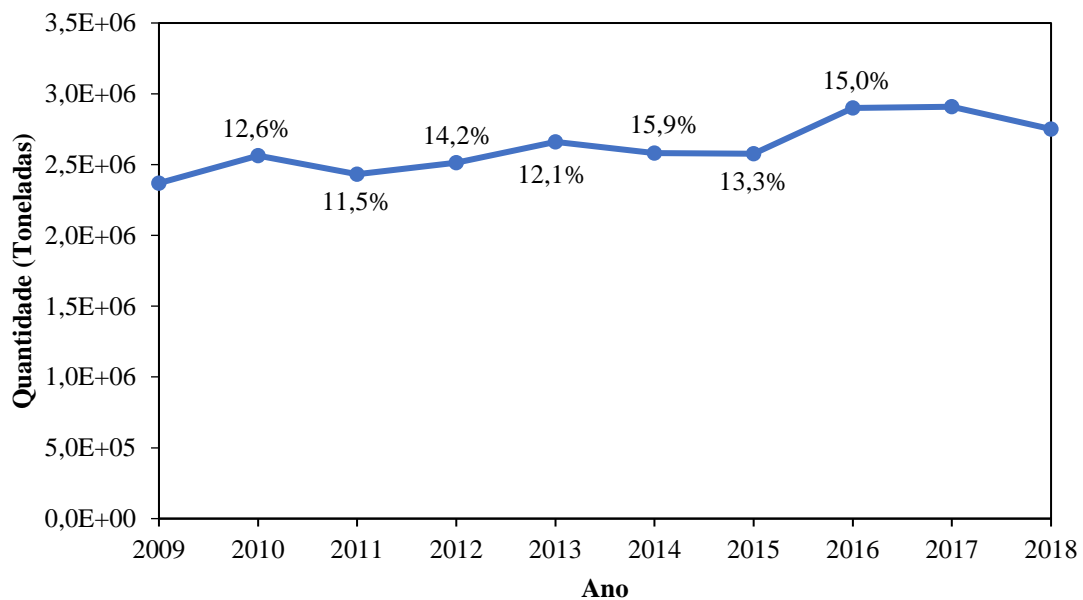


Figura 2 - Produção mundial de azeitona de mesa (Toneladas). Os valores indicados correspondem à percentagem de azeitona de mesa, relativamente ao total (Fonte: COI, 2018).

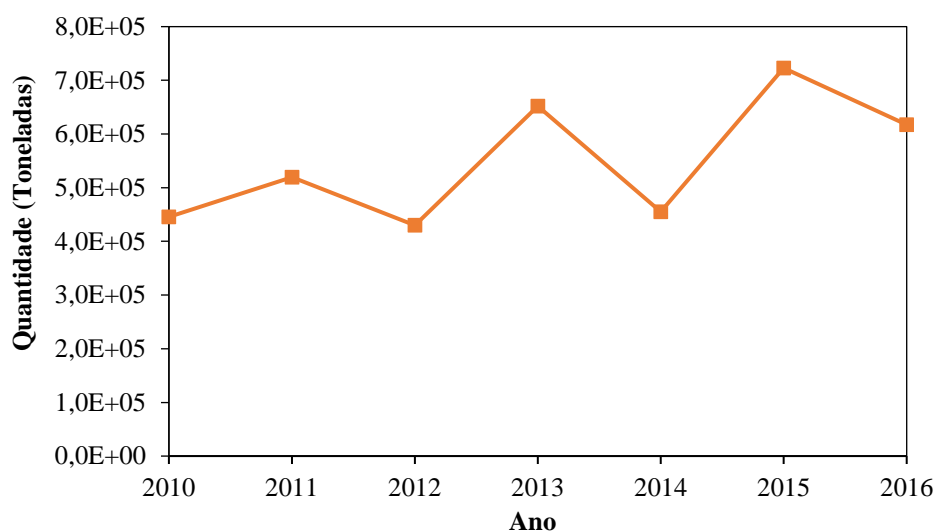


Figura 3 - Produção de azeitona em Portugal (Fonte: FAOSTAT, 2016).

Segundo dados do Instituto Nacional de Estatística - INE (2017), relativamente ao ano de 2017, a maior região produtora de azeitona de mesa foi o Alentejo, correspondendo cerca de 47,83% da produção nacional, seguida da região Norte com 46,37%, Centro com 4,51%, Algarve com 1,19% e Área Metropolitana de Lisboa com 0,10%. Estes dados encontram-se indicados segundo as NUTS-II (Figura 4).

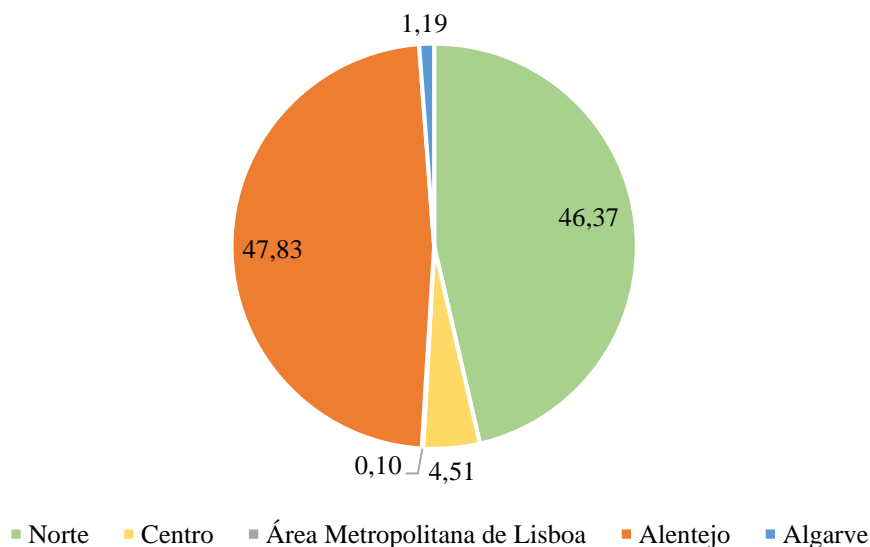


Figura 4 - Produção de azeitona de mesa em Portugal segundo a NUTS-II (Fonte: INE, 2017)

Trás-os-Montes é uma das regiões produtoras de azeitona mais importantes, principalmente pelo seu olival tradicional. No entanto, a produção de azeitona pode ter

duas finalidades, a produção de azeite ou a produção de azeitona de mesa. A produção de azeitona de mesa é inferior à produção de azeitona para produção de azeite. No ano de 2017, segundo dados do INE (2017), a azeitona para produção de azeite foi de 858413 toneladas, cerca de 98% da produção total. Estes valores são o resultado de um elevado consumo per capita de azeite por pessoa, e do elevado número de Denominações de Origem Protegida (DOP) existentes ao longo de todo o país. No caso da azeitona de mesa, existem em Portugal, apenas duas Denominações de Origem Protegida (DOP), sendo uma delas de Trás-os-Montes, designadamente a “Azeitona de conserva Negrinha de Freixo”, e outra no Alentejo, especialmente “Azeitonas de conserva de Elvas e Campo Maior”.

Tendo em conta que os consumidores atuais se preocupam cada vez mais com a sua alimentação, sendo mais exigentes com os produtos que consomem, a procura por produtos inovadores e mais benéficos para a saúde tem aumentado. No que se refere ao consumo de azeitonas de mesa, dado as suas propriedades biológicas e nutricionais, estas podem prevenir e reduzir o risco de doenças cardiovasculares, pois são compostas principalmente por ácidos gordos monoinsaturados (Kastorini, Milionis, Goudevenos, & Panagiotakos, 2010), sendo uma fonte importante de antioxidantes naturais e vitaminas.

No processamento de azeitonas de mesa são utilizados vários tratamentos, sendo que, os mais utilizados são o método Californiano, o método Sevilhano e a fermentação natural, tendo como objetivo base destes métodos, produzir transformações nas azeitonas, por consequência de processos físico-químicos e microbiológicos, de modo a adquirirem características organolépticas de sabor, textura e cor desejáveis, e ajudar na sua conservação (Pereira, Pereira, Bento, & Estevinho, 2009). Estes processos serão abordados em mais pormenor na secção seguinte.

2.2. Variedades usadas na produção de azeitona de mesa

Tal como referido anteriormente, existem diversas variedades de azeitona, sendo algumas mais utilizadas para a produção de azeite e outras para a produção de azeitona de mesa, existindo algumas variedades que são utilizadas com as duas finalidades.

Existem vários fatores a ter em conta nas variedades para estas serem utilizadas para azeitonas de mesa. Assim, os frutos devem ter boas características no que se refere às seguintes propriedades físicas: tamanho e forma do fruto, relação polpa/caroço, facilidade

de desprendimento do caroço e, por fim, cor e textura (Barranco, Fernández-Escobar, & Rallo, 2008).

Na Tabela 1 apresentam-se diversas variedades, onde se pode verificar que das 22 variedades mencionadas, seis delas são normalmente usadas só para a produção de azeitona de mesa, sendo que são variedades com pouco rendimento em azeite, e quatro variedades são normalmente utilizadas exclusivamente para a produção de azeite, sendo as restantes utilizadas tanto para a produção de azeite como de azeitona de mesa.

Tabela 1 - Variedades de azeitona e sua finalidade (adaptado de Leitão, Potes, Calado, & Almeida, 1986)

Variedade	Finalidade	Características
Galega Vulgar ou Galega	Azeitona de mesa	Conserva em preto, industrial e caseira. Fraco ou médio rendimento em azeite.
Carrasquenha	Dupla Aptidão	Conserva em verde, industrial e caseira. Bom rendimento em azeite.
Redondil	Dupla Aptidão	Conserva em verde. Bom rendimento em azeite.
Azeitoneira ou azeitona	Azeitona de Mesa	Conserva verde ou preta, industrial ou caseira. Fraco rendimento em azeite.
Branquita ou Blanqueta	Dupla Aptidão	Conserva verde ou preta. Bom rendimento em azeite.
Conserva de Elvas	Dupla Aptidão	Qualidades sápidas, azeitona de mesa (verde). Bom rendimento em azeite.
Negrinha	Azeitona de mesa	Conserva verde ou preta, industrial ou caseira. Fraco rendimento em azeite
Madural	Azeite	Normalmente não utilizada em conserva. Bom rendimento em azeite.
Cobrançosa	Dupla Aptidão	Cada vez mais utilizada em conserva. Bom rendimento em azeite.
Verdeal Transmontana	Azeite	Normalmente não utilizada em conserva. Bom rendimento em azeite.
Redondal	Dupla Aptidão	Própria para conserva. Bom rendimento em azeite.
Galega Grada de Serpa	Azeitona de Mesa	Conserva em preto, tipo artesanal. Fraco a médio rendimento em azeite.
Cordovil de Serpa	Dupla Aptidão	Conserva verde, caseira ou industrial. Bom rendimento em azeite.
Verdeal Alentejano ou Verdeal de Serpa	Dupla Aptidão	Conserva verde, tipo artesanal. Bom rendimento em azeite.
Cordovil de Castelo Branco	Dupla Aptidão	Própria para conserva. Bom rendimento em azeite.
Bical de Castelo Branco	Dupla Aptidão	Própria para conserva. Bom rendimento em azeite.
Maçanilha Algarvia	Dupla Aptidão	Própria para conserva em verde e meia maturação. Bom rendimento em azeite.

Maçanilha Carrasquenha de Almendralejo	Dupla Aptidão	Própria para conserva. Bom rendimento em azeite.
Picual	Azeite	Não utilizada em conserva. Bom rendimento em azeite.
Maçanilha ou Maçanilha fina	Dupla Aptidão	Conserva verde. Rendimento médio em azeite.
Hojiblanca	Azeitona de mesa	Conserva em verde e principalmente em preto. Fraco rendimento em azeite.
Gordal	Azeitona de mesa	Própria para conserva em verde. Fraco rendimento em azeite.

No caso das azeitonas de mesa, para serem comestíveis, estas têm de sofrer um conjunto de processos físico-químicos que diminuem ou eliminam parcialmente o amargor. Para estes processos se realizarem, podem-se aplicar três tipos de processos tecnológicos: Fermentação natural, Estilo Sevilhano e Estilo Californiano (Aponte, et al., 2010), os quais consistem:

- **Fermentação natural:** pode ser aplicada a azeitonas verdes (colhidas no início da maturação), mistas e pretas (colhidas no final da maturação). As azeitonas são lavadas e posteriormente colocadas em salmoura com uma concentração de sal a variar entre 8 a 10% (Kailis & Harris, 2007). De seguida inicia-se o processo de fermentação “espontânea”, com duração entre 8 a 12 meses. Nesta fase ocorre a utilização de compostos fermentáveis presentes na azeitona e a solubilização da oleuropeína. As azeitonas pretas podem sofrer uma oxidação pela exposição ao ar (menor ou igual a 48 horas), de modo a melhorar a sua cor. Nas azeitonas mistas, esta etapa não é necessária. No final, pode ser feita uma classificação por tamanho, sendo as azeitonas embaladas numa nova salmoura (Fernández, Díez, & Adams, 1997);
- **Estilo Sevilhano ou Espanhol:** É aplicado a azeitonas verdes ou amarelo palha, já no tamanho normal. Depois de realizada a colheita é feito um tratamento alcalino, com NaOH entre 2 a 3,5% (m/v), podendo variar consoante a temperatura, a cultivar e grau da maturação dos frutos no momento da colheita. Esta etapa tem a duração de algumas horas e tem como finalidade retirar o amargor da azeitona. Quando este tratamento atinge 2/3 da polpa, pára-se o tratamento e segue-se a lavagem, e a colocação em salmoura (aprox. 10%, m/v), dando-se início à fermentação. A duração desta etapa depende de vários fatores,

como por exemplo, do tratamento alcalino previamente aplicado, da cultivar, da temperatura e dos microrganismos presentes. Posteriormente, as azeitonas são selecionadas e classificadas por tamanhos, podendo ser comercializadas inteiras, descaroçadas ou recheadas (Fernández, Díez, & Adams, 1997);

- **Estilo Californiano ou Americano:** É aplicado a azeitonas antes que atinjam a maturação plena, quando a sua cor ainda está verde. Depois da colheita, é realizada uma seleção e classificação, seguida de uma conservação em salmoura (aprox. 5 a 10%, m/v), durante alguns meses (2 a 4 meses) em condições anaeróbias. Geralmente, as azeitonas são sujeitas a um tratamento contínuo de NaOH entre 1 e 2% (m/v), com duração variável. A azeitona é imersa em água, na qual é injetado ar que irá provocar a oxidação da mesma. Quando se atingir a cor desejada, é realizada uma última lavagem para remover o excesso de NaOH, e baixar o pH da polpa. De modo a estabilizar a cor, na última lavagem é adicionado 0,1% de gluconato ferroso, com duração de aproximadamente 24 horas. Por fim, é feito o acondicionamento, podendo apresentar-se inteiras, descaroçadas ou cortadas em fatias (Adaptado por: Fernández, Díez & Adams, 1997). Faz-se uma aplicação de um processamento térmico para manter o produto estável.

2.2.1 Azeitona de Conserva Negrinha de Freixo

As azeitonas de conserva Negrinha de Freixo têm Denominação de Origem Protegida (DOP), desde 1996 segundo dados da União Europeia (DOOR, 2019). Na Tabela 2 encontram-se descritas as características morfológicas da Azeitona Negrinha de Freixo, tal como indicado no Caderno de Especificações desta DOP. A sua área geográfica de produção está restrita aos concelhos de Vila Nova de Foz Côa, Freixo de Espada à Cinta, Torre de Moncorvo, Alfândega da Fé, Vila Flor, Mirandela e Macedo de Cavaleiros (Ministério da Agricultura, 2009).

As azeitonas utilizadas na produção desta azeitona de mesa poderão ser de tipo verde, negras tratadas ou azeitonas maduras, em salmoura, sofrendo diferentes tipos de preparação.

As azeitonas de tipo verde são sujeitas a salmoura. Os frutos são colhidos apresentando cor verde a verde amarelado e tratados com uma solução diluída de NaOH a 1,5 a 2,5%

(m/v). Seguidamente, as azeitonas são lavadas com água, uma ou duas vezes durante períodos variáveis, para eliminar o NaOH e, por fim, são colocadas em salmoura de aproximadamente 10% (m/v), onde ocorre a fermentação láctica.

As azeitonas negras tratadas, são obtidas a partir de frutos que não estão totalmente maduros, enegrecidos mediante oxidação. O amargo é retirado através de um ou mais tratamentos com soluções de NaOH.

Por fim, as azeitonas maduras em salmoura, são colhidas em plena maturação, ou um pouco antes, e devem apresentar uma cor negro-violáceo uniforme. A conservação realiza-se habitualmente da mesma forma que na preparação das azeitonas negras tratadas. As azeitonas são colocadas em salmoura a 8-10% (m/v), onde sofrem uma fermentação, tendo-se o cuidado de manter a salmoura à concentração indicada anteriormente.

Tabela 2 - Características morfológicas da Azeitona Negrinha de Freixo, tal como referido no Caderno de Especificações desta DOP.

Características Morfológicas da Azeitona Negrinha de Freixo	
Caderno de especificações da Negrinha de Freixo - DOP	<ul style="list-style-type: none">– Forma esférica terminando num ligeiro bico.– Peso de 3 a 5 gramas.– Volume de 3 a 5 cm³.– A azeitona madura é de cor preta intensa.– Rendimento em gordura é de 12 a 15%.– Percentagem de polpa é de cerca de 83%.– Calibre terá de ser inferior a 400 frutos/kg.

2.3. Secagem da azeitona

A secagem por ar quente é um método convencional, muito utilizado para realizar a desidratação de frutos e vegetais. A remoção da água dos alimentos, impede o crescimento microbiano, que por sua vez, reduz as reações deteriorantes, o que possibilita, maior tempo de prateleira para o produto e possibilita redução de custos, por exemplo, em embalagens, transporte e armazenamento de produto à temperatura ambiente (Ongen, Sargm, Tetik, & Kose, 2005).

Na Tabela 3 encontram-se compilados os trabalhos realizados em secagem de azeitona até ao momento. Ao observar a referida tabela, verifica-se que os trabalhos têm incidido

sobre as variedades Ascolana tenera, Cassanese, Domat, Thassos e Majatica, produzidas em Itália, Turquia e Grécia, com maior incidência na Itália, onde as azeitonas secas já são um produto bastante conhecido. Nenhum estudo de secagem foi até ao momento realizado em cultivares produzidas em Portugal.

Relativamente aos pré-tratamentos aplicados às azeitonas, verifica-se que o mais comum é a imersão em água quente a 90 °C, seguida da colocação em salmoura a 10% (m/v) (Borzillo, Iannotta, & Uccella, 2000) e (Marsilio, Lanza, Campestre, & Angelis, 2000). Os trabalhos que envolveram o tratamento com NaOH, aplicaram uma concentração de 2% (m/v), seguida de uma salmoura iniciando a 5% (m/v) e aumentando gradualmente até aos 7% (m/v) (Ongen, Sargm, Tetik, & Kose, 2005); (Demir, Gunham, & Yagcioglu, 2007)).

Em relação aos métodos de secagem observou-se que temperaturas de 45 e 50 °C são as mais utilizadas. Contudo, existem trabalhos que aplicaram temperaturas inferiores (ex. 40 °C) até aos 70 °C ((Ongen, Sargm, Tetik, & Kose, 2005); (Demir, Gunham, & Yagcioglu, 2007)). Os equipamentos mais utilizados têm sido a estufa, secador de tabuleiros, secador vertical e túnel de secagem.

Em mais pormenor, verificou-se que o método utilizando água quente teve um pequeno efeito na redução da taxa de desidratação, enquanto que o cloreto de sódio atuou de maneira oposta (Gambella, Piga, Agabbio, & D'hallewin, 2000). De referir que as azeitonas que foram golpeadas, atingiram uma percentagem de humidade residual de 20%, que diferiu significativamente das azeitonas não cortadas. Assim, o corte realizado nas azeitonas foi o principal fator que possibilitou a ocorrência de uma desidratação adequada. O painel de provadores preferiu o grupo de azeitonas que sofreu o corte e a imersão em salmoura a 10% (m/v) durante 10 minutos. Além disso, este grupo de azeitonas ao ser sujeito posteriormente a uma secagem a 50 °C, durante 32 horas, não desenvolveu bolores durante um ano (Gambella, Piga, Agabbio, & D'hallewin, 2000). Noutro estudo, realizado em Itália, verificou-se que a firmeza do fruto diminuiu durante o amadurecimento e processamento, ao contrário do teor de óleo que aumentou (Borzillo, Iannotta, & Uccella, 2000). Os biofenóis totais diminuíram de acordo com os procedimentos seguidos, enquanto a composição em ácidos gordos permaneceu inalterada durante todo o processo. Ao longo do tratamento utilizado (*WOTO*, explicado na Tabela 3), a qualidade do óleo manteve-se (Borzillo, Iannotta, & Uccella, 2000). Ao

usar a microscopia eletrônica de varredura, verificou-se que a estrutura do tecido da azeitona foi muito afetada pelo tratamento térmico aplicado no Método Ferrandina (Marsilio, Lanza, Campestre, & Angelis, 2000). As substâncias pécticas intercelulares também sofreram danos, tendo-se observado separação celular. Além disso, o teor de pectina foi superior nas azeitonas desidratadas do que nas frescas. Em relação ao amolecimento dos tecidos da azeitona, observou-se um aumento após o tratamento térmico, tendo sido determinada uma correlação negativa entre o conteúdo em protopectina e a firmeza (Marsilio, Lanza, Campestre, & Angelis, 2000)

Tabela 3 - Métodos de secagem descritos na literatura e aplicados à azeitona.

Variedade (País)	Pré-tratamento realizado à azeitona	Método de Secagem	Parâmetros Avaliados	Referência
Ascolana tenera (Itália) Azeitonas verdes	Sujeitas a um dos quatro tratamentos: Sem pré-tratamento (controlo) A- Corte da azeitona B- Água a 50 °C durante 10 min C- A+B D- Corte + NaCl (10%, m/v) durante 10 min	Secagem em estufa com ar quente a 50 °C (67 m ³ /min) durante 32 h.	Teores de matéria seca e de humidade residual (curvas de secagem). Na colheita e no final da secagem: pH, acidez titulável, teores de matéria seca, humidade, cinzas e NaCl, atividade da água, análise sensorial e firmeza (parâmetro avaliado de forma subjetiva).	Gambella, Piga, Agabbio, & D'hallewin (2000)
Cassanese (Itália)	Processo <i>Wizened Oinotria (WOTO)</i> : água a 90/100 °C durante 1/5 min, arrefecimento (1-5 min) e salmoura (8-10%, m/v) durante 36 h	Secagem em estufa a 45 °C durante 30 h.	Qualidade do óleo: acidez, índice de peróxidos, K ₂₃₂ , K ₂₇₀ , rancidez (painel) e perfil de ácidos gordos. Ao longo do processo foram avaliados os biofenóis totais e individuais.	Borzillo, Iannotta, & Uccella (2000)
Cassanese (Itália)	Salmoura (1 mês). Água a 90 °C durante 6 min. Salmoura a 10 % (m/v) durante 3 dias.	Secagem numa treliça de madeira, numa estufa a 50 °C durante 17 h. Este processamento designa-se por método Ferrandina.	Teor de humidade, perfil de temperatura numa azeitona localizada na zona central do lote, extração de substâncias pécticas, firmeza, microscopia eletrónica de varredura.	Marsilio, Lanza, Campestre, & Angelis (2000)
Domat (Turquia) Azeitonas verdes	NaOH 2% (m/v). Lavagem. Fermentação em NaCl, iniciando em 5% (m/v) e aumentando gradualmente até aos 7% (m/v), com duração até 45 dias. As azeitonas foram descaroçadas e mergulhadas em 0,4% de ácido láctico para diminuir a concentração de sal e acidez.	Secador de tabuleiros à temperatura (T): 40, 50, 60 e 70 °C. Velocidade do ar: 1 m/s Humidade relativa (Hr): 15% As amostras foram retiradas e pesadas a cada 30 min. Voltaram a ser colocadas na estufa até a massa das amostras atingir um valor constante.	Teor de humidade, teor de gordura, proteína, sal, valor calórico, cor, atividade da água, densidade de partículas, porosidade e análise sensorial. Análise microbiológica: Mesófilos aeróbios totais, bolores, <i>Escherichia coli</i> e <i>Salmonella</i> spp.	Ongen, Sargm, Tetik, & Kose (2005)

Variedade (País)	Pré-tratamento realizado à azeitona	Método de Secagem	Parâmetros Avaliados	Referência
Domat (Turquia) Azeitonas Verdes	NaOH 2% (m/v). Lavagem. Fermentação em NaCl, iniciando em 5% (m/v) e aumentando gradualmente até aos 7% (m/v), com duração até 45 dias (a acidez do meio variou entre 0,75 e 0,90% em ácido láctico). As azeitonas foram descaroadas e mergulhadas em 0,4% de ácido láctico (48 h).	Secador vertical (40, 50, 60 e 70 °C) Velocidade do ar: 1 m/s Humidade relativa (Hr): 15±2% Procederam-se a pesagens a cada 30 min até se atingir um valor constante.	- Cinética de secagem; - Modelação;	Demir, Gunham, & Yagcioglu (2007)
Douro (Portugal) Hojiblanca (Espanha) Cassanese (Itália) Conservolia (Grécia) Taggiasca (Itália) Thassos (Grécia)	Douro: pretas oxidadas (verdes; mistas; pretas) Hojiblanca: pretas oxidadas (verdes; mistas) Cassanese: secas em estufa (método tradicional: água a ferver, retirada do amargor e secagem em forno; método industrial: retirada do amargor e secagem em forno) Conservolia: fermentadas em salmoura (em salmoura; após 6 meses de armazenamento) Taggiasca: fermentadas em salmoura (em salmoura; em salmoura acidificada; em água antes da salmoura; em água antes da salmoura acidificada) Thassos: Secas em sal (4 meses armazenadas em azoto; ácido sórbico; vácuo; ar)	Não Realizado.	Teores de humidade, gordura, fibra dietética, proteína, cinzas, resíduo insolúvel em álcool, estudo de retenção de água, estudo da capacidade de troca iónica e estudo de retenção de catiões.	Jiménez, et al. (2000)

Variedade (País)	Pré-tratamento realizado à azeitona	Método de Secagem	Parâmetros Avaliados	Referência
Majatica (Itália)	Água a 90 °C durante 3 min. Salmoura a 10% (m/v) durante 3 dias.	Colocadas em monocamada na estufa a 50 °C, durante 36 h	a_w , teores de humidade, cinzas, gordura, proteína, perfil de aminoácidos, hidratos de carbono, açúcares individuais (frutose, glucose, sacarose, maltose e isomaltose), fibra dietética total, valor energético, polifenóis totais, sódio, cálcio e ferro.	Lanza, et al. (2015)
Thassos (Grécia) Azeitonas pretas no fim da maturação	Não realizado.	Túnel de secagem (40 °C, 24 h) Embalamento: Ar, vácuo, ou atmosfera modificada (100% N ₂). Armazenamento a 4 °C ou a 20 °C, durante 180 dias.	Acidez, pH, teores de humidade, fenóis totais, extração e purificação dos compostos fenólicos. Análises microbiológicas: contagem total de microrganismos, bolores e leveduras, bactérias ácido-lácticas, <i>Enterobacteriaceae</i> , <i>Staphylococcus</i> , <i>Bacillus</i> , <i>Clostridium</i> .	Mantzouridou & Tsimidou (2011)

Na Tabela 3, no estudo realizado por Demir, Gunham, & Yagcioglu (2007) determinaram-se curvas de secagem de azeitonas verdes, previamente sujeitas a uma imersão em NaOH a 2% (m/v) e a uma fermentação em NaCl (7%, m/v). Demir, Gunham, & Yagcioglu (2007) observaram no início da secagem, a existência de um período rápido de decréscimo do teor de humidade, seguido de um período lento. Verificaram que a cor (avaliada pelas coordenadas do sistema Hunter: *L*, *a* e *b*) variou significativamente com a temperatura da secagem. Adicionalmente, os mais baixos valores para o índice de peróxidos e teor em ácidos gordos livres foram observados nas amostras secas a 50 °C. De referir que a 40 °C, os valores do índice de peróxidos e acidez foram altos, devido aos longos períodos de tempo aplicados durante a secagem. As amostras secas a 50 °C foram preferidas por 82% dos provadores em termos de aceitabilidade geral (textura, sabor, cor e mastigabilidade). Relativamente à qualidade microbiológica, não detetaram *Escherichia coli* e *Salmonella* spp. nas azeitonas verdes, nem nas azeitonas secas. Após 12 meses de armazenamento não se observaram bolores, encontrando-se os mesófilos aeróbios totais ainda numa gama aceitável (Ongen, Sargm, Tetik, & Kose, 2005). Em relação à obtenção de curvas de secagem e sua modelação, foi realizado um estudo envolvendo azeitonas verdes (Demir, Gunham, & Yagcioglu, 2007), sendo este trabalho discutido na próxima secção.

Relativamente às variedades utilizadas nos trabalhos publicados, o estudo realizado por Jiménez, *et al.* (2000) foi o único no qual seis variedades de países diferentes foram estudadas em simultâneo, tendo sido sujeitas a diferentes processamentos. Os restantes trabalhos utilizaram variedades do próprio país nos ensaios. De acordo com Jiménez, *et al.* (2000), observou-se que os teores de humidade e gordura variaram entre as variedades analisadas, devido aos diferentes tratamentos a que tinham sido sujeitas. Os maiores teores de humidade foram determinados nas azeitonas submetidas a um tratamento alcalino (cultivares Douro e Hojiblanca). O tratamento de ebulição aplicado durante o processo tradicional acarretou um efeito de secagem mais intenso sobre os frutos. Na cultivar *Cassanese*, a etapa de ebulição pode ter iniciado uma perda de polissacarídeos e de outros componentes, levando assim a uma diminuição significativa na fibra dietética. Uma diminuição similar foi quantificada na cultivar *Conservolia*. Neste caso, a perda de fibra dietética pode ter ocorrido devido ao maior período em salmoura. Essa diminuição poderá ter sido causada por uma intensa solubilização de polissacarídeos na salmoura e também a maiores modificações devidas às condições químicas de armazenamento

(Jiménez, et al., 2000). Num estudo envolvendo a variedade Majatica, Itália, estudaram-se as características químicas e nutricionais de azeitonas secas pelo método Ferrandina (água a ferver, salmoura e secagem em estufa). Observou-se que os frutos obtidos apresentavam um baixo teor proteico, mas a concentração de aminoácidos essenciais, tais como, treonina, valina, leucina e arginina eram superiores a 100 mg/100 g de parte edível. Essas azeitonas também apresentaram quantidades apreciáveis de açúcares, tais como glucose e frutose, enquanto a sacarose, maltose e isomaltose estavam presentes em concentrações muito baixas. Tal como seria de esperar, o teor de gordura foi elevado (46,9 g/100 g de parte edível), mas com um perfil em ácidos gordos muito balanceado, resultado da predominância dos ácidos gordos monoinsaturados (MUFA), razão ácido oleico/ácido palmítico de 7,9, razão de polinsaturados e saturados (PUFA/SFA) de 0,6, e um índice de $[cis\ MUFA + cis\ PUFA] / [SFA + \text{ácidos gordos } trans\ (TFA)]$ elevado e igual a 6,5. Apesar do processamento, as azeitonas secas continuaram a ser ricas em biofenóis e tocoferóis, podendo ainda ser consideradas uma fonte de fibra (Lanza, et al., 2015)

Ao embalar em vácuo, azoto ou ar, azeitonas da cultivar Thassos previamente secas a 40 °C durante 24 horas, não foram detetados microrganismos indesejados, tais como *Enterobacteriaceae*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus* e *Clostridium*. Além disso, as atmosferas modificadas preveniram o crescimento fúngico a ambas temperaturas de armazenamento (4 e 20 °C), ao contrário das armazenadas ao ar, nas quais foram identificados *Penicillium* e *Aspergillus* spp. Todas as amostras analisadas apresentaram-se como fontes ricas em ingredientes bioativos, tais como o ácido elenólico e respetivo glicosídeo. O hidroxitirosol e seus derivados, ácido cafeico, luteolina 7-O-glicosídeo, derivado da apigenina e um derivado do ácido *p*-cumárico, foram os fenóis predominantes em todas as amostras. Embora os níveis destes compostos tenham diminuído após o processamento e armazenamento, principalmente nas amostras armazenadas a 4 °C, a sua presença é importante para a estabilidade, devido à sua alta capacidade antimicrobiana e atividade antioxidante (Mantzouridou & Tsimidou, 2011).

Em suma, relativamente aos pré-tratamentos aplicados às azeitonas sujeitas a secagem, verificou-se que o mais comum foi a imersão em água quente a 90 °C, seguida da colocação em salmoura a 10% (m/v). Os trabalhos que envolveram tratamentos com hidróxido de sódio, aplicaram uma concentração de 2% (m/v), seguida de uma salmoura iniciando a 5% (m/v) e aumentando gradualmente até aos 7% (m/v). Em relação aos métodos de secagem, observou-se que temperaturas de 45 e 50 °C foram as mais

utilizadas. Contudo, existem trabalhos que aplicaram temperaturas inferiores (ex. 40 °C) até aos 70 °C. Os equipamentos mais utilizados foram a estufa, secador de tabuleiros, secador vertical e túnel de secagem.

Em termos gerais, verifica-se que ainda existem poucos dados na literatura sobre o efeito da secagem em azeitona de mesa e não existem resultados para cultivares portuguesas, havendo necessidade de aumentar o conhecimento nesta área.

2.3.1. Modelação da secagem

Na tecnologia de secagem é importante a modelação matemática dos processos. O objetivo é permitir que se escolha o processo de secagem mais adequado para o fim pretendido e se ajude no dimensionamento do equipamento de secagem (Demir, Gunham, & Yagcioglu, 2007). Ao nível da secagem de produtos vegetais, alguns trabalhos de revisão foram já publicados, tais como Onwude, Hashim, Janius, Nawi, & Abdan (2016), sendo indicados diversos modelos. Na Tabela 4 são apresentadas as equações de alguns desses modelos mais referidos na literatura.

Em relação à azeitona, e tal como referido na secção anterior, Demir, Gunham, & Yagcioglu (2007) foram os únicos que procederam à modelação da secagem de azeitona de mesa verdes (cultivar Domat da Turquia), com o intuito de desenvolver um novo modelo matemático. Estes autores aplicaram aos resultados experimentais diversos modelos, tais como Lewis, Page, Henderson e Pabis, Logarítmico, *Two-term*, *Two-term exponential*, Wang e Singh, Difusão, Verma *et al.*, Henderson e Pabis modificado, Equação de Difusão de Fick simplificada, Midilli e um novo modelo. Relativamente à modelação matemática sobre processos de secagem relacionados com azeitonas de mesa, existe apenas este artigo.

Tabela 4 - Modelos matemáticos amplamente utilizados para descrever a cinética de secagem por convecção (Fonte: (Onwude, Hashim, Janius, Nawi, & Abdan, 2016)).

Modelo	Equação
Lewis ou Newton	$MR = \exp(-k \times t)$
Page	$MR = \exp(-k \times t^n)$
Henderson e Pabis	$MR = a \times \exp(-k \times t)$
Logarítmico	$MR = a \times \exp(-k \times t) + c$
Two-term	$MR = a \times \exp(-k \times t) + c \times \exp(-d \times t)$
Two-term exponential	$MR = a \times \exp(-k \times t) + (1-a) \times \exp(-k \times a \times t)$
Henderson e Pabis modificado	$MR = a \times \exp(-k \times t) + b \times \exp(-g \times t) + c \times \exp(-h \times t)$
Wang e Singh	$MR = 1 + a \times t + b \times t^2$
Difusão	$MR = a \times \exp(-k \times t) + (1-a) \times \exp(-k \times b \times t)$
Verma et al.	$MR = a \times \exp(-k \times t) + (1-a) \times \exp(-g \times t)$
Demir et al.	$MR = a \times \exp(-k \times t)^n + b$

MR: razão de humidade; k, d, g, h: constante de secagem; t: tempo; a, b, c: constantes de modelo; n: constante empírica

2.3.2. Farinhas

Segundo a legislação portuguesa, Portaria n.º 254/2003 de 19 de março, entende-se por farinha, farinha corrigida, farinha composta, farinha autolevedante e sêmolas, o seguinte:

“Farinha será o produto resultante da moenda de grãos de um ou mais cereais, maduros, sãos, não germinados e isentos de impurezas, bem como da sua mistura;

Farinha corrigida, é a farinha resultante da sua mistura com outros ingredientes, aditivos e auxiliares tecnológicos com o objetivo de garantir a estabilidade funcional;

Farinha composta, é a farinha resultante da sua mistura com outros ingredientes, aditivos e auxiliares tecnológicos, incluindo os aditivos permitidos para os produtos finais a cujo fabrico se destina a farinha;

Farinha autolevedante é a farinha composta para usos culinários, resultante da adição de levedantes químicos legalmente autorizados, a um ou mais tipos de farinha estreme;

Sêmola é o produto granuloso resultante da trituração do trigo ou do milho, isento de partículas de sêmea, mesmo que aderentes que passa um tecido de peneiração de 1,25 mm de abertura de malha e fica retido num de 0,16 mm.”

Apesar da legislação considerar apenas farinhas o produto final da moenda de grãos, existem no mercado vários produtos alimentares com a designação de “farinha de alfarroba”, “farinha de castanhas”, “farinha de amêndoa” (Figura 5), entre outros.



Figura 5 - Diferentes tipos de farinha encontrados à venda em Portugal.

Fontes: A) https://www.jumbo.pt/Frontoffice/mercearia_salgada/farina/farina_milho_e_trigo/farinhaem_porcentode_alfarroba250_g/631799/Auchan_Amadora; B) <https://www.naturesbestbounty.com/Product-310-Chestnut-flour-BIO-250g.html>; C) <https://www.elcorteingles.pt/supermercado/0105220753826161-diese-farina-100-amendoa-sem-gluten-biologica-embalagem-200-g/>

Não existem trabalhos realizados sobre farinhas de azeitona de mesa. No entanto, podemos encontrar vária bibliografia em processamento de farinhas de bagaço de azeitona ou farinhas de caroços de azeitonas para biocompósitos. De acordo com Isadounene, Hammiche, Boukerrou, Rodrigue, & Djidjelli (2018) foi realizado um estudo com farinha de bagaço de azeitona, onde adicionaram poli(ácido lático) (PLA) para produzir compostos biodegradáveis. Crizel, et al. (2018) estudaram o efeito da adição de diferentes concentrações de farinha de bagaço de azeitona em filmes à base de quitosano. Já Aouba, Bories, Coutand, Perrin, & Lemercier (2015) realizaram um estudo na indústria de tijolos utilizando farinha de caroço de azeitona, para melhorar o desempenho térmico. Além dos produtos acima mencionados, investigadores da Universidade Católica Portuguesa estão a desenvolver estudos para a utilização de resíduos de uva, tomate e azeitonas para criar produtos funcionais, com alto valor nutricional, que podem ser aplicados em farinhas, pães, temperos, charcutaria e lacticínios (Pintado, Ribeiro, Coelho, & Costa, 2018).

Deste modo, verifica-se que a realização de mais estudos que envolvam cultivares Portuguesas devem ser promovidos, de modo a valorizar este importante produto da nossa economia.

3. Material e Métodos

3.1. Matérias-primas utilizadas

Em 2018, foram adquiridas “azeitonas de conserva Negrinha de Freixo”, em salmoura a 10%, a um produtor da região de Trás-os-Montes.

3.2. Análises realizadas às azeitonas utilizadas nos ensaios

3.2.1. Caracterização física da amostra

Escolheram-se ao acaso 29 azeitonas. Procedeu-se à pesagem individual de cada azeitona com caroço (Kern ACJ/ACS), e realizou-se a medição da altura e do seu diâmetro utilizando um paquímetro (Digital Caliper, Umna 150 mm).

De seguida avaliou-se a cor, utilizando um colorímetro (Konica Minolta CR-400), segundo o sistema CIELAB, avaliando-se as coordenadas L^* , a^* e b^* . O L^* corresponde à luminosidade e varia entre 0 (preto) e 100 (branco), o a^* avalia o conteúdo de vermelho (a^+) a verde (a^-), e o b^* o conteúdo de amarelo (b^+) a azul (b^-). Previamente calibrou-se o aparelho com um padrão branco de referência.

3.2.2. Caracterização química da amostra

Para a realização da caracterização química da azeitona, começou-se por descaroçar a azeitona. Uma parte foi congelada e liofilizada, tendo-se posteriormente triturado a amostra da azeitona (Flama 700W). As amostras foram analisadas de seguida em relação aos parâmetros abaixo indicados

3.2.2.1. Humidade

Para calcular o teor de humidade da amostra fresca e da liofilizada (teor de humidade residual), colocaram-se quatro cadinhos com amostra fresca e quatro cadinhos com amostra liofilizada (entre 2 a 3 gramas) numa estufa a 105 °C (Memert), até se obter peso constante (Método AOAC 925.40) (AOAC, 1995). O teor de humidade foi calculado através da seguinte expressão:

$$\text{Teor de Humidade (\%)} = \frac{(M_1 - M_2)}{M_{\text{amostra}}} \times 100$$

Sendo M_1 = massa do cadinho + amostra no início da secagem; M_2 = massa do cadinho + amostra no final da secagem; $M_{amostra}$ = massa da amostra (em fresco ou liofilizada).

3.2.2.2. pH

A determinação do pH foi efetuada em triplicado, por potenciometria. Uma grama de amostra liofilizada, diluída em 50 ml de H₂O recentemente fervida, foi preparada e o seu valor de pH determinado num potenciómetro. O equipamento foi previamente calibrado, utilizando-se soluções tampão comerciais de pH=7,01 e pH=4,01, à temperatura ambiente. Foi utilizado o potenciómetro Hanna HI 99163.

3.2.2.3. Acidez titulável

Para a determinação da acidez titulável, seguiu-se a NP-1421 (1977), onde se colocou 5 g de amostra liofilizada num balão de fundo redondo e adicionaram-se 25 ml de água destilada fervida. De seguida, aqueceu-se o balão sobre refluxo, durante 30 minutos. Deixou-se arrefecer e transferiu-se para um balão volumétrico de 50 ml, tendo-se completado o volume com água fervida. Homogeneizou-se a solução e procedeu-se à sua filtração. Do filtrado, retiraram-se 25 ml com uma pipeta volumétrica, para um copo de 50 ml com um agitador. Em seguida, mediram-se 10 ml dessa solução e titulou-se com hidróxido de sódio a 0,1 mol/l, usando fenolftaleína como indicador até se ultrapassar o valor de pH de 8,1. Calculou-se o volume de hidróxido de sódio gasto para se atingir o valor de pH de 8,1. As determinações foram sempre realizadas em triplicado. Os resultados foram expressos em gramas de ácido láctico/100 g de peso fresco (p.f.) ou peso seco (p.s.), sendo cada uma das situações devidamente indicada.

3.2.2.4. aw

Para a avaliação da atividade de água na amostra fresca, foi utilizado um medidor de atividade de água (Labswift).

3.2.2.5. Cinzas

Para avaliar o teor de cinzas, realizou-se de novo a trituração de azeitonas depois de as descaroçar, tendo-se colocado 2 a 2,5 gramas de amostra em 4 cadinhos previamente

calcinados durante 2 horas, a 550 °C (Método 940.26) (AOAC, 1995). Os cadinhos com a amostra foram colocados na mufla durante 2 horas. Se após esse tempo, as cinzas não estivessem brancas, adicionava-se ácido nítrico e voltava-se a colocar o cadinho com as cinzas na mufla durante aproximadamente mais 4 horas.

O teor de cinzas foi determinado a partir da seguinte expressão:

$$\text{Teor de Cinzas (\%)} = \frac{P_f - P_i}{\text{Toma de amostra fresca}} \times 100$$

Sendo que:

P_f = Peso final do cadinho com as cinzas

P_i = Peso do cadinho

3.2.2.6. Gordura total

A determinação da gordura foi realizada num aparelho de Soxhlet (P Selecta), usando como solvente éter de petróleo e 0,01% de butilhidroxitolueno (BHT), com um tempo de extração de 24 horas. Posteriormente, de forma a eliminar o solvente, o balão foi colocado num evaporador rotativo (Stuart Re300) e posteriormente numa estufa (Binder c170) a 30 °C, até se obter peso constante. A gordura extraída foi armazenada a -18 °C (P Selecta Templog), para se determinar o perfil em ácidos gordos. O teor de gordura foi expresso em percentagem, utilizando a seguinte equação:

$$\text{Teor de Gordura (\%, p. f.)} = \frac{P_f - P_i}{\text{Toma de amostra fresca}} \times 100$$

Sendo que:

P_f = Peso final do balão com gordura

P_i = Peso inicial do balão

Também se determinou o teor de gordura em %, p.s.

3.3. Aplicação de diferentes tipos de secagem à azeitona Negrinha de Freixo

De seguida procedeu-se à secagem da azeitona Negrinha de Freixo por aplicação de diferentes métodos de secagem - convecção por ar quente, secagem a vácuo e liofilização

– correspondendo a um primeiro ensaio. Depois de verificar qual o método de secagem mais adequado a aplicar no futuro à azeitona Negrinha de Freixo, e de se ter verificado que a amostra obtida se encontrava demasiado salgada, realizou-se um segundo ensaio, onde se estudou o efeito da demolha prévia das azeitonas, antes de proceder à sua secagem. Nos tópicos seguintes descrevem-se os métodos aplicados nesses ensaios realizados.

3.3.1. Primeira experiência - Comparação de diferentes tipos de secagem

Para a preparação da amostra das azeitonas para os diferentes tipos de secagem, fez-se uma lavagem com água às azeitonas, tendo de seguida se procedido ao seu descarçamento com o auxílio de uma faca. Colocaram-se 4 azeitonas em cinco placas de Petri a serem submetidas a cada tipo de secagem e para cada tempo avaliado. Para cada tipo de secagem - convecção por ar quente, secagem a vácuo e liofilização -, procedeu-se a amostragens a diferentes tempos de secagem (1; 2; 4; 6; 9; 15 e 24 horas), com a finalidade de se elaborar curvas de secagem. Contudo, no final dos três métodos de secagem, observou-se que as 24 horas de secagem por convecção por ar quente e vácuo não foram suficientes. Assim sendo, decidiu-se aumentar o tempo de secagem, sendo que na secagem por convecção por ar quente se aumentou o tempo de secagem para 48 horas, enquanto na secagem a vácuo se aplicaram 72 e 96 horas.

3.3.1.1. Cinética de secagem

Para determinar a cinética de secagem, começou-se por calcular os valores de W ($\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{matéria seca}}$). De seguida, determinaram-se as razões da humidade (MR), segundo a equação abaixo.

$$MR = \frac{W - W_e}{W_0 - W_e}$$

sendo $W = \text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{matéria seca}}$ determinado para cada tempo; $W_e = W_{\text{equilíbrio}}$ e $W_0 = W_{\text{início da secagem}}$

O $W_{\text{equilíbrio}}$ foi determinado após a determinação do melhor ajuste da função W versus tempo, segundo os dois modelos indicados abaixo, que incluem uma e duas exponenciais, respetivamente.

$$W = b \times e^{-ct} + a$$

$$W = b \times e^{-ct} + d \times e^{-ft} + a$$

O $W_{equilíbrio}$ correspondeu ao valor de a do melhor ajuste obtido entre as duas equações apresentadas acima, correspondendo ao valor para o qual o W tende quando o tempo $\rightarrow \infty$.

De seguida, determinaram-se as curvas do MR versus tempo para os vários tipos de secagem e procedeu-se ao seu ajuste a vários modelos encontrados na literatura, designadamente, os modelos de Lewis ou Newton, Page, Henderson e Pabis, logarítmico, *two-term*, *two-term exponencial*, Henderson e Pabis modificado, Wang e Singh, difusão, Verma *et al.* e Demir *et al.*, cujas equações se encontram indicadas na Tabela 4.

Para avaliar a qualidade dos ajustes, vários parâmetros foram determinados, designadamente:

$$SSE = \sum_{i=1}^n (MR_{exp,i} - MR_{pre,i})^2$$

sendo $MR_{exp} = MR_{experimental}$ e $MR_{pre} = MR_{previsto pelo modelo}$

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \text{ com } SST = \sum_{i=1}^n (MR_{exp,i} - MR_{médio})^2$$

$$R_{ajustado}^2 = R^2 - adj = 1 - \frac{SSE \times (n-1)}{SST \times \vartheta} \text{ com } \vartheta = n - m$$

$$RMSE = \sqrt{MSE} \text{ com } MSE = \frac{SSE}{\vartheta}$$

Sendo n =número de observações e m =número de parâmetros de cada modelo

Os melhores ajustes foram aqueles que apresentaram valores de SSE e $RMSE$ mais próximos de 0 e de R^2 e $R_{ajustado}^2$ mais próximos de 1.

3.3.2. Segunda experiência – Aplicação da demolha como pré-tratamento da secagem

No final da primeira experiência, a aparência das farinhas estava aceitável. Contudo, a farinha que apresentava melhor aspeto foi a obtida por liofilização e também se percebeu que havia necessidade de se realizar uma demolha prévia das azeitonas, devido ao excesso de sal. Para tal, realizaram-se duas demolhas: uma de 3 dias e outra de 5 dias, com água da rede pública, tendo sido utilizado uma massa de água igual ao dobro da massa das azeitonas.

Depois das azeitonas terem sido sujeitas à demolha, procedeu-se à liofilização por 24 horas. Após o processo de desidratação ter ocorrido, procedeu-se à sua moagem num moinho universal (IKA -Werke M20).

3.3.2.1. Caracterização físico-química das farinhas obtidas

As farinhas obtidas neste ensaio foram caracterizadas físico-quimicamente, tendo-se realizado as análises já referidas anteriormente para a amostra fresca, tais como a cor, a_w , humidade, cinzas e gordura total. Como se pretendeu avaliar as farinhas obtidas em termos nutricionais, procedeu-se ainda à determinação da proteína, perfil de ácidos gordos, sal, hidratos de carbono e valor energético.

3.3.2.1.1. Proteína bruta

Para se determinar o teor de proteína bruta, aplicou-se o método de Kjeldahl, seguindo o procedimento 940.26 (AOAC, 1995). Pesou-se 1 grama de amostra para um tubo de Kjeldahl, e de seguida, adicionou-se uma pastilha de catalisador (Kjetabs), as quais apresentam uma composição de 5 gramas de sulfato de potássio e 0,5 gramas de sulfato de cobre (II). Por fim, adicionaram-se 15 ml de ácido sulfúrico concentrado. De seguida, colocaram-se os tubos a digerir num bloco digestor a uma temperatura de 400 ± 50 °C.

No final da digestão das amostras, ou seja após a conversão do azoto orgânico a ião amónio, deixaram-se arrefecer as mesmas e colocaram-se os tubos no analisador de Kjeldahl (Velp Scientifica UDK 152), onde se realizou a destilação da amónia (formada pela reação do ião amónio com uma base em excesso), a qual foi recolhida num excesso de ácido bórico. De seguida, procedeu-se à titulação do ião dihidrogenoborato com ácido

clorídrico, utilizando um fator de conversão de 6,25, para se obter os valores percentuais de proteína bruta. Os valores obtidos foram expressos em percentagem de proteína bruta em peso fresco (% p.f.) e peso seco (% p.s.).

3.3.2.1.2. Ácidos Gordos

Para a determinação do perfil de ácidos gordos seguiu-se o Regulamento Delegado (UE) 2015/1830 da Comissão, de 8 de julho, tendo sido realizada uma derivatização alcalina, seguida de cromatografia gasosa (GC) e deteção por ionização de chama (FID). O procedimento seguido foi o seguinte: pesaram-se 0,1 g de gordura e adicionaram-se 2 ml de *n*-heptano. Agitou-se a solução e juntaram-se 200 µl da solução metanólica de KOH (2M). Agitou-se durante 30 segundos e deixou-se repousar até a parte superior da solução ficar límpida. Filtrou-se essa solução através de um filtro de seringa de Nylon de 0,2 µm.

3.3.2.1.3. Sal

Para a determinação do teor em sal, pesaram-se cerca de 0,2542 gramas de NaCl, previamente seco em estufa, a 105 °C, tendo-se procedido à sua dissolução em KCl (0,027 mmol/L), e completado o volume até 100 ml. De seguida, pipetaram-se 2,5; 5; 10; 15 e 20 ml da solução anterior para balões de 50 ml. As concentrações obtidas em relação ao sódio foram iguais a 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 e 0,4 mg/ml. De seguida, procedeu-se à determinação do valor da emissão por espectrofotometria de emissão a 592 nm, tendo-se calculado a reta de calibração. A determinação de sal nas amostras foi realizada por pesagem de 0,02 g de cinzas, dissolvidas em 25 ml de KCl, tendo os valores de emissão das soluções obtidas sido lidos a seguir aos padrões. A partir das concentrações de sódio determinadas para as amostras, calcularam-se as concentrações de NaCl, correspondentes.

3.3.2.1.4. Hidratos de Carbono

Após a determinação dos teores em humidade, cinzas, proteína e gordura fez-se o cálculo do teor de hidratos de carbono por diferença, através da seguinte equação:

$$\text{Hidratos de Carbono (\%)} = 100 - \text{Humidade (\%)} - \text{Cinzas (\%)} - \text{Proteína (\%)} - \text{Gordura (\%)}$$

3.3.2.1.5. Determinação do Valor Energético

Após a determinação do teor em proteína, gordura e hidratos de carbono fez-se o cálculo do valor energético expresso em kcal/100 g através da seguinte equação:

$$\text{Valor Energético} = 4 \times (\text{Hidratos de carbono (\%)} + \text{Proteína (\%)}) + 9 \times (\text{Gordura (\%)})$$

3.3.2.1.6. Coeficientes de extinção a 232 e 268 nm

Para a avaliação da absorvância no ultravioleta seguiu-se o Regulamento Delegado (UE) 2015/1830 da Comissão, de 8 de julho, que consiste na seguinte metodologia: 0,6 g de amostra foram dissolvidas em 10 mL de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano). De seguida, fez-se um varrimento das absorvâncias nos comprimentos de onda de 232 a 274 nm, em relação ao iso-octano no seu estado puro. As leituras de absorvância foram efetuadas num espectrofotómetro UV/Visível modelo Genesys™ 10. Os coeficientes de extinção a 232 e 268 nm foram calculados da seguinte forma:

$$K_{232} = \frac{A_{232}}{c \times l}$$

$$K_{268} = \frac{A_{268}}{c \times l}$$

Sendo:

A_{232} e A_{268} = valor de absorvância ao comprimento de onda;

c = concentração do azeite em g / 100 mL;

l = Percurso óptico (1 cm).

3.3.2.1.7. Análise Estatística

O programa utilizado na análise estatística, foi o Minitab (versão 14). Começou-se por avaliar a normalidade e a homogeneidade das variâncias pelos testes de Shapiro-Wilk e Levene respetivamente. Uma vez que os dados se mostraram normais e se observou homogeneidade de variâncias, aplicou-se a ANOVA. No caso de existirem diferenças significativas entre amostras ($p < 0,05$), aplicou-se o teste de Tukey.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização físico-química das azeitonas frescas

Na Tabela 5 apresentam-se os resultados relativos à composição físico-química da azeitona fresca, indicando-se os valores médios e respectivos desvios padrões.

Tabela 5 - Caracterização físico-química de azeitona fresca

Parâmetro	Valor	
Comprimento (mm)	23,11±1,46	
Diâmetro (mm)	19,36±1,10	
Massa (g)	5,53±0,96	
a_w	0,987±0,001	
Cor	L*	53,46±4,51
	a*	1,00±1,12
	b*	32,73±3,14
	C	33,08±2,94
	h	88,23±2,05
pH	4,64±0,02	
Acideza	0,26±0,03 (g ácido láctico/100g, p.f.) 1,02±0,04 (g ácido láctico/100g, p.s.)	
Humidade	74,46±2,81 (% , p.f.)	
Gordura	17,28±1,05 (% , p.f.) 69,13±11,06 (% , p.s.)	
Cinzas	3,13±0,04 (% , p.f.)	
	12,2±0,2 (% , p.s.)	

Ao comparar os valores da caracterização morfológica da Negrinha de Freixo do presente estudo com os do trabalho de Nogueira (2012), verifica-se que relativamente ao comprimento, se obteve um valor médio ligeiramente superior ao indicado no referido trabalho. Em relação ao diâmetro, obteve-se um valor médio superior, 19,36 milímetros, em relação ao indicado por Nogueira (2012) (17,34 mm). Relativamente à massa média das azeitonas (5,53 g), ao comparar a presente amostra com o caderno de especificações, a nossa amostra tem uma massa ligeiramente superior. Segundo o caderno de especificações a massa da variedade Negrinha de Freixo varia entre as 3 e 5 gramas, indo de encontro ao determinado no presente estudo (Tabela 5). Relativamente à atividade de água da amostra utilizada no presente trabalho, esta apresentou um valor médio de 0,987. Como esta atividade de água é superior a 0,98, à temperatura ambiente, a maioria dos microrganismos presentes pode crescer com muita rapidez (Ordóñez *et al.*, 2005). Em relação à cor, pode-se concluir, que a nível da luminosidade (L*), numa escala de 0 (preto) a 100 (branco), se obteve um valor a meio da escala igual a 53,46. O valor de a* apresentou valores menores do que o parâmetro b*, indicando que a cor amarela (b* positivo) contribui mais do que o vermelho (a* positivo) para a cor da azeitona Negrinha

de Freixo. O h (tonalidade) da presente amostra fresca situa-se nos amarelos e por fim, o chroma, que avalia a intensidade ou a pureza da cor, apresentou o valor médio de 33,08, indicando que a cor não é muito intensa.

De modo a caracterizar quimicamente a azeitona Negrinha de Freixo utilizada no presente estudo, foram determinados os teores de acidez, humidade, gordura e cinzas, estando os resultados também apresentados na Tabela 5.

De acordo com os nossos resultados, verificou-se que a acidez expressa em g ácido láctico/100g p.f. foi de 0,26 e de 1,02 g ácido láctico/100g p.s.. A água foi o componente maioritário, representando 74,46%. Este facto era espectável, uma vez que a água é o componente maioritário nas azeitonas. Em relação ao teor de gordura, verificou-se que foi o segundo componente maioritário na nossa amostra com 17,28% em peso fresco. No entanto, em peso seco correspondeu a 69,13%. Comparativamente ao estudo realizado por Nogueira (2012) os valores de humidade e de gordura estão muito próximos aos referidos por esse autor. O mesmo não acontece no teor de cinzas em duas das variedades analisadas por Nogueira (2012), em que os valores são superiores a 0,33%, enquanto na amostra do presente trabalho o valor médio foi de 0,0328% (p.f.).

4.2. Aplicação de diferentes tipos de secagem à azeitona Negrinha de Freixo

De seguida, procedeu-se à secagem da azeitona Negrinha de Freixo, aplicando três métodos: convecção com ar quente, liofilização e vácuo. Na Figura 6 encontra-se representada a a_w em função do tempo, onde se pode concluir que a descida mais rápida na atividade da água foi observada no método da liofilização, para o qual ao fim de 24 horas a a_w era inferior a 0,5, sendo que antes de terem passado as 15 horas já a a_w apresentava valores inferiores a 0,6, obtendo-se produtos microbiologicamente estáveis (Ordóñez et al., 2005). O modelo que apresentou uma descida mais lenta foi a secagem a vácuo, que demorou quase 100 horas para que a a_w apresentasse valores inferiores a 0,5. Neste método só se observaram valores inferiores a 0,6 depois das 75 horas de secagem. No entanto, o método da convecção de ar quente, apresentou o valor mais baixo de atividade de água, chegando quase aos 0,2 ao fim de mais de 45 horas, obtendo-se valores inferiores a 0,6 após aproximadamente 24 horas.

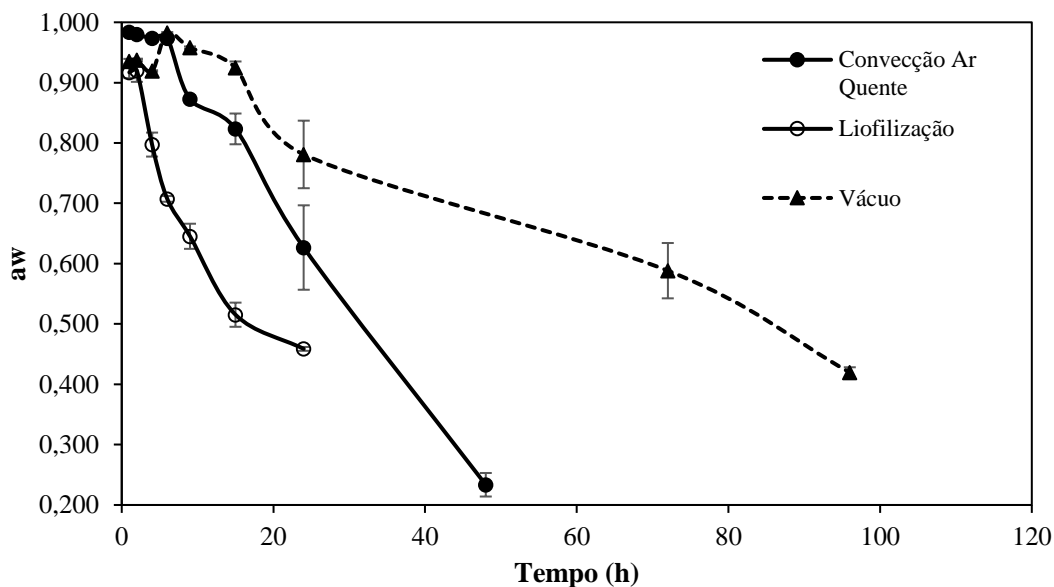


Figura 6 - a_w em função do tempo para os diferentes tipos de secagem

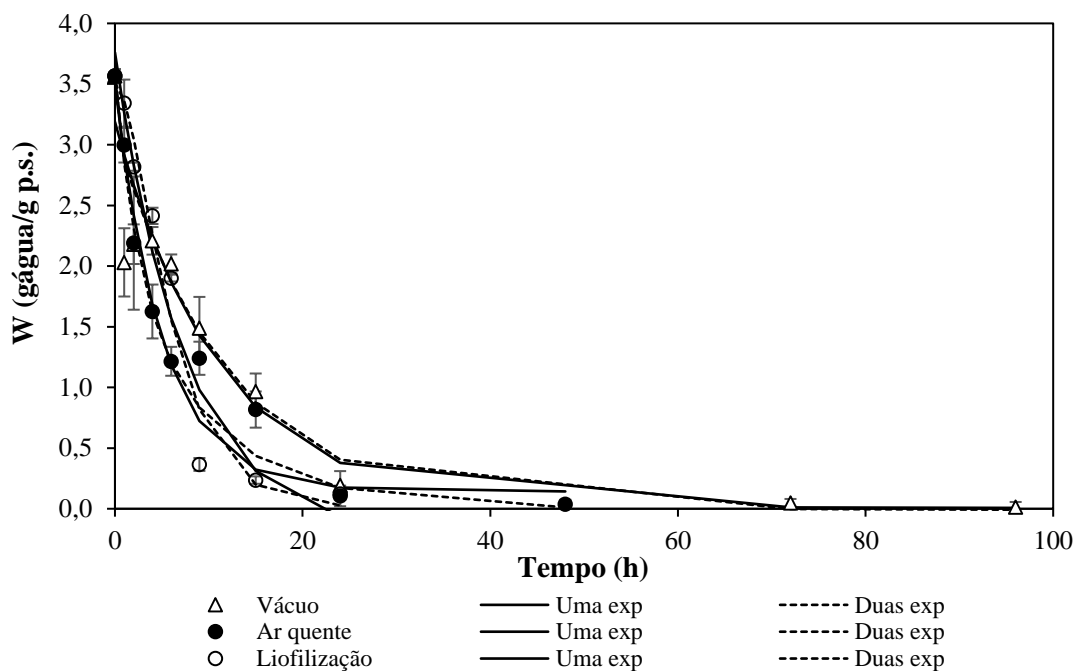


Figura 7 - W (g água/g p.s.) em função do tempo nos diferentes métodos de secagem

Na Figura 7 está representado o W (g água/g p.s.) em função do tempo para os diferentes métodos de secagem: vácuo, ar quente e liofilização. Verificou-se que o comportamento do parâmetro W (g água/g p.s.) em função do tempo foi diferente do da a_w versus tempo, tendo, os três métodos de secagem, um comportamento bastante parecido entre si. Ajustaram-se os pontos experimentais a duas funções exponenciais, com uma ou duas

exponenciais, tal como indicado na Tabela 6. Verificou-se que as diferenças entre as duas funções exponenciais foram pouco significativas, apresentando um comportamento muito semelhante e quase coincidente com os dados experimentais (Figura 7). No método de liofilização, o decréscimo de W foi bastante rápido, enquanto no vácuo foi mais demorado. Para se atingirem baixos valores de W (próximos de zero), a liofilização demorou cerca de 24 horas, a secagem por convecção de ar quente demorou 48 horas e a secagem a vácuo cerca de 96 horas. Tanto na liofilização, como na secagem com ar quente, o processo foi bastante rápido. No início, todos os métodos apresentaram um decréscimo bastante rápido de W (até aproximadamente as 24 horas), sendo que depois a secagem se tornou mais lenta.

Tabela 6 - Modelos determinados para ajustar os valores de W versus tempo, para os diferentes métodos de secagem, com os respectivos intervalos de confiança e parâmetros utilizados para avaliar a qualidade dos ajustes

Método de Secagem	Modelo	Intervalo de confiança dos parâmetros	SSE	R ²	R ² -adj	RMSE
Ar quente	$W = 3,36 \times e^{-0,19t} + 0,14$	3,36 (3,02, 3,69) 0,19 (0,15, 0,24) 0,14 (-0,09, 0,37)	0,122	0,990	0,987	0,143
	$W = 1,61 \times e^{-0,43t} - 0,004 + 2,06 \times e^{-0,10t}$	1,61 (-1,17, 4,39) 0,43 (-0,21, 1,07) -0,004 (-0,35, 0,34) 2,006 (-0,65, 4,66) 0,10 (-0,037, 0,24)	0,045	0,996	0,993	0,106
Vácuo	$W = 3,18 \times e^{-0,09t} + 0,01$	3,18 (2,65, 3,71) 0,09 (0,05, 0,13) 0,00 (-0,40, 0,41)	0,449	0,967	0,958	0,253
	$W = 0,45 \times e^{-17,1t} - 0,009 + 3,123 \times e^{-0,08t}$	0,45 (-0,29, 1,20) 17,1 (-4,18e+07, 4,18e+07) -0,01 (-0,33, 0,32) 3,12 (2,52, 3,72) 0,08 (0,05, 0,12)	0,164	0,988	0,978	0,181
Liofilização	$W = 3,99 \times e^{-0,13t} - 0,23$	3,99 (2,82, 5,17) 0,13 (0,03, 0,23) -0,23 (-1,41, 0,94)	0,659	0,953	0,935	0,363
	$W = -90,45 \times e^{-0,32t} + 0,01 + 93,95 \times e^{-0,30t}$	-90,45 (-7,19e+05, 7,19e+05) 0,32 (-46,64, 47,27) 0,01 (-1,51, 1,53) 93,95 (-7,19e+05, 7,19e+05) 0,30 (-43,5, 44,11)	0,412	0,971	0,932	0,370

Ao observar a Tabela 6, salvo raras exceções, verificou-se que para quase todos os métodos de secagem, o modelo com duas exponenciais foi aquele que melhor se ajustou aos dados experimentais, como se pôde constatar pelos valores de R^2 e R^2 -adj. De facto, obtiveram-se os valores mais elevados de R^2 , iguais a 0,996, 0,988 e 0,971, e R^2 -adj iguais a 0,993, 0,978 e 0,932, para os métodos de secagem com ar quente, vácuo e liofilização, respetivamente, e os valores de SSE e RMSE baixos (SSE iguais a 0,045, 0,164 e 0,412; e RMSE iguais a 0,106, 0,181 e 0,37, respetivamente). Em relação ao modelo de uma exponencial, na liofilização, o valor do R^2 foi inferior ao do modelo com duas exponenciais (0,953 vs 0,971). Contudo, apresentou um R^2 -adj ligeiramente superior (0,935 vs 0,932) e um menor RMSE (0,363 vs 0,371). No entanto, os 2 modelos forneceram ajustes bastante semelhantes entre si, tal como observado na Figura 7.

Relativamente à velocidade de secagem ($-\frac{dW}{dt}$) em função do tempo, os resultados obtidos estão representados na Figura 8.

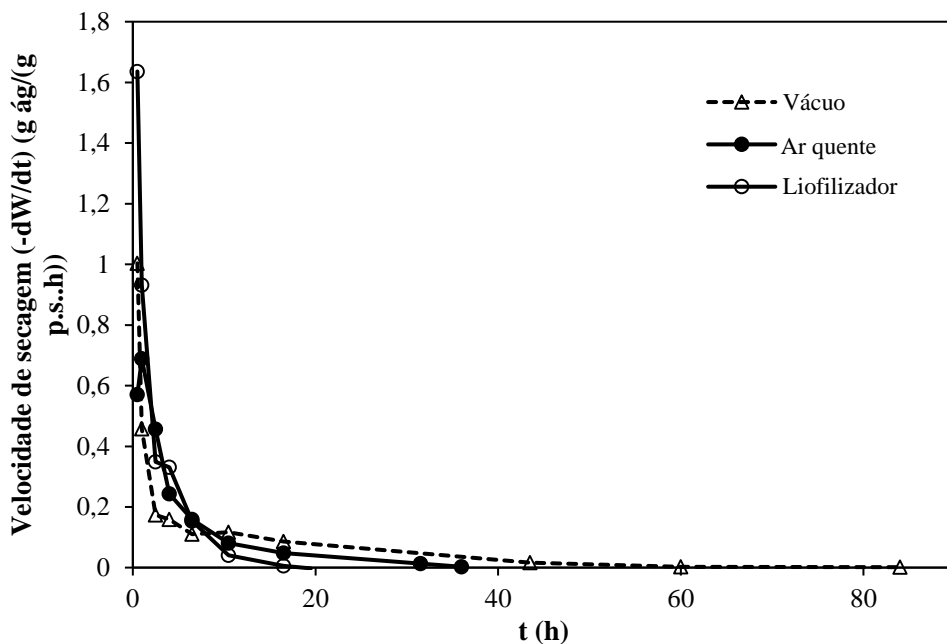


Figura 8 - Velocidade de secagem em função do tempo para os diferentes tipos de secagem.

Observou-se que as curvas de secagem foram semelhantes para os três métodos. Além disso, não se observou a existência de qualquer período de estabilização e de período de velocidade de secagem constante, existindo apenas um período de velocidade decrescente.

Na Figura 9 encontram-se representados os valores da velocidade de secagem em relação a W ($\frac{g \text{ água}}{g \text{ matéria seca}}$), para os três processos de desidratação. Verificou-se a ausência de qualquer período de velocidade de secagem constante, uma vez que esta depende da difusão da humidade do interior das azeitonas para a superfície. Na mesma figura estão representadas as linhas relativas ao seguinte modelo sigmoidal:

$$-\frac{dW}{dt} = y_0 + \frac{a}{1 + e^{\frac{x_0 - W}{b}}}$$

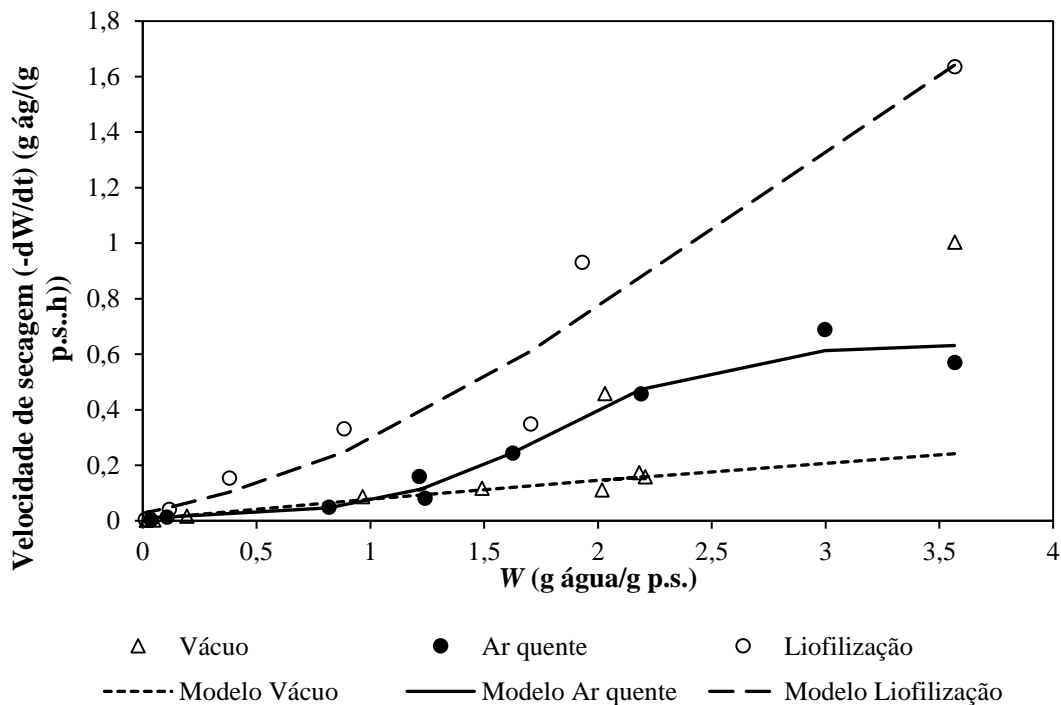


Figura 9 - Velocidade de secagem em função do W para os diferentes tipos de secagem e linhas relativas ao modelo sigmoidal.

Como se pode concluir pela Figura 9 e Tabela 7, a qualidade do ajuste das curvas de secagem em monocamada, segundo o modelo sigmoidal, para os diferentes métodos de secagem foi bastante razoável com valores de R^2 a variar entre 0,767 e 0,970, e R^2 -adj entre 0,651 e 0,953. Os três métodos de secagem apresentaram comportamentos diferentes, com equações distintas. As curvas da Figura 9 mostraram que no início da secagem, a liofilização foi o método que apresentou os maiores valores de velocidade de secagem, enquanto o vácuo foi o método que apresentou mais oscilações, resultando num pior ajuste (menores valores de R^2 e R^2 -adj; e maiores valores de SSE e RMSE). Pelo contrário, o melhor ajuste foi obtido para a convecção por ar quente, com um SSE e um

RMSE cerca de 10 e 3 vezes inferiores, respetivamente, em relação aos outros dois métodos de secagem, sugerindo um comportamento sigmoidal para os dados experimentais. Em termos gerais, verificou-se que para os três métodos de secagem, à medida que as azeitonas vão perdendo água, a velocidade de secagem vai diminuindo e depende menos do W .

Tabela 7 – Equações matemáticas e qualidade dos ajustes sigmoidais da velocidade de secagem versus W

Tipo de Secagem	Equação	SSE	R ²	R ² -adj	RMSE
Vácuo	$-\frac{dW}{dt} = -24,8 + \frac{25,8}{1 + e^{(-38,3-W)/11,6}}$	0,198	0,767	0,651	0,182
Ar quente	$-\frac{dW}{dt} = 0,00737 + \frac{0,629}{1 + e^{(1,81-W)/0,365}}$	0,016	0,970	0,953	0,056
Liofilização	$-\frac{dW}{dt} = -0,148 + \frac{2,30}{1 + e^{(2,38-W)/0,952}}$	0,128	0,945	0,903	0,179

4.3. Modelos de secagem

Foram testados diferentes modelos de secagem, nomeadamente: Lewis ou Newton, Page, Henderson e Pabis, Logarítmico, *Two-term*, *Two-term exponential*, Henderson e Pabis Modificado, Wang e Singh, Difusão, Verma *et al.* e Demir *et al.*, aos diferentes métodos de secagem. Observou-se que os três melhores modelos para os métodos de secagem foram diferentes. No entanto, o modelo de Verma *et al.* foi um dos três melhores para todos os métodos, sendo que na secagem por vácuo apresentou um valor R² de 0,973 e R²-adj de 0,966, na secagem por ar quente os R² e R²-adj foram iguais a 0,993 e 0,990, e na liofilização a 0,967 e 0,953 respetivamente. Contudo, na secagem por vácuo, o modelo Henderson e Pabis Modificado foi o melhor modelo com valores de R² de 0,984 e R²-adj de 0,963 seguido do modelo de Difusão, com valores iguais aos de Verma *et al.* No método de convecção por ar quente verificou-se que o modelo de Difusão também apresentou valores iguais aos do modelo de Verma *et al.*, seguidos do modelo *Two-Term* com valores de R² de 0,993 e R²-adj de 0,989. Por último, para o método de liofilização, o modelo de Page foi o melhor, com valores de R² iguais a 0,986 e R²-adj de 0,983, seguido pelo modelo de Wang e Singh com um R² de 0,986 e R²-adj de 0,983.

Tabela 8 - Modelos e equações matemáticas estabelecidos para o MR versus tempo, e respectivos parâmetros indicativos da qualidade dos ajustes para os diferentes tipos de secagem.

	Modelo	Equação	SSE	R ²	R ² -adj	RMSE
<i>Vácuo</i>	Lewis ou Newton	MR = exp(-K*t) MR = exp(-0,096*t)	0,080	0,924	0,924	0,094
	Page	MR = exp(-K*t^n) MR = exp(-0,205*t^0,635)	0,039	0,963	0,958	0,070
	Henderson e Pabis	MR = a*exp(-K*t) MR = 0,883*exp(-0,078*t)	0,050	0,952	0,946	0,079
	Logarítmico	MR = a*exp(-K*t)+c MR = 0,882*exp(-0,078*t)+0,001	0,052	0,951	0,937	0,086
	<i>Two-term</i>	MR = a*exp(-K*t)+c*exp(-d*t) MR = 0,153*exp(-17,08*t)+0,847*exp(-0,071*t)	0,029	0,973	0,959	0,069
	<i>Two-term exponential</i>	MR = a*exp(-K*t)+(1-a)*exp(-K*a*t) MR = 0,111*exp(-0,743*t)+0,890*exp(-0,082*t)	0,051	0,951	0,945	0,080
	Henderson e Pabis Modificado	MR = a*exp(-k*t)+b*exp(-g*t)+c*exp(-h*t) MR = 0,266*exp(-10,56*t)-18,26*exp(-0,133*t)+18,99*exp(-0,128*t)	0,017	0,984	0,963	0,066
	Wang e Singh	MR = 1+a*t+b*t^2 MR = 1-0,057*t+0,001*t^2	0,237	0,774	0,745	0,172
	Difusão	MR = a*exp(-k*t)+(1-a)*exp(-k*b*t) MR = 0,154*exp(-10,07*t)+0,846*exp(-0,071*t)	0,028	0,973	0,966	0,063
	Verma et al.	MR = a*exp(-k*t)+(1-a)*exp(-g*t) MR = 0,846*exp(-0,071*t)+0,154*exp(-17,05*t)	0,028	0,973	0,966	0,063
	Demir et al.	MR= a*exp(-k*t)^n+b MR= 0,880*exp(-0,953*t)^0,081+0,001	0,052	0,948	0,922	0,095
	<i>Convecção por ar quente</i>	Lewis	Mr = exp(-k*t) Mr = exp(-0,189*t)	0,018	0,981	0,981
Page		MR = exp(-K*t^n) MR = exp(-0,260*t^0,757)	0,011	0,989	0,987	0,038
Henderson e Pabis		MR = a*exp(-K*t) MR = 0,957*exp(-0,162*t)	0,025	0,974	0,970	0,060

	Logarítmico	MR = $a \cdot \exp(-K \cdot t) + c$ MR = $0,925 \cdot \exp(-0,186 \cdot t) + 0,047$	0,022	0,977	0,970	0,060
	Two-term	MR = $a \cdot \exp(-K \cdot t) + c \cdot \exp(-d \cdot t)$ MR = $0,577 \cdot \exp(-0,091 \cdot t) + 0,438 \cdot \exp(-0,497 \cdot t)$	0,007	0,993	0,989	0,037
	<i>Two-term exponential</i>	MR = $a \cdot \exp(-K \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-K \cdot a \cdot t)$ MR = $0,233 \cdot \exp(-0,552 \cdot t) + 0,767 \cdot \exp(-0,129 \cdot t)$	0,012	0,988	0,986	0,041
	Henderson e Pabis Modificado	Mr = $a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-g \cdot t) + c \cdot \exp(-h \cdot t)$ Mr = $0,311 \cdot \exp(-0,091 \cdot t) + 0,437 \cdot \exp(-0,498 \cdot t) + 0,268 \cdot \exp(-0,091 \cdot t)$	0,007	0,993	0,981	0,048
	Wang e Singh	MR = $1 + a \cdot t + b \cdot t^2$ MR = $1 - 0,080 \cdot t + 0,001 \cdot t^2$	0,292	0,696	0,653	0,204
	Difusão	MR = $a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$ MR = $0,427 \cdot \exp(-0,478 \cdot t) + 0,573 \cdot \exp(0,091 \cdot t)$	0,007	0,993	0,990	0,034
	Verma et al.	MR = $a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-g \cdot t)$ MR = $0,573 \cdot \exp(-0,091 \cdot t) + 0,427 \cdot \exp(-0,478 \cdot t)$	0,007	0,993	0,990	0,034
	Demir et al.	MR = $a \cdot \exp(-k \cdot t)^n + b$ MR = $0,925 \cdot \exp(-0,421 \cdot t)^{0,442} + 0,047$	0,021	0,978	0,964	0,065
Liofilização	Lewis	Mr = $\exp(-k \cdot t)$ Mr = $\exp(-0,132 \cdot t)$	0,063	0,944	0,944	0,095
	Page	MR = $\exp(-k \cdot x^n)$ MR = $\exp(-0,068 \cdot t^{1,296})$	0,016	0,986	0,983	0,052
	Henderson e Pabis	MR = $a \cdot \exp(-K \cdot t)$ MR = $1,06 \cdot \exp(-0,147 \cdot t)$	0,060	0,946	0,937	0,100
	Logarítmico	MR = $a \cdot \exp(-K \cdot t) + c$ MR = $1,119 \cdot \exp(-0,129 \cdot t) - 0,068$	0,058	0,948	0,927	0,108
	<i>Two-term</i>	MR = $a \cdot \exp(-K \cdot t) + c \cdot \exp(-d \cdot t)$ MR = $-25,01 \cdot \exp(-0,308 \cdot t) + 26 \cdot \exp(-0,297 \cdot t)$	0,038	0,966	0,94	0,098
	<i>Two-term exponential</i>	MR = $a \cdot \exp(-K \cdot t) + (1-a) \cdot \exp(-K \cdot a \cdot t)$ MR = $0,0002 \cdot \exp(-801,8 \cdot t) + (0,9998) \cdot \exp(-0,135 \cdot t)$	0,068	0,939	0,929	0,107
	Henderson e Pabis Modificado	Mr = $a \cdot \exp(-k \cdot t) + b \cdot \exp(-g \cdot t) + c \cdot \exp(-h \cdot t)$ Mr = $0,217 \cdot \exp(-0,212 \cdot t) + 96,58 \cdot \exp(-0,309 \cdot t) - 95,81 \cdot \exp(-0,311 \cdot t)$	0,038	0,966	0,882	0,137
	Wang e Singh	MR = $1 + a \cdot t + b \cdot t^2$	0,016	0,986	0,983	0,052

	MR = 1-0,095*t+0,002*t^2				
Difusão	MR = a*exp(-k*t)+(1-a)*exp(-k*b*t) MR = -27,26*exp(-0,297*t)+28,26*exp(-0,287*t)	0,037	0,967	0,953	0,086
Verma et al.	MR = a*exp(-k*t)+(1-a)*exp(-g*t) MR = -27,16*exp(-0,297*t)+28,16*exp(-0,288*t)	0,037	0,967	0,953	0,086
Demir et al.	MR= a*exp(-k*t)^n+b MR= 1,126*exp(-0,663*t)^0,192-0,076	0,071	0,937	0,890	0,133

Nas Figuras 10, 11 e 12 estão representados os dados experimentais e as curvas relativas aos três modelos que originaram os melhores ajustes.

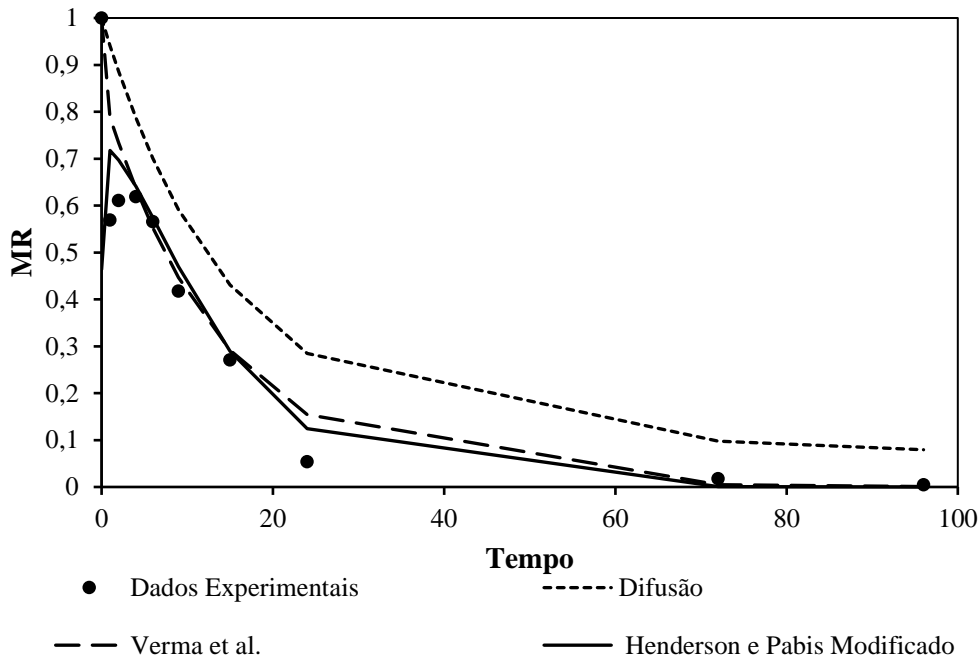


Figura 10 - MR em função do tempo para a secagem a vácuo com as linhas relativas aos três melhores modelos.

Ao observar a Figura 10, relativa à secagem a vácuo, os modelos de Verma *et al.* e Henderson e Pabis modificado se ajustaram bem aos pontos experimentais. Pelo contrário, a linha relativa ao modelo da Difusão mostrou-se ligeiramente acima dos pontos experimentais. Contudo, este modelo apresentou parâmetros que avaliam a qualidade do ajuste iguais aos obtidos para o modelo de Verma *et al.*, mostrando a importância da representação gráfica dos modelos obtidos.

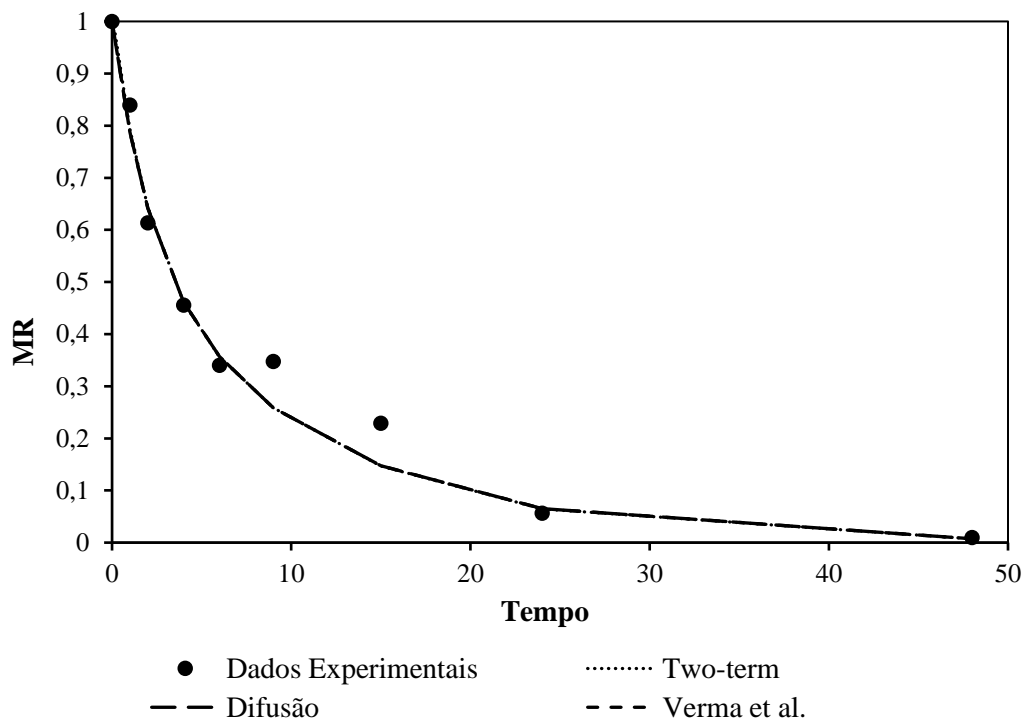


Figura 11 - MR em função do tempo para a secagem por convecção por ar quente com as linhas relativas aos três melhores modelos.

Na convecção por ar quente, as curvas dos três modelos sobrepuseram-se, sendo que os três modelos testados se ajustaram de forma muito semelhante aos pontos experimentais. De facto, os parâmetros SSE, R^2 , R^2 -adj e RMSE determinados para esses três modelos foram muito semelhantes entre si.

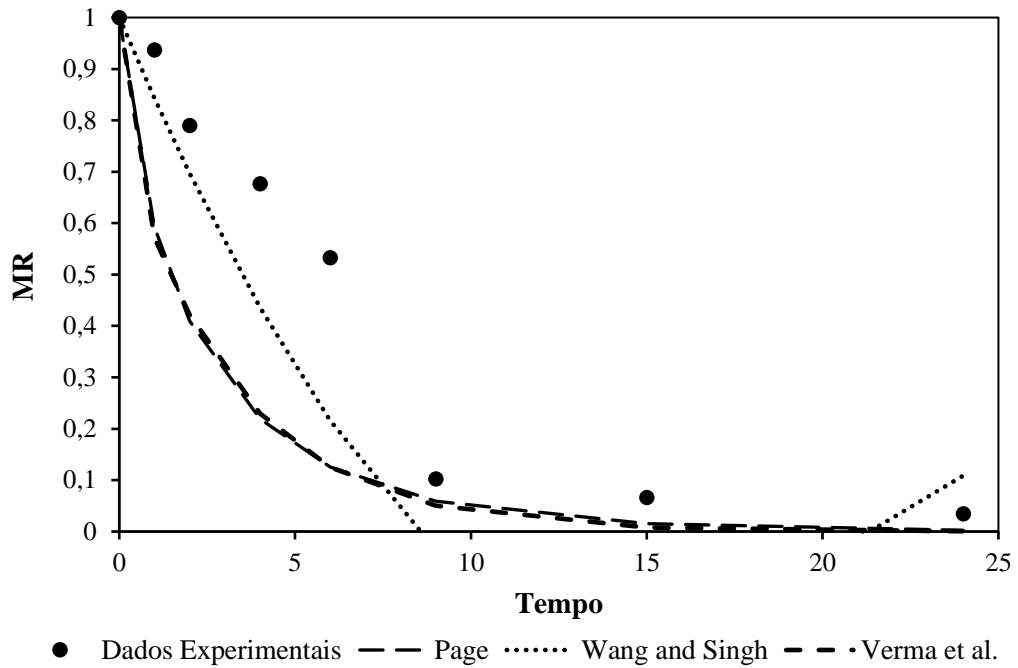


Figura 12 - MR em função do tempo para a liofilização com as linhas relativas aos três melhores modelos.

Para o método da liofilização, os três melhores modelos não se ajustaram tão bem aos dados experimentais como nos outros dois métodos de secagem. Os modelos de Page e Verma *et al.* sobrepuseram-se, ao contrário do modelo de Wang e Singh que se afastou dos anteriores.

4.4. Caracterização físico-química das farinhas obtidas

De modo a se obter farinhas de azeitona com uma a_w inferior a 0,6 (produto considerado microbiologicamente estável), secaram-se azeitonas por convecção com ar quente durante 24 e 48 horas, liofilização por 24 horas, e a vácuo durante 96 horas. Estes tempos foram estabelecidos tendo em conta a Figura 6.

Após se ter procedido à secagem de azeitonas pelos métodos acima indicados, determinaram-se os valores de a_w e de cor às farinhas obtidas (Tabela 9).

Tabela 9 - Caracterização das farinhas obtidas em relação à a_w e cor.

Tipo de secagem	a_w	Cor			
		L*	a*	b*	C
Ar quente					
24 horas	0,627±0,070 ^c	26,22±5,62 ^a	7,45±0,59 ^{a,b}	2,69±4,59 ^a	8,96±1,19 ^a
48 horas	0,234±0,020 ^a	24,62±2,50 ^a	7,16±0,56 ^{a,b}	1,59±2,14 ^a	7,61±0,40 ^a
Vácuo					
96 horas	0,420±0,008 ^b	23,89±1,03 ^a	8,16±0,52 ^b	2,14±1,34 ^a	8,52±0,43 ^a
Liofilização					
24 horas	0,459±0,003 ^b	47,96±2,79 ^b	6,70±0,64 ^a	21,55±1,41 ^b	22,59±1,16 ^b

Em relação aos valores de a_w , verificou-se que a convecção por ar quente durante 24 horas foi o método que originou uma farinha com um valor de a_w mais elevado, 0,627, sendo superior a 0,6, indicando que se poderá observar desenvolvimento microbiano. Pelo contrário, o valor mais baixo de a_w foi obtido para a farinha produzida por ar quente durante 48 horas, 0,234. Para o método mais demorado, vácuo durante 96 horas, a farinha apresentou uma a_w de 0,420, sendo inferior ao limite estabelecido, bem como para a farinha obtida por liofilização durante 24 horas com uma a_w igual a 0,459.

Em relação à cor, observou-se que a farinha obtida por ar quente durante 24 horas, apresentou um baixo nível da luminosidade (L*), numa escala de 0 (preto) a 100, igual a 26,22, ou seja, mais escura. Contudo, esta farinha não se apresentou estatisticamente diferente das farinhas obtidas por convecção de ar quente 48 horas e vácuo 96 horas. Pelo contrário, a farinha obtida por liofilização 24 horas apresentou um valor significativamente superior de L*, ou seja, mais clara. O parâmetro a*, determinado nas quatro farinhas, apresentou valores semelhantes, tendo-se só observado diferenças significativas nas farinhas obtidas após liofilização (24 h) e vácuo (96 h). O parâmetro b* medido na farinha obtida por liofilização (24 h) foi o mais elevado, indicando uma farinha mais amarela do que as farinhas obtidas por convecção de ar quente (24 e 48 h) e vácuo

(96 h). Relativamente ao croma, que avalia a intensidade ou a pureza da cor, verificou-se a existência de diferenças significativas entre a farinha obtida por liofilização (24 h) e os restantes métodos de desidratação. Em relação à amostra fresca (Tabela 5), verificou-se que a farinha obtida por liofilização foi aquela que mais se aproximou aos valores determinados na amostra fresca e, portanto, que sofreu menos alterações a nível da cor.

Na Tabela 10, apresentam-se os teores de humidade, gordura e cinzas em % de peso fresco para as diferentes farinhas obtidas após aplicação de diferentes métodos de secagem.

Tabela 10 - Caracterização das farinhas obtidas em relação à humidade, gordura e cinzas

Método de Secagem	Humidade (%, p.f.)	Gordura (%, p.f.)	Cinzas (%, p.f.)
Ar quente			
24 horas	4,42±1,18 ^b	56,0±1,6 ^a	18,9±2,4 ^b
48 horas	0,96±1,01 ^a	59,0±3,4 ^a	17,6±2,2 ^{a,b}
Vácuo			
96 horas	1,18±0,78 ^a	60,8±2,2 ^a	18,6±0,5 ^{a,b}
Liofilização			
24 horas	3,88±0,02 ^b	56,9±2,17 ^a	16,1±0,1 ^a

Verificou-se que as farinhas com os menores teores de humidade foram obtidas com convecção por ar quente 48 horas e vácuo 96 horas. No caso da convecção de ar quente de 48 horas, o valor do teor de humidade da farinha obtida por este processo diminuiu bastante face à farinha obtida após 24 horas, correspondendo a uma diminuição de $\frac{4,42-0,96}{4,42} \times 100 = 96\%$.

Já em relação ao teor de gordura, não se observaram diferenças significativas entre as diferentes farinhas, variando entre 56 e 61% (p.f.). No caso do teor de cinzas, mesmo que tenham sido observadas diferenças significativas entre a liofilização (24 h) e por ar quente (24h), os valores foram bastantes próximos, variando entre 16 e 19% (p.f.).

Adicionalmente, procedeu-se à identificação dos ácidos gordos presentes nas farinhas obtidas a partir de azeitonas liofilizadas (24 horas), após convecção por ar quente durante 48 horas e vácuo durante 96 horas.

Tabela 11 – Perfil em ácidos gordos (%) determinados nas farinhas obtidas por liofilização (24 horas), secagem por ar quente (48 horas) e vácuo (96 horas)

	Liofilização 24 horas	Ar quente 48 horas	Vácuo 96 horas
C16:0	12,34±0,32 ^a	12,22±0,52 ^a	12,64±0,33 ^a
C16:1	0,86±0,02 ^a	0,91±0,12 ^{a,b}	1,04±0,02 ^b
C17:0	0,03±0,01 ^a	0,02±0,01 ^a	0,03±0,01 ^a
C18:0	1,47±0,02 ^a	1,60±0,06 ^b	1,59±0,01 ^b
C18:1	81,17±0,37 ^a	80,90±1,03 ^a	80,23±0,28 ^a
C18:2	2,66±0,07 ^a	2,87±0,33 ^a	2,94±0,09 ^a
C18:3	0,72±0,01 ^a	0,72±0,01 ^a	0,72±0,02 ^a
C20:0	0,29±0,01 ^a	0,31±0,02 ^a	0,32±0,01 ^a
C20:1	0,34±0,01 ^a	0,32±0,01 ^a	0,33±0,01 ^a
C22:0	0,10±0,01 ^a	0,11±0,01 ^a	0,12±0,01 ^a
C24:0	0,02±0,01 ^a	0,03±0,01 ^a	0,03±0,01 ^a
SFA	14,26±0,35 ^a	14,29±0,58 ^a	14,73±0,33 ^a
MUFA	82,37±0,34 ^a	82,13±0,92 ^a	81,60±0,29 ^a
PUFA	3,38±0,07 ^a	3,58±0,34 ^a	3,66±0,12 ^a

Como se pode verificar na Tabela 11, com a exceção do C16:1 e C18:0, não se observaram diferenças significativas entre as amostras. O composto maioritário foi o ácido oleico (C18:1), com percentagens iguais a 81,17; 80,90 e 80,23 para as amostras liofilizada, convecção por ar quente durante 48 horas e vácuo durante 96 horas, respetivamente. Este ácido gordo não sofreu alterações resultantes do processo de desidratação aplicado. O ácido palmítico (C16:0) foi o segundo ácido gordo mais representativo, apresentando-se com percentagens iguais a 12,34; 12,22 e 12,64% para as amostras liofilizada, convecção por ar quente durante 48 horas e vácuo durante 96 horas, respetivamente.

Uma vez que o ácido oleico foi o predominante, com percentagens próximas dos 80%, os MUFAs variaram entre os 81,60 e 82,37%, seguidos dos SFAs (14,26 a 14,73%). Já os PUFAs apresentaram percentagens inferiores a 5% (3,38 a 3,66%), principalmente devidas ao ácido linoleico (C18:2), seguido do ácido linolénico (C18:3).

Em relação à aparência visual das farinhas produzidas, como podemos observar na Figura 13, no final dos estudos dos métodos de secagem, a aparência das farinhas obtidas variou entre elas. Face aos resultados obtidos, a liofilização foi o método que originou a farinha com a aparência mais satisfatória, tendo sido o método mais rápido. Assim sendo, foi o método escolhido, para realizar os estudos subsequentes. No entanto, ao provarmos essa farinha percebeu-se que a mesma estava bastante salgada. Assim sendo, realizou-se uma demolha prévia das azeitonas.



Figura 13 - Farinhas obtidas por diferentes métodos de secagem: Vácuo 96 horas; B) Convecção por ar quente 48 horas; e C) Liofilização 48 horas

4.5. Efeito da demolha prévia das azeitonas nas propriedades físico-químicas das farinhas obtidas

Uma vez que se considerou que a farinha obtida por liofilização estava um pouco salgada, procedeu-se à caracterização físico-química das farinhas obtidas após demolha das azeitonas durante 3 e 5 dias.

Tabela 12 - Caracterização físico-química das farinhas de azeitona obtidas após 3 e 5 dias de demolha em relação à a_w e cor

	a_w	Cor				
		L^*	a^*	b^*	C	h
Sem demolha	0,536±0,045 ^b	47,96±2,79 ^b	6,70±0,64 ^{a,b}	21,55±1,41 ^b	22,59±1,16 ^b	72,64±2,64 ^b
Demolha de 3 dias	0,447±0,018 ^a	50,74±0,85 ^b	5,75±0,16 ^a	22,90±0,28 ^b	23,61±0,26 ^b	75,91±0,42 ^b
Demolha de 5 dias	0,568±0,012 ^b	41,21±3,15 ^a	7,16±0,41 ^b	15,30±1,84 ^a	16,91±1,57 ^a	64,71±3,44 ^a

Na Tabela 12 estão apresentados os valores de a_w e dos parâmetros da cor relativos à farinha liofilizada sem demolha e às liofilizadas com demolha de 3 e 5 dias. Os valores de atividade de água foram semelhantes entre a liofilizada sem demolha e com demolha de 5 dias, tendo sido superior à obtida por liofilização com demolha de 3 dias. Contudo todos os valores foram inferiores a 0,6, indicando que o desenvolvimento microbiano se encontra dificultado. Em relação à cor, não se observaram diferenças significativas entre a liofilização sem demolha e a liofilização após demolha de 3 dias. Pelo contrário, a farinha obtida após demolha de 5 dias, seguida de liofilização, apresentou a menor luminosidade (L^*) e o maior valor para o parâmetro a^* (tons avermelhados). Pelo contrário, apresentou os menores valores de b^* (menos amarelo), C (menor intensidade) e de h, com um valor de 64,71.

Na Tabela 13 apresentam-se os teores de humidade, gordura, proteína, cinzas e sal para a amostra sem demolha e com demolha de três e cinco dias, em relação ao peso fresco (p.f.) e ao peso seco (p.s.).

Tabela 13 - Caracterização das farinhas obtidas sem e após demolha, em relação à humidade, gordura, proteína, cinzas e sal

		Humidade	Gordura	Proteína	Cinzas	Sal
Sem demolha	(%,p.f.)	3,88±0,02 ^b	56,86±2,17 ^a	3,69±0,11 ^a	16,15±0,08 ^c	9,28±0,29 ^c
	(%,p.s.)		59,16±2,26 ^A	3,84±0,12 ^A	16,80±0,09 ^C	9,65±0,30 ^C
Demolha de 3 dias	(%,p.f.)	2,90±0,05 ^a	60,87±0,23 ^a	3,91±0,05 ^b	12,81±0,06 ^b	7,17±0,55 ^b
	(%,p.s.)		62,69±0,24 ^A	4,02±0,05 ^B	13,19±0,06 ^B	7,38±0,56 ^B
Demolha de 5 dias	(%,p.f.)	6,41±0,53 ^c	56,59±4,59 ^a	4,00±0,01 ^b	10,12±0,36 ^a	5,13±0,48 ^a
	(%,p.s.)		60,47±4,90 ^A	4,27±0,01 ^C	10,81±0,45 ^A	5,48±0,51 ^A

Observaram-se diferenças significativas nos teores de humidade das farinhas obtidas sem e após demolha, tendo variado entre 2,90% na amostra com demolha de três dias e 6,41% na amostra demolhada durante cinco dias. Em relação ao teor de gordura, este componente foi o maioritário, tendo variado entre 56,59 e 60,87% (p.f.) e entre 59,16 e 62,69% (p.s.), não se tendo verificado diferenças significativas entre as amostras. Observaram-se diferenças significativas entre as amostras em relação à proteína, tendo o menor valor sido obtido para a farinha produzida sem demolha.

No teor de cinzas, verificou-se um decréscimo após se ter efetuada a demolha, tendo o valor mais elevado de 16,15% (p.f.) ou 16,80% (p.s.) sido obtido sem demolha, seguido do da amostra com demolha de 3 dias (12,81%, p.f. ou 13,19%, p.s.). Os valores mais baixos foram observados na amostra demolhada de cinco dias, 10,12% (p.f.) ou 10,81% (p.s.). Estes resultados eram esperados porque a demolha provoca a saída do sal, existente no fruto. Por último, e de forma idêntica ao observado nas cinzas, verificou-se que o teor de sal foi diminuindo gradualmente à medida que a demolha foi realizada, tendo variado entre 9,28% (p.f.) ou 9,65% (p.s.) sem demolha e 5,13% (p.f.) ou 5,48% (p.s.) após demolha de 5 dias.

De forma a completar a informação nutricional das farinhas de azeitona desenvolvidas no presente trabalho, na Tabela 14 apresentam-se os valores de hidratos de carbono em % de peso fresco e o valor energético em kcal por 100 gramas de peso fresco.

Tabela 14 - Caracterização das farinhas obtidas em relação aos hidratos de carbono e valor energético

	Hidratos de carbono (%, p.f.)	Valor energético (kcal/100g, p.f.)
Sem demolha	19,42±2,38	604,18±4,66
Demolha de 3 dias	19,51±0,39	641,51±0,67
Demolha de 5 dias	22,88±5,49	616,83±10,09

Os hidratos de carbono variaram entre 19,42 e 22,88 % (p.f.) para as farinhas obtidas sem demolha e após 5 dias de demolha, respetivamente. O valor energético deste novo produto desenvolvido rondou as 604 a 642 kcal/100 g (p.f.).

Realizou-se a avaliação do perfil dos ácidos gordos das farinhas obtidas - sem demolha e com demolha de 3 e 5 dias, seguida de liofilização durante 24 horas (Tabela 15).

Tabela 15 – Percentagem dos ácidos gordos nas farinhas obtidas por liofilização durante 24 horas, sem e com demolha prévia.

Ácido gordo	Sem demolha	Demolha 3 dias	Demolha 5 dias
C16:0	13,43±1,13 ^a	13,17±0,14 ^a	13,42±0,14 ^a
C16:1	1,08±0,06 ^a	1,08±0,01 ^a	1,05±0,01 ^a
C17:0	0,03±0,01 ^a	0,03±0,01 ^a	0,03±0,01 ^a
C18:0	1,75±0,08 ^a	1,69±0,01 ^a	1,68±0,02 ^a
C18:1	79,30±1,19 ^a	79,47±0,29 ^a	79,53±0,18 ^a
C18:2	2,82±0,10 ^a	2,82±0,04 ^a	2,68±0,03 ^a
C18:3	0,73±0,03 ^a	0,77±0,01 ^a	0,77±0,01 ^a
C20:0	0,35±0,01 ^a	0,35±0,01 ^a	0,34±0,01 ^a
C20:1	0,34±0,01 ^a	0,34±0,01 ^a	0,34±0,01 ^a
C22:0	0,12±0,01 ^a	0,11±0,01 ^a	0,12±0,01 ^a
C24:0	0,03±0,01 ^a	0,19±0,29 ^a	0,03±0,01 ^a
SFA	15,72±1,16 ^a	15,54±0,32 ^a	15,62±0,14 ^a
MUFA	80,72±1,16 ^a	80,88±0,28 ^a	80,92±0,17 ^a
PUFA	3,55±0,09 ^a	3,58±0,05 ^a	3,45±0,04 ^a

Observando-se a Tabela 15 pode verificar-se que não foram detetadas diferenças significativas entre as amostras, o que indica que a demolha não afetou os ácidos gordos presentes na gordura das três farinhas produzidas. O composto maioritário continuou a ser o ácido oleico (C18:1), com percentagens entre os 79,30 e 79,53. Este ácido gordo é monoinsaturado, explicando a maior quantidade deste tipo de ácidos gordos (MUFA), os quais apresentaram uma percentagem próxima dos 81%. O segundo ácido gordo maioritário foi o ácido palmítico (C16:0), explicando a percentagem de ácidos gordos saturados (SFA) obtida, próxima dos 15%. Por fim, refira-se que os ácidos gordos

polinsaturados (PUFA), corresponderam a cerca de 4%, sendo o ácido linoleico (C18:2) o que mais contribuiu para essa percentagem, seguido do ácido linolénico (C18:3).

De forma a avaliar o grau de oxidação da gordura extraída a partir das três farinhas de azeitona elaboradas, determinaram-se os coeficientes de extinção a 232 e 268 nm (K_{232} e K_{268} , respetivamente), estando os valores apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Valores dos coeficientes de extinção a 232 e 268 nm da amostra fresca e das farinhas de azeitona obtidas por liofilização durante 24 horas, sem e com demolha prévia

	Amostra Fresca	Sem demolha	Demolha 3 dias	Demolha 5 dias
K_{232}	5,94±0,83 ^{a,b}	4,60±1,02 ^{a,b}	6,08±0,28 ^b	4,34±0,34 ^a
K_{268}	1,17±0,06 ^{a,b}	0,97±0,10 ^a	1,38±0,17 ^b	1,02±0,09 ^a

Relativamente aos valores de K_{232} , indicativos da presença de sistemas diénicos conjugados (oxidação primária), verificou-se a não existência de diferenças significativas entre a gordura extraída da amostra fresca com a da farinha produzida sem demolha ou após demolha de 5 dias. Já a farinha obtida após demolha de 3 dias, apresentou um valor ligeiramente superior ao das restantes amostras, mas da mesma ordem de grandeza destas.

Em relação aos valores de K_{268} , indicativos da presença de sistemas triénicos conjugados (oxidação secundária), obtiveram-se resultados idênticos ao K_{232} . Novamente, não se observaram diferenças significativas entre a amostra fresca e a sem demolha ou com demolha de 5 dias. Pelo contrário, a gordura da farinha obtida com demolha de 3 dias, apresentou um valor ligeiramente superior ao das restantes amostras. Em termos gerais, os resultados sugerem que a demolha seguida de liofilização não induz a ocorrência de oxidação.

Por fim, compararam-se os valores de K_{232} e K_{268} obtidos para as três farinhas de azeitona elaboradas no presente trabalho com os valores indicados para o azeite (Regulamento Delegado (UE) 2015/1830, 2015). Verificou-se que os valores de K_{232} foram muito elevados em comparação com os indicados para o azeite virgem (2,60). Em relação ao K_{268} , como todos os valores foram inferiores a 1,70, os óleos extraídos das farinhas estão na categoria de óleo de bagaço de azeitona.

5. Conclusão

No presente trabalho, desenvolveram-se farinhas de azeitona, com o intuito de acrescentar valor às azeitonas, utilizando azeitona de mesa Negrinha de Freixo, sendo esta uma DOP.

Ao desidratar esta azeitona por liofilização, convecção de ar quente e vácuo, verificou-se que o primeiro método foi o mais rápido, ao contrário do vácuo, que foi o mais lento. Ao estudar a cinética de secagem, verificou-se a existência de um período de velocidade decrescente, apresentando os três métodos de secagem algumas diferenças de comportamento, originando equações distintas. De entre os modelos de secagem testados, o modelo de Verma *et al.* foi um dos três melhores para todos os métodos. Na secagem por vácuo, o modelo Henderson e Pabis Modificado foi o que apresentou o melhor ajuste, seguido do modelo de Difusão. Na convecção por ar quente verificou-se que o modelo de Difusão foi também um dos melhores. Para a liofilização, o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, seguido do modelo de Wang e Singh.

Para obter farinhas com uma atividade da água inferior a 0,6, aplicou-se a liofilização por 24 horas, a convecção com ar quente durante 48 horas e vácuo por 96 horas. De entre as farinhas obtidas, a produzida por liofilização foi a que apresentou o aspeto mais satisfatório e a nível da cor foi a que sofreu menos alteração, tendo sido este método escolhido para realizar os estudos posteriores. Relativamente aos ácidos gordos, não se observaram diferenças significativas entre os diferentes métodos, sendo o ácido oleico o maioritário.

Uma vez que a farinha obtida por liofilização 24 horas se apresentava bastante salgada, procedeu-se à demolha para diminuir o sal, durante 3 e 5 dias. Estes dois períodos permitiram unicamente baixar o teor em sal nas farinhas, não se tendo observado diferenças significativas nos restantes parâmetros avaliados. Além disso, a demolha seguida de liofilização por 24 horas não induziu a ocorrência de oxidação da gordura, tal como constatado pelos valores de K_{232} e K_{268} . Contudo, estes parâmetros estão acima dos máximos estabelecidos para o azeite.

Em suma, a farinha de azeitona poderá ser um novo produto a ser elaborado pela indústria da azeitona de mesa, surgindo como um produto inovador a ser utilizado na elaboração de novos pratos, e podendo aumentar a valorização da azeitona de mesa e a sua rentabilização, quando, por exemplo, as azeitonas não poderem ser aparentemente

comercializadas (azeitonas de baixo calibre, com manchas ou cortes que são considerados defeitos visuais).

Bibliografia

- AOAC. (1995). Association of Official Analytical Chemists. *Official Methods of Analysis of AOAC International*.
- Aouba, L., Bories, C., Coutand, M., Perrin, B., & Lemerrier, H. (2015). Properties of fired clay bricks with incorporated biomasses: Cases of Olive Stone Flour and Wheat Straw residues. In *Construction and Building Materials* (Vol. 102, pp. 162-170). Editorial Board.
- Aponte, M., Ventrino, V., Blaiotta, G., Volpe, G., Farina, V., Avellone, G., . . . Moschetti, G. (2010, Feb). Study of green Sicilian table olive fermentations through microbiological, chemical and sensory analyses. *Food Microbiology*, 27(1), 162-70.
- Barranco, B., Fernández-Escobar, R., & Rallo, L. (2008). *El Cultivo del Olivo*. MundiPrensa.
- Borzillo, A., Iannotta, N., & Uccella, N. (2000). Oinotria table olives: Quality evaluation during ripening and processing by biomolecular components. *European Food Research and Technology*, 212: 113-121.
- COI. (2018, Novembro). *Conselho Olícola Internacional*. Retrieved from Olives de Table - Table Olives: <http://www.internationaloliveoil.org/estaticos/view/132-world-table-olive-figures?fbclid=IwAR2guriTbEY2o8f4PyXHPVnN2wc6pZyNyxJD07wNsOhcRbXDNYcA1wIGj00>
- Crizel, T. d., Rios, A. d., Alves, V. D., Bandarra, N., Moldão-Martins, M., & Flôres, S. H. (2018). Active food packaging prepared with chitosan and olive pomace. *Food Hydrocolloids*, 74, 139-150.
- Demir, V., Gunham, T., & Yagcioglu, A. (2007). Mathematical modelling of convection drying of green table olives. *Biosystems Engineering*, 47-53.
- DOOR, C. (2019). *Agricultura e Desenvolvimento Rural*. Retrieved 01 07, 2019, from <https://ec.europa.eu/agriculture/quality/door/list.html?locale=pt>
- FAOSTAT. (2016). *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. Retrieved from <http://www.fao.org/faostat/en/#data>

- Fernández, A. G., Díez, M. F., & Adams, M. R. (1997). *Table Olives - Production and processing*. Chapman & Hall.
- Gambella, F., Piga, A., Agabbio, M., & D'hallewin, G. (2000). Effect of different pre-treatments on drying of green table olives (Ascolana tenera var.). *Grasas y Aceites*, 51, 173-176.
- INE. (2018). *Instituto Nacional de Estatística* . Retrieved from Estatísticas Agrícolas 2017: www.ine.pt
- Isadounene, S., Hammiche, D., Boukerrou, A., Rodrigue, D., & Djidjelli, H. (2018, Janeiro). Accelerated Ageing of Alkali Treated Olive Husk Flour Reinforced Polylactic Acid (PLA) Biocomposites: Physico-Mechanical Properties. *Polymers & Polymer Composites*, 26, 223-232.
- Jiménez, A., Rodríguez, R., Fernández-Caro, I., Guillén, R., Fernández-Bolanos, J., & Heredia, A. (2000). Dietary fibre content of table olives processed under different European styles: study of physico-chemical characteristics. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1903-1908.
- Kailis, S., & Harris, D. (2007). *Producing Table Olives*. Landlinks Press.
- Kastorini, C. M., Millionis, H. J., Goudevenos, J. A., & Panagiotakos, D. B. (2010). Mediterranean diet and coronary heart disease: Is obesity a link? - A systematic review. *Nutrition, Metabolism & Cardiovascular Diseases*, 20, 536-551.
- Lanza, B., Di Serio, M. G., Russi, F., Iannucci, E., Giansante, L., Di Loreto, G., & Di Giacinto, L. (2015). Evaluation of the nutritional value of oven-dried table olives (cv. Majatica) processed by the Ferrandina style. *La Rivista italiana delle Sostanze Grasse Grasse*, 91(2), 117-127.
- Leitão, F., Potes, M. d., Calado, M. L., & Almeida, F. J. (1986). *Descrição de 22 Variedades de Oliveira Cultivadas em Portugal*. Lisboa: Direção-Geral de Planeamento e Agricultura.
- Mantzouridou, F., & Tsimidou, M. Z. (2011, Junho). Microbiological quality and biophenol content of hot air-dried Thassos cv. table olives upon storage. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 113(6), 786-795.

- Marsilio, V., Lanza, B., Campestre, C., & Angelis, M. (2000). Oven-dried table olives: textural properties as related to pectic composition. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80, 1271-1276.
- Ministério da Agricultura. (2009). *Anexo I - "Principais características da "Azeitona de Conserva Negrinha de Freixo"*.
- Nogueira, F. (2012). Contribuição para a caracterização de "Azeitonas de mesa mistas ao natural" produzidas de forma tradicional em Trás-os-Montes: aspectos morfológicos, químicos e microbiológicos. *Tese de Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar, Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior Agrária de Bragança*.
- Norma Portuguesa NP - 3034. (2012). Azeitonas de mesa. Definição, classificação, características, acondicionamento e rotulagem.
- NP - 1421. (1977). Géneros alimentícios derivados de frutos e de produtos hortícolas - Determinação de Acidez.
- Ongen, G., Sargm, S., Tetik, D., & Kose, T. (2005). Hot Air Drying of Green Table Olives. *Food Technol Biotechnol*, 43(2), 181-187.
- Onwude, D. I., Hashim, N., Janius, R. B., Nawi, N. M., & Abdan, K. (2016). Modeling the Thin-Layer Drying of Fruits and Vegetables: A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 599-618.
- Ordóñez, J. A., Rodríguez, M. I., Álvarez, L. F., Sanz, M. L., & Minguillon, G. D. (2005). Tecnologia dos Alimentos. In P. L. F., & Juan A. Ordóñez-Pereda (Ed.), *Componentes dos Alimentos e Processos* (Vol. 1, pp. 202-203). São Paulo, Brasil: Artmed.
- Pereira, A. P., Pereira, J. A., Bento, A., & Estevinho, L. (2009). Qualidade microbiológica de azeitonas de mesa comercializadas em Portugal. *V Simpósio Nacional de Olivicultura*, (p. 28). Santarém.
- Pintado, M., Ribeiro, T., Coelho, M., & Costa, J. (2018, Janeiro 17). Investigadoras criam farinhas e temperos com resíduos da azeitona e do tomate. (Lusa, Interviewer)
- Portaria n.º 254/2003. (2003, Março 19). *Diário da República n.º 66/2003, Série I-B de 2003-03-19*. Retrieved from Ministérios da Economia, da Agricultura,

Desenvolvimento Rural e Pescas, da Saúde e das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente: <https://dre.pt/pesquisa/-/search/215483/details/maximized>

Regulamento Delegado (UE) 2015/1830. (2015, Julho 8). alteração do Regulamento N° 2568/91 CEE relativo às características do azeite e do óleo de bagaço de azeitona e aos métodos de análise relevantes. *Official Journal of the European Union*(L266), 9-13.