



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliva: uma revisão da literatura

*Autora: Camili Rapacki*

*Orientadora: Professora Ligia Damasceno Ferreira Marczak*

*Coorientadora: Doutoranda Roberta Riéffel*

Porto Alegre, outubro de 2022



Autora: Camili Rapacki

*Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química*

Orientadora: Professora Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Coorientadora: Doutoranda Roberta Riéffel

Banca Examinadora:

Jordana Corralo Spada, Professora Adjunta, DEQUI/UFRGS

Simone Jacobus Berlitz, Doutora em Nanotecnologia Farmacêutica/UFRGS

Porto Alegre

2022

## AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química e à UFRGS, pela contribuição na minha formação acadêmica e profissional, por todos os ensinamentos e pela oportunidade de realizar a graduação em uma universidade pública de referência.

À Professora Ligia, pela proposição do tema, pelo exemplo de dedicação e propósito como profissional e principalmente pela constante gentileza, carinho e incentivo durante minha caminhada no curso.

À Roberta, pela atenção e compreensão, por estar sempre presente e disposta esclarecendo minhas dúvidas e pelo apoio durante toda essa etapa.

Aos amigos que fiz durante o intercâmbio em Portugal e aos amigos que fiz durante a graduação, em especial à Bianca, Gabriela, Renê e Tailíni pelas boas lembranças, compreensão e parceria.

À Cingrid, minha amiga, confidente e colega de trabalho, por todo o apoio, incentivo e suporte durante boa parte da graduação.

À minha irmã Nicoli que sempre esteve ao meu lado me incentivando e torcendo por mim e que sempre foi um exemplo. Pela nossa parceria e cumplicidade e por tudo que conquistamos.

Ao meu pai Tito que sempre fez o possível e o impossível para que pudéssemos ter uma boa educação e um futuro melhor. Pai, sou eternamente grata a tudo que fizestes por nós, por todos os dias que acordou antes de mim e deixou o café pronto, por todas as vezes que levantou antes do sol nascer para me levar até o ônibus para ir para o estágio ou para o trem.

À minha mãe Lourdes que, mesmo não estando mais presente fisicamente sempre estará presente em pensamentos, pelo amor, generosidade, inteligência e tudo que nos ensinou enquanto pode.

## RESUMO

Os resíduos agrícolas e alimentares representam um problema ambiental e econômico em todo o planeta, o que significa que a valorização dessas matrizes é de extremo interesse e necessidade do ponto de vista da economia circular. A indústria do processamento do óleo de oliva produz uma grande quantidade de resíduos, de modo que o número de estudos relacionados a esse tema está crescendo significativamente. O processamento em duas fases da oliva gera um único subproduto, que é o bagaço semissólido rico em compostos bioativos, principalmente em compostos fenólicos com características antioxidantes. A procura por antioxidantes naturais faz com que haja interesse no desenvolvimento de métodos de extração desses compostos para aplicações diversas, principalmente, por meio de técnicas com menor impacto ambiental. O objetivo do presente trabalho é realizar uma revisão narrativa da literatura e discutir os métodos encontrados para a extração de compostos fenólicos do bagaço da oliva. A metodologia adotada definiu critérios de inclusão e exclusão para tornar a pesquisa menos tendenciosa, mais abrangente e relevante possível. Os métodos encontrados na literatura e analisados nesse trabalho investigam diferentes técnicas de extração de compostos fenólicos como: extração por solventes convencionais e alternativos, bem como extração assistida por ultrassom (EAU), por micro-ondas (EAM), por membranas (EAMM), por homogeneização de alto cisalhamento (EAH), por alta pressão hidrostática (EAAPH) e por fluido supercrítico. Além dos diferentes métodos encontrados, outro fator importante para obtenção da matriz fenólica de interesse é a escolha do solvente. Por isso, os estudos mais recentes, além de investigar a técnica, realizam testes com solventes menos poluentes, como por exemplo: etanol e solventes eutéticos naturais. Por fim, os diversos métodos de extração de componentes fenólicos do bagaço da oliva, demonstraram resultados positivos e promissores para a utilização desses compostos em aplicações como alimentos funcionais, cosméticos e fármacos.

**Palavras-chave:** *economia circular, resíduos agroindustriais, bagaço da oliva, compostos fenólicos*

## ABSTRACT

Agricultural and food waste represent an environmental and economic issue across the globe, which means that the recovery of these by-product has extreme interest and necessity from circular economy perspective. The olive oil processing industry produces a substantial amount of waste and the number of studies related to this topic is growing significantly. The two-phase processing of olive generates only one by-product: the semi-solid pomace rich in bioactive compounds, mainly in phenolic compounds with antioxidant activity. The interest for natural antioxidants brings the need to develop extraction methods of these compounds for different applications mainly through techniques with less environmental impact. The aim of this work is to conduct a narrative review of the literature and discuss the methods for the extraction of phenolic compounds from olive pomace. The adopted methodology defined inclusion and exclusion criteria to make the research less biased, as comprehensive, and as relevant as possible. The methods found and analyzed in this work investigate different techniques of extraction of phenolic compounds such as: extraction by conventional and alternative solvents, as well as ultrasound assisted-extraction (EAU), microwave assisted-extraction (EAM), membranes assisted-extraction (EAMM), high shear homogenate assisted-extraction (EAH), high hydrostatic pressure assisted-extraction (EAAPH) and by supercritical fluid extraction. In addition to the different methods, another important factor for obtaining the phenolic matrix is the choice of solvent. Therefore, in addition to investigating the technique the most recent studies conduct tests with less polluting solvents, such as ethanol and natural eutectic solvents. Finally, the various phenolic compounds extraction methods from olive pomace have shown positive and promising results considering the use of these compounds in applications such as functional foods, cosmetics and pharmaceuticals.

**Keywords:** *circular economy, agro-industrial by-products, olive pomace, phenolic compounds*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comportamento da produção global de oliva e óleo de oliva .....	3
Figura 2: Esquematização do ciclo de valorização de fitoquímicos ativos a partir de subprodutos da agroindústria agroalimentar .....	6
Figura 3: Compostos fenólicos presentes no óleo e bagaço da oliva .....	8
Figura 4: Principais compostos fenólicos do bagaço da oliva .....	9
Figura 5: Fluxograma das etapas realizadas para a pesquisa de revisão narrativa da literatura .....	12
Figura 6: Relação dos métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliva encontrados nesse trabalho de revisão da literatura .....	14
Figura 7: Formação e colapso das bolhas provocados pelas ondas ultrassônicas.....	20

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira por solventes convencionais.....	17
<b>Tabela 2:</b> Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira por solventes alternativos .....	18
<b>Tabela 3:</b> Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira por ultrassom .	21
<b>Tabela 4:</b> Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira por micro-ondas .....	24
<b>Tabela 5:</b> Outros métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira .....	27

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BW	Membrana de Osmose Reversa
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
EAH	Extração Assistida por Homogeneização de Alto Cisalhamento
EAM	Extração Assistida por Micro-ondas
EAMM	Extração Assistida por Membranas
EAAPH	Extração Assistida por Alta Pressão Hidrostática
EAU	Extração Assistida por Ultrassom
GAE	Equivalente a Ácido gálico
NF	Membrana de Nanofiltração
PS	Peso Seco
CFT	Compostos Fenólicos Totais



## SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Fundamentação Teórica	3
2.1	Processamento da Oliva	3
2.2	Métodos de extração contínua do óleo de oliva	4
2.2.1	Extração contínua de três fases	4
2.2.2	Extração contínua de duas fases	4
2.3	Resíduos do processamento da oliva	5
2.4	Compostos fenólicos do bagaço da oliva	7
2.5	Aplicações	9
3	Materiais e Métodos	12
4	Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliva	14
4.1	Extração por Solventes	15
4.2	Extração Assistida por Ultrassom	19
4.3	Extração Assistida por Micro-ondas	22
4.4	Outros Métodos	25
4.4.1	Extração Assistida por Alta Pressão Hidrostática	25
4.4.2	Extração Assistida por Homogeneização de Alto Cisalhamento	25
4.4.3	Extração Assistida por Membranas	26
4.4.4	Extração por Fluido Supercrítico	26
5	Considerações Finais e Sugestões para Trabalhos Futuros	29
	REFERÊNCIAS	31



## 1 Introdução

O rápido crescimento da população mundial e o comportamento de consumo de alimentos são as principais razões para a seu desperdício. Logo, os resíduos agrícolas e alimentares representam um problema significativo em todo o mundo, devido aos efeitos que possuem sobre o meio ambiente, economia e sociedade.

Conforme o Relatório do Índice de Desperdício Alimentar (2021), estima-se que cerca de 931 mil toneladas de resíduos alimentares foram geradas em 2019, representando cerca de 17% da produção mundial. Os maiores responsáveis por esses números são América Latina com 200 kg e Europa com 180 kg per capita anual. O Brasil é um dos maiores produtores de alimentos do mundo e a estimativa de desperdício alimentar é de 60 kg per capita anual, representando cerca de 12,6 toneladas ao ano.

Os estudos acerca do aproveitamento desses resíduos estão crescendo de forma relevante de modo a demonstrar sua importância, uma vez que buscam transformar esses resíduos em subprodutos com valor agregado. Existem diversas aplicações de interesse, como na alimentação animal, produção de combustível e energia. Entretanto, recentemente, começou-se a explorar esses subprodutos como fonte de compostos bioativos para os setores farmacêutico, cosmético e nutracêutico.

A redução do desperdício alimentar é de extremo interesse ambiental e econômico, uma vez que agrega valor a esses resíduos e permite que sejam aproveitados ao máximo com as técnicas atualmente existentes. Assim como o consumo, os resíduos e subprodutos da indústria olivícola cresceram proporcionalmente. A procura por antioxidantes naturais e o elevado teor em compostos bioativos presentes na composição desses subprodutos, fazem com que a sua valorização seja uma excelente oportunidade para o setor.

Os resíduos gerados do processamento da oliva apresentam potencial do ponto de vista da economia circular, uma vez que podem fornecer compostos bioativos naturais para aplicações industriais em substituição a compostos sintéticos em alimentos e fármacos, por exemplo. Desse modo, reduzir o desperdício da indústria de óleo de oliva, cujo consumo tem aumentado acentuadamente é de extremo interesse, uma vez que esse resíduo apresenta propriedades benéficas à saúde e propriedades organolépticas.

Nesse contexto, o presente trabalho busca fundamentar a relevância do assunto, por meio de revisão narrativa da literatura. Esse estudo revisa e discute os diversos métodos utilizados para extrair compostos fenólicos do bagaço da oliva, adotando uma metodologia que delimita o campo de pesquisa. A presente pesquisa se faz necessária, considerando a importância econômica e ambiental da utilização desse resíduo tanto para o Estado do Rio Grande do Sul, quanto para outros países produtores de oliva. Desse modo, o presente trabalho possui como objetivos específicos: selecionar publicações que investiguem a extração de compostos fenólicos do resíduo da oliva, reunir esses estudos seguindo critérios de inclusão e exclusão e discutir sobre os métodos de extração utilizados.

O presente trabalho está dividido da seguinte forma: a seguir, no segundo capítulo apresenta a fundamentação teórica, na qual são descritos o processamento da oliva, os

métodos de extração do óleo, o bagaço sólido gerado, bem como os compostos fenólicos encontrados e as possíveis aplicações para esse resíduo; em seguida, o terceiro capítulo descreve a metodologia utilizada para a realização dessa revisão da literatura; o quarto capítulo descreve os métodos de extração dos compostos fenólicos do bagaço da oliveira, bem como os trabalhos selecionados para discussão dessa revisão; por fim, o quinto capítulo apresenta as considerações finais e sugestões de trabalhos futuros.

## 2 Fundamentação Teórica

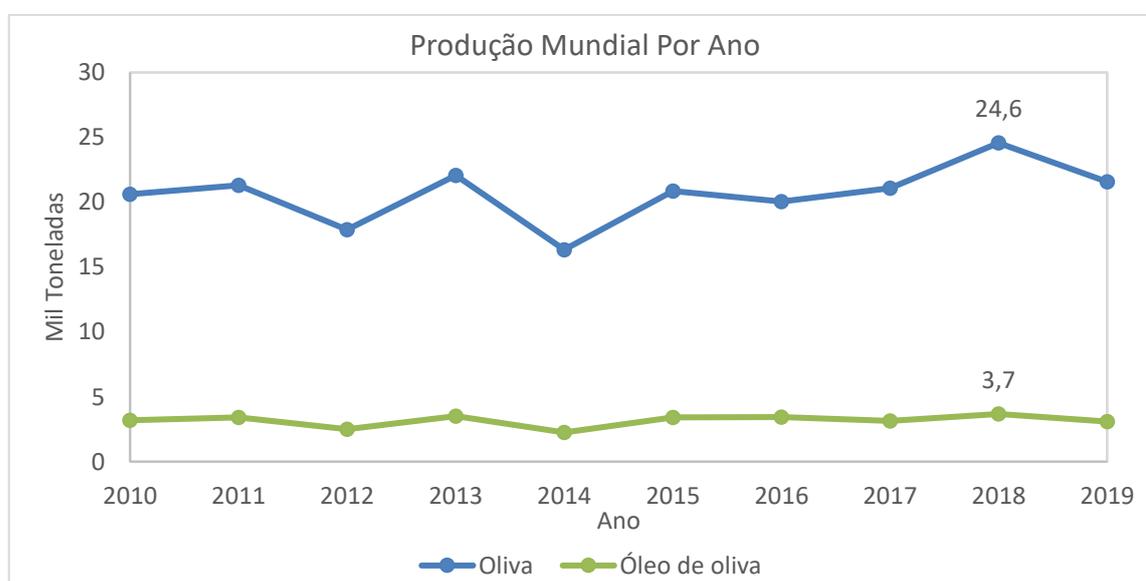
Esta seção apresenta a contextualização acerca da indústria olivícola a nível mundial e nacional. Ainda, aborda os conceitos relacionados à extração de compostos bioativos do bagaço da produção do óleo de oliva, bem como as suas aplicações de modo a auxiliar na compreensão das seções seguintes do trabalho.

### 2.1 Processamento da Oliva

A *Olea europaea* Linné é uma planta frutífera da família botânica *Oleaceae* e está presente em mais de 41 países, ocupando uma área total de cerca de 10,8 milhões de hectares, sendo sua maior parte na região Mediterrânea. A Espanha é a líder global na plantação de oliveiras com uma área que representa mais de 23% do total global (KHWALDIA *et al.*, 2022; RUBIO-SENENT *et al.*, 2001).

Em 2018, a produção global de oliva (Figura 1) e óleo de oliva foi de 24,6 e 3,7 toneladas, respectivamente (FAO, 2022). Do ponto de vista nacional, os dados mais recentes encontrados são do ano de 2017, cerca de 53 mil toneladas foram produzidas, segundo balanço comercial do Conab (2017). O Rio Grande do Sul é o maior produtor nacional de óleo de oliva, com uma produção de 448,5 mil litros para a safra 2021/2022 (AMBROSINI *et al.*, 2022).

Figura 1: Comportamento da produção global de oliva e óleo de oliva.



Fonte: Adaptado de FAO, 2022.

O volume de óleo de oliva produzido no Estado apresentou um salto de quase 390 mil litros em relação ao ano de 2017. Segundo dados do Programa Pró-Oliva da Secretaria da Agricultura, Pecuária e Desenvolvimento Rural do estado (SEAPDR/RS), os registros de área plantada com cultivo de oliveiras correspondem a 5.986 hectares, sendo 3.464 hectares de cultivo produtivo e 2.522 hectares que devem entrar em produção nos próximos anos (AMBROSINI *et al.*, 2022).

A indústria de óleo de oliveira gera um volume considerável de subprodutos em um curto período de tempo, por ser sazonal e geograficamente concentrada (MARAULO *et al.*, 2021). Estima-se que entre 80% e 85% da massa total das oliveiras processadas são descartadas como resíduos de bagaço e águas residuais (BAKER *et al.*, 2020). Esse percentual é resultado do processo produtivo que pode ser feito por prensagem hidráulica ou centrifugação com extração contínua em duas ou três fases (CECCHI *et al.*, 2018; PASTORE *et al.*, 2014).

## 2.2 Métodos de extração contínua do óleo de oliveira

Conforme Vossen (2007), o processo para produzir o óleo de oliveira consiste na lavagem da oliveira após colheita, remoção das folhas e outros detritos, trituração e malaxação. Essa última etapa prepara a pasta para a separação do óleo, devido à possível emulsificação ocorrida durante a fase de trituração. Por fim, tem-se a extração do óleo, que pode ser feita por prensagem, decantadores centrífugos horizontais e verticais (DUCOM *et al.*, 2020; FRANKEL *et al.*, 2013), filtração seletiva ou combinações dos vários métodos (VOSSEN, 2007).

Dentre os métodos de extração mais utilizados estão os sistemas que consistem em processos de centrifugação horizontal bifásica e trifásica (BORJA *et al.*, 2006; CABALLERO-GUERRERO *et al.*, 2022; DUCOM *et al.*, 2020; PERŠURIĆ *et al.*, 2020). O primeiro é considerado o método mais moderno e utilizado, uma vez que não se adiciona água (ANTÓNIA NUNES *et al.*, 2019; FERNÁNDEZ-BOLAÑOS *et al.*, 2006). Além disso, é mais ecológico e produz como único subproduto o bagaço aquoso, composto por fragmentos de grãos, polpa e água vegetal (MARAULO *et al.*, 2021).

### 2.2.1 Extração contínua de três fases

A tecnologia de lagares<sup>1</sup> trifásicos envolve a adição de água quente ao processo, que é responsável por diluir compostos solúveis em água e separar a pasta formada (KHWALDIA *et al.*, 2022). O produto dessa técnica consiste em três partes: 20% de óleo, 30% de resíduo semissólido e 50% de águas residuais. Esses valores podem variar de acordo com a técnica, mas são os valores típicos para esse tipo de lagar (AFIF *et al.*, 2022). Uma das desvantagens desse sistema é o uso de grandes quantidades de água (DUCOM *et al.*, 2020).

A maior parte dos compostos bioativos desse método de extração está dividida entre as águas residuais (53%) e o bagaço (45%). Ao mesmo tempo, essa alta concentração de substâncias orgânicas e compostos fenólicos (14 a 15%), faz com que as águas residuais sejam um dos efluentes mais poluentes produzidos pelas indústrias agroalimentares (PEETERS *et al.*, 2021).

### 2.2.2 Extração contínua de duas fases

O sistema de centrifugação em duas fases foi introduzido na Espanha, a partir da década de 1990, como uma opção mais ecológica para a produção de óleo de oliveira, sendo o sistema utilizado atualmente no Brasil. Esse sistema reduz consideravelmente a quantidade de água gerada nesse processo e produz um resíduo semissólido chamado de bagaço ou *alperujo*<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Lagar é um termo também utilizado para denominar a indústria de processamento de óleo de oliveira.

<sup>2</sup> *Alperujo* é o termo introduzido por lagares espanhóis para denominar o resíduo do processamento em duas fases do óleo de oliveira (FRANKEL *et al.*, 2013).

(CECCHI *et al.*, 2018). Esse método permite a eliminação das águas residuais do sistema trifásico, que representavam um potencial poluente cerca de duzentas vezes maior que um esgoto doméstico, em razão da alta carga orgânica presente (FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2022).

O volume de efluente líquido utilizado na extração em duas fases é reduzido em um terço em média, se comparado ao método de centrifugação trifásica. Além disso, grande parte da matéria orgânica permanece no resíduo sólido, que contém de 60% a 70% de umidade no bagaço, enquanto o sistema trifásico apresenta de 30% a 45%. Ademais, o bagaço da centrifugação em duas fases apresenta um menor grau de poluentes (OCHANDO-PULIDO *et al.*, 2013).

Como explicado por Rodrigues *et al.* (2015), no sistema bifásico o volume de águas residuais produzido é reduzido. A água residual, em menor quantidade, que permanece no bagaço úmido, contém substâncias tóxicas, produzindo assim um resíduo semissólido. Logo, a toxicidade desses efluentes é reduzida quando comparada com a toxicidade dos efluentes em sistema trifásico. O bagaço de oliva é o principal subproduto dos lagares que utilizam centrifugação em duas fases, sendo um dos resíduos agroalimentares mais interessantes, contendo compostos bioativos como os compostos fenólicos (SUÁREZ *et al.*, 2010).

A composição química do bagaço apresenta pequenas variações dependendo do manejo de cultivo, fatores agroclimáticos e condições de processamento dos frutos. Esse resíduo possui efeito fitotóxico, tornando-se um problema ambiental (ANTÓNIA NUNES *et al.*, 2019). Segundo Gimenez *et al.* (2020), o bagaço é composto por água e por uma fração orgânica, contendo gorduras, proteínas, açúcares, ácidos orgânicos, lignina, celulose, hemicelulose, pectinas, taninos, fenóis e constituintes inorgânicos. Desse modo, agregar valor a esse resíduo é uma oportunidade, uma vez que esse subproduto é reconhecido com uma fonte valiosa de antioxidantes fenólicos naturais (FRANKEL *et al.*, 2013; RUBIO-SENENT *et al.*, 2015).

### 2.3 Resíduos do processamento da oliva

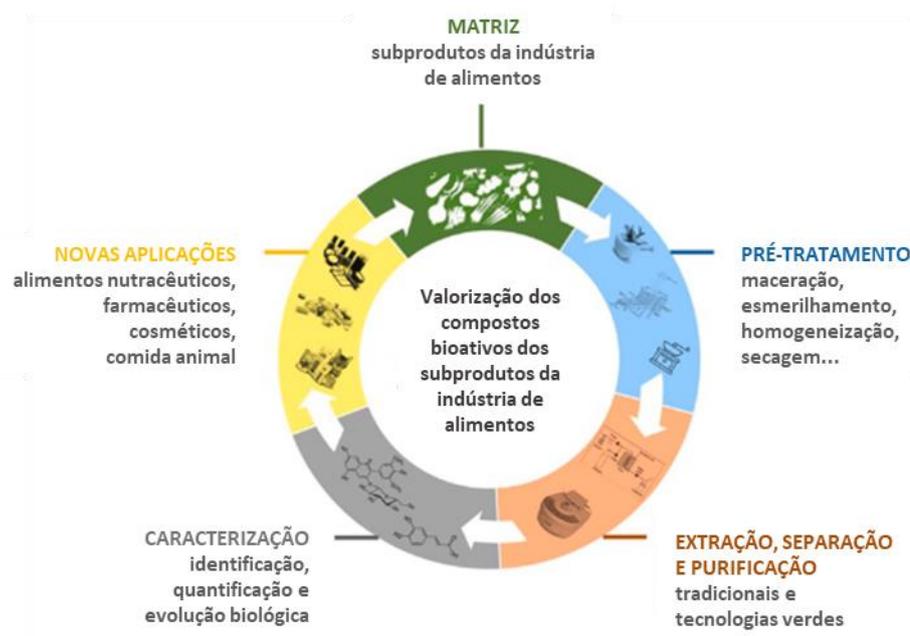
Conforme descrito por Rodrigues *et al.* (2015), durante a produção do óleo de oliva, originam-se diversos subprodutos como: águas residuais, bagaço úmido, caroço da oliva e folhas. Os subprodutos não tratados da oliva e descarregados no meio ambiente são um grande problema ecológico para os países produtores de óleo de oliva, devido às suas cargas orgânicas altamente tóxicas e baixo pH. Contudo, essas matrizes podem ser utilizadas para valorização de produtos inovadores.

Os alimentos, a partir do conceito de economia circular, são considerados suprimentos de baixo custo e que podem ser transformados em aditivos (GIL-MARTÍN *et al.*, 2022). Logo, a valorização desses subprodutos vegetais tornou-se uma estratégia para a agroindústria, bem como para as políticas de sustentabilidade, pois pode evitar a eutrofização de ecossistemas e ajudar na preservação de padrões ecológicos (GIL-MARTÍN *et al.*, 2022).

A Figura 2 apresenta o quadro da economia circular para os subprodutos da indústria agroalimentar, no qual mostra que a partir dessas matrizes, processos de pré-tratamento e extração podem ser técnicas viáveis para a obtenção de compostos bioativos. Além disso, a utilização de técnicas alternativas, consideradas menos poluentes, são de grande interesse.

Ainda, a partir da caracterização dos compostos extraídos, é possível estudar as diversas possibilidades de aplicações existentes.

Figura 2: Esquematização do ciclo de valorização de fitoquímicos ativos a partir de subprodutos da agroindústria agroalimentar



Fonte: adaptado de GIL-MARTÍN *et al.*, 2022.

O crescente interesse na utilização de subprodutos da agroindústria como uma fonte de antioxidantes naturais tem se mostrado uma escolha conveniente do ponto de vista ambiental e econômico (GALANAKIS *et al.*, 2010). Isso ocorre porque apenas uma pequena quantidade do conteúdo fenólico presente na oliveira permanece no óleo após o processamento (TIRADO *et al.*, 2019). No entanto, as propriedades físico-químicas, bem como o conteúdo fenólico desses resíduos variam de acordo com o cultivar e genética, grau de maturação, condições climáticas e práticas agrícolas (JERMAN KLEN *et al.*, 2012).

As folhas de oliveira são usadas como fitoterapia tradicional há anos (RODRIGUES *et al.*, 2015); muitos benefícios estão relacionados às características e propriedades químicas da folha da oliveira. Por esta razão, muitos estudos estão focados no uso da folha para consumo humano (IANNI *et al.*, 2021; OROZCO-SOLANO *et al.*, 2010). Nos últimos anos, têm sido utilizadas pela indústria alimentícia como aditivos para alimentos funcionais com propriedades saudáveis (ROMANI *et al.*, 2019).

As águas residuais do processamento da oliveira são levemente ácidas de alta condutividade e sua composição se altera qualitativa e quantitativamente de acordo com a variedade da oliveira, condições climáticas, práticas de cultivo, tempo de armazenamento e processo de extração do óleo de oliveira (RODRIGUES *et al.*, 2015). Essas águas constituem um grande fator de poluição não só para as regiões produtoras de óleo de oliveira, como também para a indústria agrícola. Esse resíduo possui alto teor de fenóis e nutrientes de alto valor agregado, devido a elevada carga orgânica presente (FRANKEL *et al.*, 2013).

O bagaço possui alta carga orgânica e conteúdo fenólico e é produzido em grandes quantidades. Portanto, gera um notável impacto ambiental, enquanto sua valorização como fonte de fenóis é de suma importância para o crescimento sustentável das indústrias relacionadas (KATSINAS *et al.*, 2021). Esses fenóis são metabólitos secundários presentes nas plantas, que apresentam um amplo espectro de ação biológica, com propriedades antioxidantes, anti-inflamatórias, antibacterianas e antivirais (ALIAKBARIAN *et al.*, 2015).

O bagaço da oliva é uma biomassa lignocelulósica que inclui compostos fenólicos, ácidos urônicos e óleo residual. Esse resíduo é composto por uma mistura de polpa da oliva esmagada, pele, caroços e águas residuais do processamento do óleo (STEMPFLE *et al.*, 2021). A principal aplicação do bagaço é, atualmente, na queima para obtenção de energia apesar de suas potenciais aplicações como absorção de metais pesados ou como matéria-prima para produção de biocombustíveis (ALIAKBARIAN *et al.*, 2015).

O bagaço é considerado uma matéria-prima de elevado potencial, que possui derivados de elevado valor associado e grande aplicabilidade, como aditivos de suplementação em alimentação, farmacologia ou formulações cosméticas (GIL-MARTÍN *et al.*, 2022). Uma ampla gama de compostos fenólicos está presente no óleo de oliva, como por exemplo, os álcoois fenólicos, derivados secoiridoides, ácidos fenólicos, lignanos e flavonoides (SUÁREZ *et al.*, 2010) e, por essa razão, torna-se uma fonte interessante dessas substâncias

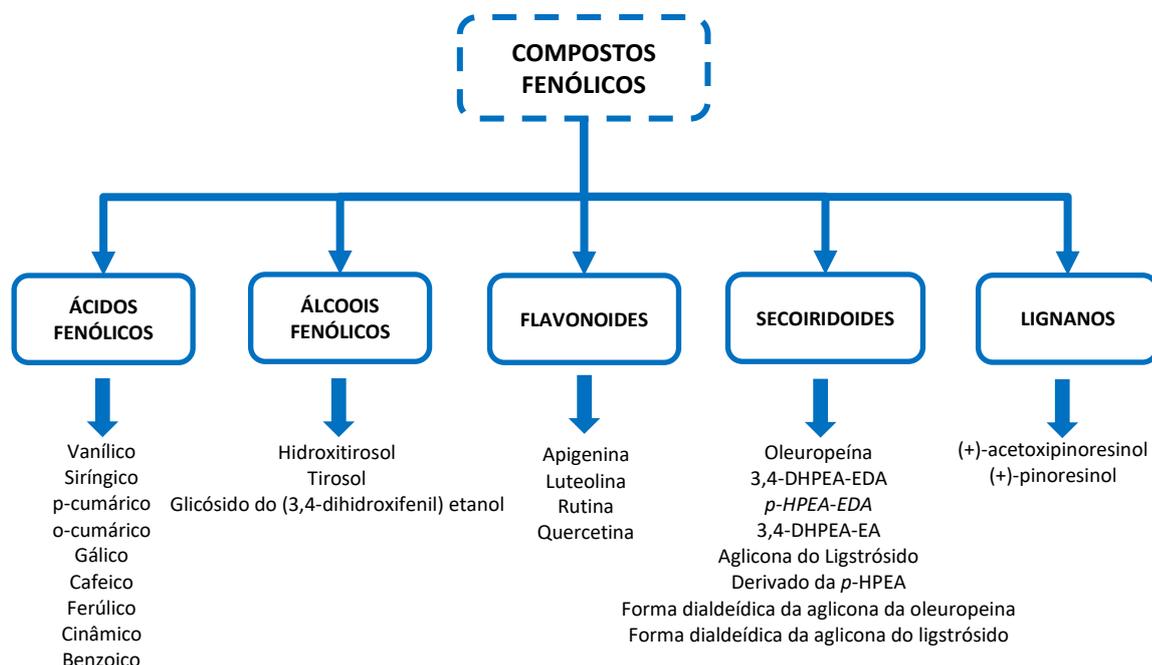
#### 2.4 Compostos fenólicos do bagaço da oliva

Após a extração do óleo, cerca de 98% do conteúdo bioativo presente na oliva permanece no resíduo (CHANIOTI *et al.*, 2021; RUBIO-SENENT *et al.*, 2013; SUÁREZ *et al.*, 2010). Na Europa, o bagaço da oliva não tratado é tradicionalmente utilizado para extrair o chamado óleo do bagaço da oliva e, em seguida, é queimado ou descartado no solo. Sua alta carga orgânica e conteúdo fenólico, juntamente com suas propriedades fitotóxicas, tornam o bagaço uma fonte potencial de poluição do solo, água e ar (KATSINAS *et al.*). Já no Brasil, o único subproduto gerado é o bagaço úmido, devido à utilização industrial do método de extração bifásica (FARIA-MACHADO *et al.*, 2016).

Essas substâncias presentes no bagaço da oliva são antioxidantes naturais de interesse em formulações biomédicas, cosmetológicas e nutracêuticas (GIL-MARTÍN *et al.*, 2022) e podem ser usados na indústria de alimentos como aditivos para prolongar sua vida útil (BENINCASA *et al.*, 2021). Essa matriz contém moléculas simples como ácido gálico, ácido cafeico e vanilina, além dos polifenóis ou flavonoides (CHANIOTI *et al.*, 2021). Entre os compostos fenólicos presentes no bagaço da oliva, tem-se fenóis simples como hidroxitirosol e secoiridoides como a oleuropeína (KATSINAS *et al.*, 2021).

Os compostos fenólicos são espécies químicas reativas, vulneráveis à oxidação, conjugação, hidrólise, polimerização e complexação; possuem diferentes estruturas e propriedades físico-químicas (PEETERS *et al.*, 2021). Existem diversas formas de classificar os compostos fenólicos de acordo com a literatura. A classificação que será adotada no presente trabalho foi adaptada da definição de Servili *et al.* (2009) e está representada pela Figura 3, a qual divide os compostos fenólicos em: ácidos fenólicos, álcoois fenólicos, secoiridoides, flavonoides e lignanos. Essa subdivisão irá destacar os compostos presentes tanto no óleo quanto no bagaço da oliva.

Figura 3: Compostos fenólicos presentes no óleo e bagaço da oliveira



Fonte: adaptado de Servili *et al.* (2009).

No entanto, no bagaço da oliveira, conforme descrito por Carrara *et al.* (2021), alguns dos compostos fenólicos mais abundantes são derivados de ácidos fenólicos, contendo uma ou várias hidroxilas em seus grupos fenol e derivados da hidroxilação do ácido benzoico ou ácido cinâmico. Os compostos fenólicos mais comumente encontrados são: derivados secoiridoides da oleuropeína, hidroxitirosol e tirosol. Outros compostos fenólicos frequentemente encontrados no bagaço, embora em menor quantidade, são: ácidos cafeico e ferúlico. Esses compostos fenólicos estão representados na Figura 4.

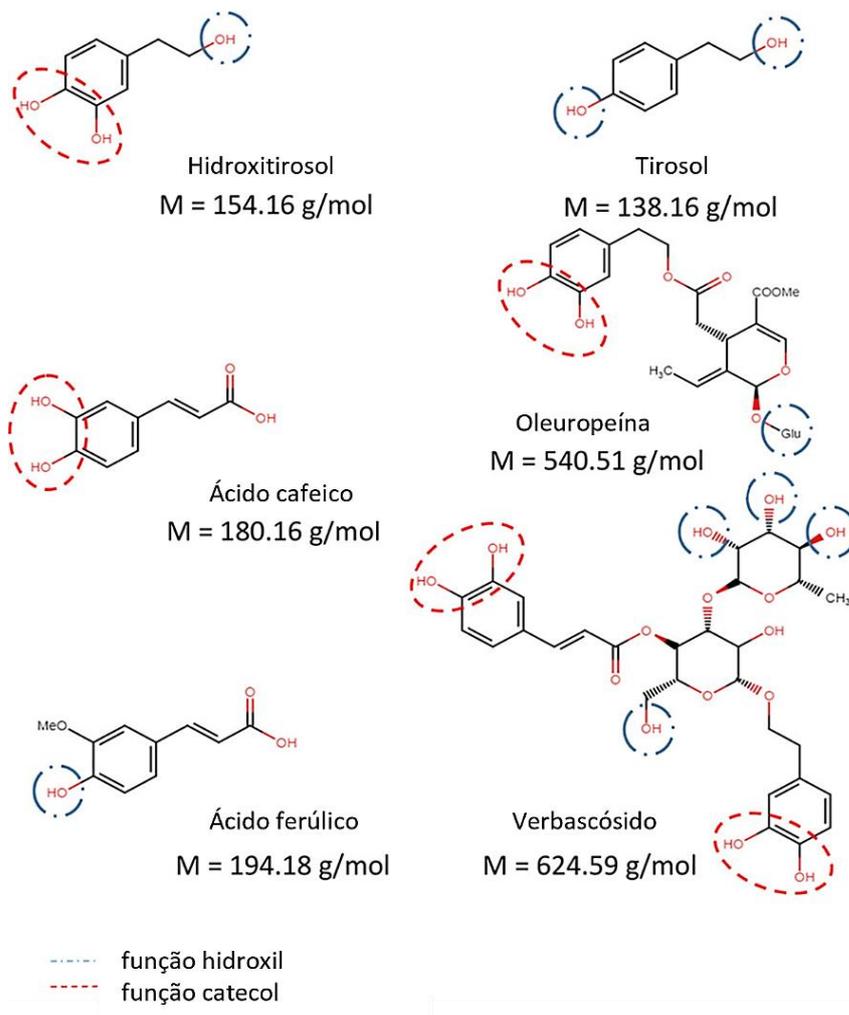
Ainda, Carrara *et al.* (2021), descreve outros compostos fenólicos recorrentes que podem ser identificados no bagaço da oliveira como o verbascósido, oleuropeína e seus isômeros e derivados. A concentração de oleuropeína e seus derivados é altamente variável entre amostras e estudos, principalmente por causa da sua degradação durante a malaxação na produção do óleo de oliveira.

A oleuropeína faz parte do grupo secoiridoides (SERVILI *et al.*, 2009), sendo considerada como um glicosídeo de sabor amargo (WALTER *et al.*, 1973). A oleuropeína é altamente solúvel em água e pouco solúvel em óleo e, por essa razão, é o composto fenólico em maior abundância nas oliveiras, porém quase inexistente no óleo de oliveira, devido à extensiva degradação enzimática que ocorre no seu processamento (PAIVA-MARTINS *et al.*, 2008). Sua maior concentração está nas folhas, no entanto, pode ser encontrada em todas as partes da árvore em diferentes concentrações, em razão das reações de hidrólise que ocorrem ao longo da maturação e processamento do óleo (WALTER *et al.*, 1973).

Conforme descrito por Paiva-Martins *et al.* (2008), os ácidos fenólicos e álcoois fenólicos, incluindo o 3,4-(dihidroxifenil) etanol (hidroxitirosol) ou *p*-hidroxifeniletanol (tirosol), são encontrados no bagaço, mas os compostos fenólicos predominantes são derivados

secoiridoides de oleuropeína e ligstrosídeo, como a forma dialdeídica do ácido elenólico ligado a 3,4-(dihidroxifenil) etanol ou a *p*-hidroxifeniletanol (3-DHPEA-EDA) e um isômero da oleuropeína aglicona: éster do ácido elenólico, 3,4-(dihidroxifenil) etanol (3,4-DHPEA-EA). Essas estruturas fenólicas são as mais abundantes no bagaço, as quais podem representar até 55% do total da fração de compostos fenólicos. Os derivados de hidroxitirosol são de particular importância devido à sua forte atividade antioxidante e biológica em vários sistemas lipídicos, incluindo, emulsões e suspensões de lipoproteínas de baixa densidade.

Figura 4: Principais compostos fenólicos do bagaço da oliveira



Fonte: adaptado de Carrara *et al.* (2021).

A atividade antioxidante desses compostos se dá por meio da capacidade de estabilizar radicais livres. As hidroxilas presentes nos polifenóis atuam como doadoras de elétrons, permitindo a neutralização de espécies reativas ao oxigênio, formando radicais por efeito mesomérico (CARRARA *et al.*, 2021). Assim, quanto maior o número de grupos hidroxila, maior o efeito antioxidante (TORRES DE PINEDO *et al.*, 2007).

## 2.5 Aplicações

Os estudos relativos à recuperação de compostos bioativos dos resíduos do processamento da oliveira apresentaram um crescimento devido à preocupação em reduzir a

quantidade desses compostos no meio ambiente, bem como em razão da oportunidade de se obter antioxidantes naturais a partir de uma matriz em abundância e sem destinação (ALIAKBARIAN *et al.*, 2015). A transformação desses produtos se dá pelo crescente interesse nesses antioxidantes naturais com baixo custo de obtenção e processo simplificado para aplicação em alimentos funcionais (ALIAKBARIAN *et al.*, 2015; MARAULO; DOS SANTOS FERREIRA; MAZZOBRE, 2021), cosméticos, fármacos (RODRIGUES *et al.*, 2015), fertilizantes e herbicidas (MEDEIROS *et al.*, 2016).

Ainda, o mais antigo e meio tradicional para aproveitamento desse resíduo é a extração do óleo do bagaço (MEDEIROS *et al.*, 2016; NIKNAM *et al.*, 2021), agregando ainda mais valor a esse subproduto. O bagaço exaurido, matriz sólida resultante da extração dos compostos fenólicos, pode ser utilizada como suplemento da alimentação animal (FERRER *et al.*, 2020), bem como pode ser utilizado na geração de energia (DUCOM *et al.*, 2020; SIROHI *et al.*, 2020).

A aplicação como fertilizante do resíduo do processamento da oliveira, após a extração dos compostos fitotóxicos, é uma prática comum, no entanto resolve parcialmente o problema (AFIF *et al.*, 2022). Outras estratégias recentes de valorização deste subproduto da oliveira dizem respeito à sua transformação biotecnológica em biocombustível, biogás ou ainda como fonte potencial de corantes naturais para tingimento têxtil (RODRIGUES *et al.*, 2015).

Conforme abordado por Sirohi *et al.* (2020), as principais aplicações desses bioativos extraídos do bagaço são contempladas como nutracêuticos para extensão da vida útil de alimentos perecíveis além de aplicações devido a sua atividade antibacteriana (LEOUIFOUDI *et al.*, 2015). Um exemplo de possível aplicação desse resíduo é em cosméticos como antioxidantes naturais em formulações de filtros solares para complementar a fotoproteção UVB e UVA (GALANAKIS *et al.*, 2018), bem como para aumentar a resistência à água (GALANAKIS *et al.*, 2018). Ambos os estudos demonstram o potencial do uso desse resíduo como fonte viável de recuperação de fenóis.

O estudo realizado por Morgana *et al.* (2022), reforça que os bioativos funcionais naturais e sustentáveis têm ganhado atenção pela substituição de produtos sintéticos. Esse estudo demonstrou a possibilidade de utilizar os compostos fenólicos extraídos do bagaço da oliveira como bioativos alimentares. Além disso, demonstrou a biodisponibilidade do conteúdo fenólico e bioacessibilidade durante o processo de digestão *in vitro* utilizando solventes eutéticos naturais com o composto por ácido láctico, glicose e água demonstrando excelentes valores de recuperação para hidroxitirosol, luteolina.

Outro estudo encontrado na literatura, realizado por Zhang *et al.* (2022), investiga o potencial do uso do bagaço de oliveira como agente de reciclagem em pavimentação asfáltica. Os testes de desempenho demonstraram que as amostras de ligante asfáltico modificado obtiveram melhor resistência à rachadura induzida por oxidação e resistência comparável ao sulco quando comparado com o ligante de controle. As misturas asfálticas modificadas com bagaço exibiram melhores propriedades antioxidantes e desempenho de craqueamento do que a mistura de controle.

Lacolla *et al.* (2021), investigaram os efeitos do uso do bagaço da oliveira na adubação orgânica para produção de cereais. Esse estudo de fertilização orgânica demonstrou que a aplicação do bagaço úmido resultou em um melhor rendimento. No entanto, não foi

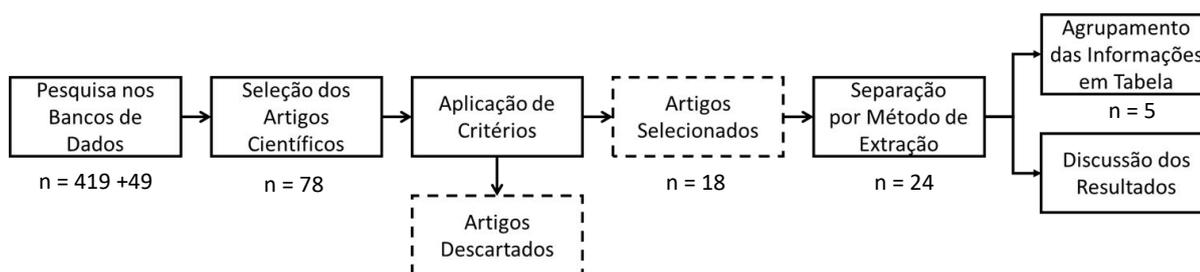
observada diferença entre a adubação orgânica e mineral. A adubação orgânica aumentou o teor de proteína do grão em relação ao mineral e o teor de fenóis não foi significativamente afetado pelos tratamentos de fertilização.

### 3 Materiais e Métodos

O presente trabalho teve como objetivo geral realizar uma pesquisa bibliográfica sobre métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira. Já os objetivos específicos foram: selecionar publicações que investiguem a extração de compostos fenólicos do resíduo da oliveira, reunir esses estudos seguindo critérios de inclusão e exclusão e discutir sobre os métodos de extração utilizados. O trabalho foi motivado pela relevância da produção de oliveira no estado do Rio Grande do Sul, em contraste com a elevada geração de resíduos resultantes desse processo, bem como pelo potencial econômico dos compostos encontrados nesses resíduos a partir de diferentes técnicas de extração utilizadas.

O trabalho apresentado utilizou como metodologia de pesquisa a revisão de caráter narrativo da literatura, que versasse sobre a obtenção de compostos fenólicos a partir dos resíduos da produção do óleo de oliveira e suas diferentes aplicações, com ênfase na aplicação para fármacos e cosméticos (BAUMEISTER, 2013). Os trabalhos selecionados foram apresentados em formato de tabela para permitir comparação entre diversos métodos de extração encontrados na literatura seguindo os critérios de inclusão e exclusão e foi realizado de acordo com as etapas mencionadas no fluxograma da Figura 5.

Figura 5: Fluxograma das etapas realizadas para a pesquisa de revisão narrativa da literatura



Fonte: O autor, 2022.

Os critérios de inclusão da pesquisa narrativa foram especificados e englobam artigos publicados entre 2010 e 2022 e que investigaram metodologias de extração de compostos fenólicos do bagaço aquoso do processamento da oliveira. Ainda, foram considerados critérios de inclusão: artigos que utilizaram métodos de extração convencionais, com solventes tradicionais e métodos de extração alternativos com menor impacto ambiental.

Já os critérios de exclusão considerados foram para artigos de revisão da literatura ou cujo objetivo principal fosse apenas a análise centesimal dos subprodutos da oliveira, bem como artigos em que o subproduto de interesse fosse apenas as águas residuais do processo de extração, ou o óleo extraído do bagaço além de artigos que os compostos de interesse da extração e caracterização não fossem compostos fenólicos. Foi necessário descartar artigos com acesso restrito ou que não permitiam leitura integral com os acessos disponíveis citados anteriormente.

Foram utilizados dois bancos de dados conhecidos e disponíveis para acesso a partir das credenciais de aluno de graduação da Universidade Federal do Rio Grande do Sul: *Science Direct* e *ACS Publications*. Ainda, foram utilizadas as seguintes palavras-chave em inglês: “*Olive Pomace*”, “*Olive cake*” e “*Olive by-products*” em combinação com “*Phenolic Compounds*” e

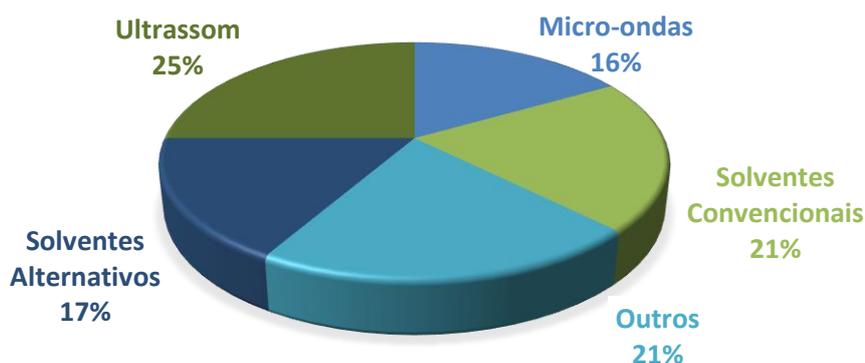
“*Extraction*”. Todos os artigos dispostos no trabalho foram organizados por meio do software Mendeley.

É importante ressaltar que, devido aos critérios utilizados e tempo para execução do trabalho, não foi possível abranger todos os trabalhos existentes sobre o tema. Os critérios utilizados foram pensados de modo a tornar a pesquisa menos tendenciosa, mais abrangente e relevante possível.

## 4 Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira

Esta seção apresenta as discussões dos resultados obtidos acerca dos métodos de extração encontrados na literatura para obtenção de compostos fenólicos a partir do bagaço da oliveira seguindo os critérios definidos na metodologia do presente trabalho de revisão da literatura. Foram encontrados 419 resultados na página do *Science Direct* e 49 resultados na página da *ACS Publications*, através das combinações de palavras-chave mencionadas na seção de “Materiais e Métodos” desse trabalho. Após a utilização dos critérios de inclusão e exclusão restaram 18 artigos científicos, dos quais foram encontrados 9 métodos de extração diferentes, fornecendo 24 resultados. A Figura 6 apresenta um resumo dos métodos encontrados nas pesquisas científicas estudadas, de modo que alguns artigos encontrados apresentam e investigam mais de uma técnica por vez.

Figura 6: Relação dos métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira encontrados nesse trabalho de revisão da literatura



Fonte: O autor, 2022.

É importante ressaltar que os resultados de Compostos Fenólicos Totais (CFT) apresentados a seguir nas tabelas que serão apresentadas ao longo dessa seção estão expressos em mg de ácido gálico por grama de bagaço de oliveira seco e foram determinados através do método de Folin–Ciocalteu. Caso algum trabalho abordado nesses resultados tenha utilizado outra técnica ou unidade de medida para determinação do cft, essa informação foi colocada juntamente com o resultado encontrado.

Ainda, vale salientar que os resultados de atividade antioxidante apresentados nas tabelas estão expressos de acordo com o método de avaliação utilizado, visto que existem diferentes formas de apresentar a atividade oxidante dessas matrizes. O principal método encontrado foi o de DPPH (DPPH•, radical estável), baseado na eliminação de radicais livres (SOTO *et al.*, 2014), podendo ser expresso em por meio do IC<sub>50</sub> que é a concentração requerida do extrato para inibir 50% do radical DPPH (CHANIOTI *et al.*, 2018) ou miligrama equivalente a Trolox (TRE) por grama de bagaço seco (ANTÓNIA NUNES *et al.*, 2018; GOLDSMITH *et al.*, 2018). Outros métodos de quantificação também foram considerados e estão identificados juntamente com os resultados apresentados.

Finalmente, outro ponto importante que deve ser mencionado para antes de dar início à discussão dos resultados obtidos, refere-se ao uso de solventes; a maioria dos estudos

encontrados na literatura recente utilizam solventes com menor impacto ambiental, tanto nas técnicas que abordam apenas a extração com solventes, quanto nas técnicas que utilizam equipamentos mais complexos como ultrassom, micro-ondas, fluido supercrítico, entre outros.

Conforme De Almeida Pontes *et al.* (2022), além da grande quantidade de resíduos gerados, outra preocupação acerca da indústria de óleo de oliva está no aproveitamento do conteúdo fenólico que permanece (cerca de 98%) no resíduo após o processamento. Estratégias para recuperação e valorização desses compostos têm sido estudadas, mas muitos estudos envolvem a extração desses compostos bioativos com a utilização de solventes orgânicos, tais como acetato de etila, clorofórmio, hexano e metanol. Nesse ponto, esse processo de extração apresenta desvantagens por usar grandes quantidades de solventes, que são geralmente voláteis, inflamáveis, não degradáveis e tóxicos.

O número de estudos relacionados à extração desses compostos tem aumentado variando entre a utilização de técnicas de extração sólido-líquido convencional com solventes não tóxicos, bem como com processos intensificados e ecologicamente corretos, como extração por micro-ondas e ultrassom (KATSINAS *et al.*, 2021). Ainda, como os compostos fenólicos diferem em sua estrutura química e interações com outros componentes, a seleção do processo de extração ideal é um aspecto muito importante (MIKUCKA *et al.*, 2022).

Grande parte dos protocolos de extração, convencional ou não, incluem solventes que são contaminantes, biologicamente agressivos e, conseqüentemente, inadequados para indústrias alimentícias, cosméticas e farmacêuticas. Assim, a alta toxicidade desses solventes, os torna inviável para aplicações que envolvam contato ou ingestão por humanos. Em vez disso, solventes como o etanol que é pouco tóxico e seguro do ponto de vista ambiental, tem fornecido bons resultados de extração de compostos fenólicos com aplicação em processos em larga escala (GIL-MARTÍN *et al.*, 2022).

Conforme elucidado por Jurmanovic *et al.* (2019), sabe-se que uma das técnicas mais difundidas atualmente para extração de compostos biologicamente ativos de matrizes vegetais é a extração por solventes, principalmente devido à sua simplicidade e equipamentos amplamente disponíveis. No entanto, a aplicação de novas técnicas possuem vantagens como tempo reduzido de extração, o uso reduzido de solventes tóxicos, consumo de energia reduzido e maiores rendimentos.

#### **4.1 Extração por Solventes**

Creмасco (2018) define que a extração sólido-líquido convencional envolve a retirada de um soluto desejado de uma fase sólida, utilizando um solvente líquido. Essa operação unitária compreende a mistura do soluto com o solvente, podendo ser realizado em um ou mais estágios. A transferência de massa ocorre do soluto para o solvente em três fases: o soluto se dissolve no solvente, a solução penetra através da partícula sólida para a sua superfície e por último a solução se torna dispersa no volume total do solvente. Sabe-se que o tempo de contato é muito importante, pois determina se a quantidade extraída é suficiente para a operação. As desvantagens desse método estão no uso de solventes orgânicos voláteis ou não como o hexano, por exemplo. Esses solventes são muitas vezes tóxicos e contribuem para a degradação em função do elevado tempo de residência desse processo.

Como estudado por Galanakis *et al.* (2010), em geral, na extração do bagaço da oliveira são utilizadas soluções hidroalcoólicas, como por exemplo: misturas de metanol-água ou etanol-água em diferentes concentrações. Nesse sentido, misturas de metanol-água têm sido usadas para extrair fenóis com maior rendimento e maior variedade. No entanto, as misturas hidrometanólicas são tóxicas e indesejáveis para exploração industrial. O etanol, por sua vez, possui muitas vantagens: baixo custo, é reutilizável e atóxico. Um ponto negativo em relação ao uso do etanol está em eventualmente inibir a atividade enzimática por precipitação e condições de baixo pH (2 a 3) de forma semelhante a outros álcoois.

Segundo Abbot *et al.* (2003), os solventes eutéticos profundos ou *Deep Eutectic Solvents* (DES), têm sido estudados como alternativa para os solventes orgânicos, uma vez que são altamente biodegradáveis e com baixa toxicidade, possuem síntese simplificada, são quimicamente inertes e possuem baixo custo. São uma mistura entre um sal ou receptor de hidrogênio (HBA) e um doador de hidrogênio (HBD). O cloreto de colina (ChCl) é um dos receptores de hidrogênio mais comumente utilizados nesses solventes. O "ChCl" é um sal de amônio quaternário atóxico (YADAV *et al.*, 2014).

Uma característica importante desse sistema é a redução do ponto de fusão do complexo formado em comparação com as substâncias sozinhas. Isso ocorre em razão das fortes ligações de hidrogênio formadas, além de se tornarem líquidos em temperaturas relativamente baixas (ABBOTT *et al.*, 2003). Os DES possuem propriedades semelhantes aos líquidos iônicos convencionais e podem ser enquadrados no conceito de solvente que pode ser dimensionado ou "*solvent design*", permitindo desenvolvimento para diversas aplicações e sistemas (PONTES *et al.*, 2022).

Essas propriedades tornam os DES propícios para aplicações na área de alimentos e extração de biomoléculas. A utilização desses solventes para a extração de compostos fenólicos de plantas se deve à biocompatibilidade e possibilidade de aumentar a estabilidade nesses solventes. Efeito esse, resultante das interações intermoleculares, o que permite que as características funcionais das biomoléculas sejam preservadas, como é o exemplo da capacidade antioxidante (PONTES *et al.*, 2022).

Além dos métodos discutidos anteriormente, outros também foram encontrados e estão descritos na Tabela 5. Essas técnicas são menos comuns para a extração de fenóis do bagaço da oliveira e, por essa razão, foram mencionados separadamente.

Os solventes utilizados em métodos de extração dependem das regulamentações de cada país, embora a água e o etanol atendam aos requisitos de qualidade e segurança dos produtos em todo o mundo, nem sempre é possível obter altos rendimentos com processos tradicionais de extração nessas condições (MUFARI *et al.*, 2021).

As Tabelas 1 e 2 trazem os resultados encontrados para os métodos de extração por solventes convencionais e alternativos, respectivamente. Dentre os trabalhos selecionados, os solventes mais utilizados foram metanol e etanol em mais de uma concentração, mistura de solventes (etanol, água, acetona e clorofórmio na proporção de 70:10:10:10, v/v), solventes eutéticos profundos naturais (NADES) nas seguintes composições: cloreto de colina com ácido cítrico (DES-CA), ácido láctico (DES-LA), maltose (DES-MA) e glicerol (DES-GLY) e adição de 20% v/v de água nas soluções.

**Tabela 1:** Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliva por solventes convencionais

SOLVENTE	CONDIÇÕES EXTRAÇÃO	COMPOSTOS IDENTIFICADOS	COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	REFERÊNCIA
Etanol (70%), água (10%), acetona (10%) e clorofórmio (10%)	Temperatura ambiente Tempo: 60 minutos	apigenina e derivados (74,8%), quercetina e derivados (68,4%), luteolina (64,5%) Método: LC-MS/MS	-	-	(EXPÓSITO-DÍAZ <i>et al.</i> , 2022)
Etanol (70%), água (10%), acetona (10%) e clorofórmio (10%)	Temperatura ambiente Tempo: 60 minutos	Oleuropeina (50 mg/kg) e ligstrosídeos (25 mg/ kg) Método: LC-QTOF MS/MS	-	-	(CRIADO-NAVARRO <i>et al.</i> , 2022)
Metanol e água (80:20, v/v)	Temperatura ambiente Tempo: 60 minutos <i>Pré-tratamento:</i> radiação gama Radiação: 0-22 kGy	Hidroxitirosol, hidroxitirosol-glicosídeo, tirosol, ácido siringíco ou luteolina-rutinosídeo Método: HPLC-DAD-ESI/MSn	140 ± 2 mg GAE/g	IC <sub>50</sub> (TBARS): 27,0 ± 1 µg/mL	(MADUREIRA <i>et al.</i> , 2020)
Metanol 40% a 80% (v/v)	Temperatura: 45°C Tempo: 180 minutos	Hidroxitirosol (154,90 mg/kg); tirosol (1115,40 mg/kg) Método: LC-ESI-qTOF-MS	23,06 mg GAE/ g	DPPH: 20,41 mg Trolox/ g	(BÖHMER-MAAS <i>et al.</i> , 2020)
Metanol (100%)	Temperatura: 60 °C Tempo: 12 horas	Rutina (24,60%); hesperidina (23,50%); ácido protocatecuico (16,3%); ácido vanílico (4,60%); ácido sirínico 3,10%) Método: RP-HPLC	<i>1 hora</i> 2,07 mg GAE/ g <i>12 horas</i> 4,07 mg GAE/ g	<i>1 hora</i> DPPH: 56,67% <i>12 horas</i> DPPH: 76,67%	(ALU'DATT <i>et al.</i> , 2010)

Compostos Fenólicos Totais: resultados expressos em miligrama equivalente de ácido gálico (GAE) por grama de bagaço seco; DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazil; IC<sub>50</sub>: concentração requerida do extrato para inibir 50% do radical DPPH; TBARS: ensaio antioxidante pelo método do ácido tiobarbitúrico para espécies reativas; equivalente a Trolox (ou TRE): antioxidante padrão, 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametacromano-Ácido 2- carboxílico.

**Tabela 2:** Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira por solventes alternativos

SOLVENTE	CONDIÇÕES EXTRAÇÃO	COMPOSTOS IDENTIFICADOS	COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	REFERÊNCIA
Etanol (50% v/v)	Temperatura: 66,8°C Agitação: 800 rpm Concentração: 30 g/L Tempo: 180 minutos	-	25,32 mg ± 0,35 GAE/g (extração otimizada)	IC <sub>50</sub> : 3,89 ± 0,10 g/g DPPH (extração otimizada)	(PONTES <i>et al.</i> , 2022)
Etanol 60% (v/v)	Temperatura: 60 °C Tempo: 120 minutos	Hidroxitorosol (81,80 mg/kg); tirosol (86,05 mg/kg); oleuropeína (115,14 mg/kg) Método:RP-HPLC	3,62 mg GAE/ g	DPPH: 3,64 mg Trolox/ g	(ČEPO <i>et al.</i> , 2018)
Mistura de Solventes Eutéticos Profundos (DES) 50% (v/v)	Temperatura: 66,8°C Agitação: 800 rpm Concentração: 13,18 g/L Tempo: 180 minutos	-	26,73 ± 0,17 mg GAE/g (extração otimizada)	IC <sub>50</sub> : 7,71 ± 1,23 g/g DPPH (extração otimizada)	(PONTES <i>et al.</i> , 2022)
Mistura de Solventes Eutéticos Profundos (NADES)	Temperatura: 40°C Tempo: 60 minutos Frequência: 20 kHz Potência: 200 W	Hidroxitirosol e Luteolina Método: HPLC-UV	± 250 µg GAE/mL	DPPH: ± 80%	(MORGANA <i>et al.</i> , 2022)

Compostos Fenólicos Totais: resultados expressos em miligrama equivalente de ácido gálico (GAE) por grama de bagaço seco; DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazil; IC<sub>50</sub>: concentração requerida do extrato para inibir 50% do radical DPPH; equivalente a equivalente a Trolox (ou TRE): antioxidante padrão, 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametacromano-Ácido 2- carboxílico.

Os estudos realizados por Expósito-Díaz *et al.* (2022) e Criado-Navarro *et al.* (2022) utilizaram a seguinte mistura de solventes: etanol (70%), água (10%), acetona (10%) e clorofórmio (10%) para a extração de compostos fenólicos de diversas matrizes de bagaço de oliva. A identificação dos compostos foi realizada via cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas de alta resolução (LC-MS/MS). Os resultados obtidos em ambos os estudos demonstraram que a composição química da oliva é dependente de fatores ambientais como solo e clima e fatores agrônômicos como irrigação, fertilização e colheita. Logo, o fator mais importante para composição do conteúdo fenólico nas matrizes do bagaço estão relacionadas aos diferentes tipos de cultivares, seguido do tipo de processo de extração do óleo de oliva.

Já os estudos realizados pelos autores Čepo *et al.* (2018) e Pontes *et al.* (2022) utilizando etanol como solvente para a extração dos compostos fenólicos, demonstraram um teor de fenólicos totais maior (25,32 mg GAE/g de extrato sólido seco) para uma concentração de 50% de etanol. Tal fato demonstra que a utilização de etanol é uma opção viável em substituição a solventes tóxicos como é o caso dos estudos realizados por Alu'datt *et al.* (2010), Böhmer-Mass *et al.* (2020) e Madureira *et al.* (2020) e com metanol em diferentes concentrações.

Ainda, o estudo realizado por Pontes *et al.* (2022) aponta o uso de solventes eutéticos profundos como o melhor solvente para a extração de compostos fenólicos do bagaço da oliva, o que pode ser observado pelo teor de fenólicos total e atividade antioxidantes encontrados (27,61 mg GAE/g e DPPH de 6,81 g/g, respectivamente). Esse solvente apresentou melhor atividade antibacteriana do que quando utilizado o etanol (solvente do experimento de controle). A atividade antibacteriana está associada ao solvente utilizado, pois não houve diferença estatística entre os extratos e seus respectivos solventes (PONTES *et al.*, 2022).

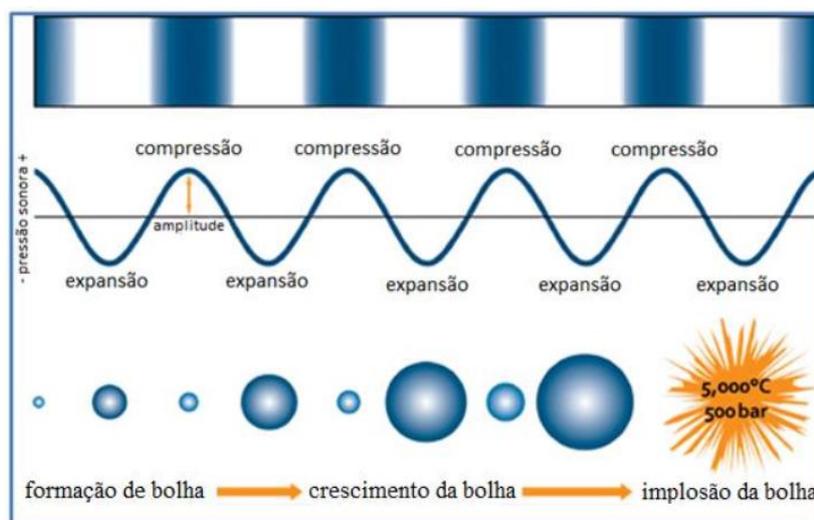
## 4.2 Extração Assistida por Ultrassom

A Extração Assistida por Ultrassom (EAU) é uma técnica limpa, eficiente e ecologicamente correta que pode ser concluída em minutos e fornece um produto com maior pureza, aumenta a taxa de transferência de massa e garante a recuperação dos componentes bioativos desejados com degradação mínima (KARBUSZ *et al.*, 2021). Uma das aplicações alternativas e avançadas da EAU é a recuperação de compostos bioativos presentes em células vegetais (SIROHI *et al.*, 2020).

A EAU utiliza ondas mecânicas ultrassônicas em uma frequência superior a 20 kHz e que se propagam através de qualquer meio material (XIE *et al.*, 2019). Essa frequência provoca uma variação na pressão do meio líquido e gera cavitação (AMIRANTE *et al.*, 2017; KUMAR *et al.*, 2021). As ondas ultrassônicas podem ser de alta ou baixa pressão, sendo que a primeira gera mudança física e química permanente, enquanto para a segunda o que importa é o efeito do meio sobre a onda, possuindo aplicações no campo da ciência e engenharia (GOLDSMITH *et al.*, 2018).

Zardo (2018) cita, com base no artigo de Kennedy (2005), que a cavitação (Figura 7) consiste na formação e colapso de microbolhas de gás no interior do líquido. Esse fenômeno ocorre somente em meios líquidos ou líquidos contendo sólidos. Essas microturbulências e colisões produzem jatos de solvente com alta velocidade e, regiões de alta energia acumulada são criadas, promovendo pontos de pressão e temperatura elevados.

Figura 7: Formação e colapso das bolhas provocados pelas ondas ultrassônicas



Fonte: (KENNEDY, 2005).

Conforme Goldsmith *et al.* (2018), as vantagens dessa técnica estão na possibilidade de utilização para uma ampla faixa de tamanho de amostra, bem como em relação à alta reprodutibilidade, simplicidade do equipamento e baixo custo. Como desvantagem, pode-se destacar o fato de não ser possível a reutilização do solvente durante o processo, fazendo com que a extração seja limitada pelo equilíbrio de fases. Outra desvantagem é a utilização de altos níveis de potência que podem levar à degradação de compostos fenólicos. Portanto, é importante otimizar os seus parâmetros de extração para garantir a máxima retenção de compostos valiosos. Outro ponto importante está na escolha do solvente, uma vez que a procura por matrizes com menor impacto ambiental estão sendo requeridos.

Como relatado por Kumar *et al.* (2021), em geral, a EAU é realizada utilizando-se banho ultrassônico ou sonda ultrassônica. No banho ultrassônico as matrizes sólidas são dispersas no solvente em um tanque conectado ao transdutor. Os banhos ultrassônicos são mais econômicos e fáceis de manusear, mas sua baixa reprodutibilidade restringe seu uso no processo de extração. Já a sonda ultrassônica consiste em uma sonda conectada a um transdutor que é imerso no recipiente de extração e fornece ultrassom no meio com perda mínima de energia. Esse sistema é mais utilizado devido à maior intensidade ultrassônica, sendo ferramenta relevante para a extração de compostos bioativos.

Por fim, as variáveis associadas a essa metodologia são ciclo de trabalho, frequência, potência, proporção líquido-sólido, temperatura, tempo e tipo de solvente. A extração de compostos bioativos de subprodutos de frutas e hortaliças a partir dessa metodologia tem se mostrado relevante do ponto de vista dos efeitos individuais e interativos dessas variáveis (KUMAR *et al.*, 2021).

A Tabela 3 apresenta os resultados encontrados para os compostos fenólicos extraídos por meio da EAU. Esses resultados estão em concordância com o que se espera dessa técnica. Chanioti *et al.* (2021) relata em seu estudo a importância dos parâmetros de processamento, incluindo tempo, temperatura, proporção sólido:líquido, potência e frequência. Portanto, a extração de altas concentrações de compostos fenólicos e atividade antioxidante requer a otimização desse método. Essa técnica permite atingir esses resultados em um curto tempo de extração, o que pode representar uma opção para a extração de fenóis de fontes vegetais.

**Tabela 3:** Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliva por ultrassom

SOLVENTE	CONDIÇÕES EXTRAÇÃO	COMPOSTOS IDENTIFICADOS	COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	REFERÊNCIA
Água	Temperatura: 30°C Tempo: 75 minutos Frequência: 50 Hz Potência: 250 W	-	19,71 ± 1,41 mg GAE/g	31,23 ± 1.42 mg TRE/g	(GOLDSMITH <i>et al.</i> , 2018)
Etanol e água (1:1, v/v)	Temperatura: 40°C Tempo: 60 minutos Frequência: 37 kHz Potência: 220 W Pós- tratamento: ultrafiltração	Secoiridoides (ácido hidroxidecarboximetil-elenólico), Ácidos orgânicos e Flavonoides Método: LC-ESI-qToF-MS	-	-	(SÁNCHEZ-ARÉVALO <i>et al.</i> , 2022)
Água Multi-frequência por Pulso Elétrico	Temperatura ambiente Tempo: 5 minutos Frequência: 20 kHz Potência: 160 W	Hidroxitiroso (53,78%), derivado de ácido elenólico (6,32%) Método: HPLC-DAD-FLD e HPLC-DAD-MS	402 µg GAE/mL (amostra C)	± 1200 µg Trolox /mL	(ANTÓNIA NUNES <i>et al.</i> , 2018)
Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES)	Temperatura: 60°C Tempo: 30 minutos Frequência: 60 kHz Potência: 280 W	Oleuropeina > Hidroxitiroso > Rutina > Luteolina Método: HPLC-DAD	DES-CA: 2,51 ± 0,02 mg GAE/g; DES-LA: 2,20 ± 0,03 mg GAE/g; DES-MA: 2,17 ± 0,04 mg GAE/g; DES-GLY: 2,18 ± 0,02 mg GAE/g; EtOH-H2O: 1,92 ± 0,02 mg GAE/g	DES-CA IC <sub>50</sub> : 40,57 g/g DPPH	(CHANIOTI <i>et al.</i> ; 2018)
Etanol 50% (v/v)	Temperatura: 20°C Tempo: 30 minutos Frequência: 42 kHz Potência: 135 W	-	8,05 mg GAE/ g	ABTS 31,63 mg Trolox/ g	(TAPIA-QUIRÓS <i>et al.</i> , 2020)
Etanol 90% (v/v)	Temperatura: 50°C Tempo: 40 minutos Frequência: 20 kHz Potência: 720 W	Hidroxitiroso (55,11 mg/g); Ácido maslínico (381,20 mg/g); Ácido oleanólico (29,80 mg/g) Método: HPLC-UV-vis	-	-	(XIE <i>et al.</i> , 2019)

Compostos Fenólicos Totais: resultados expressos em miligrama equivalente de ácido gálico (GAE) por grama de bagaço seco; DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazil; IC<sub>50</sub>: concentração requerida do extrato para inibir 50% do radical DPPH; ABTS: método para determinação da atividade antioxidante pelo radical ABTS•+ que é produzido a partir de um precursor, o ácido 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfônico (SUCUPIRA *et al.*, 2014); equivalente a Trolox (ou TRE): antioxidante padrão, 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametacromano-Ácido 2- carboxílico; DES-CA: ChCl e ácido cítrico (1:2), DES-LA: ChCl e ácido láctico (1:2), DES-MA: ChCl e maltose (1:2), DES-GLY: ChCl e glicerol (1:2); Etanol e Água (1:2); LGH: ácido láctico: glucose: água (razão molar 5:1:9,3); ChCl (cloreto de colina: ácido cítrico: água (razão molar 1:1:2,7); ChLe (cloreto de colina: ácido levulínico (razão molar 1:2).

Os estudos realizados por Antónia Nunes *et al.* (2018) e Goldsmith *et al.* (2018) mostram que, além da EAU se apresentar como uma técnica eficaz para a extração de compostos fenólicos, a utilização da água como solvente viabiliza a substituição de solventes orgânicos tóxicos amplamente empregados. O único ressaltado que se faz importante no estudo de Goldsmith *et al.*, (2018) é em relação ao tempo de extração mais elevado do que os outros estudos apresentados.

Já em relação ao estudo de Antónia Nunes *et al.* (2018), é importante ressaltar o uso do ultrassom de multi-frequência por pulso elétrico. Os resultados apresentados por esse estudo, podem viabilizar uma alternativa ao processo típico de ultrassom, no entanto ainda precisa de maiores otimizações, pois apresenta um teor baixo de fenóis extraídos. Esse método ainda permitiu a extração de fenóis em um tempo baixo (5 minutos), demonstrando-se como uma técnica de interesse para escala industrial.

Sánchez-Arévalo *et al.* (2022) e Tapia-Quirós *et al.* (2020) utilizaram a mesma concentração de etanol para a extração do conteúdo fenólico do bagaço da oliveira e obtiveram como resultados: 6,8 mg Tirosol/g obtido por meio da técnica de cromatografia líquida (LC-ESI-qToF-MS) e 8,05 mg GAE/g de extrato seco por meio da técnica de Compostos Fenólicos Totais (CFT) e reagente *Folin-Ciocalteu*. Esses resultados podem ser um indicativo de que a técnica está se consolidando e uma alternativa viável para escala industrial.

Já o estudo de Chanioti *et al.* (2018), que utiliza combinações de solventes eutéticos naturais apresentou: DES-CA: 2,51 mg GAE/g; DES-LA: 2,20 mg GAE/g; DES-MA: 2,17 mg GAE/g; DESGLY: 2,18 mg GAE/g; EtOH-H<sub>2</sub>O: 1,92 mg GAE/g. Esses resultados são um indicativo de que esse solvente “verde” pode ser uma alternativa para solventes orgânicos. Além disso, o solvente que apresentou melhores resultados foi o DES-CA (combinação do solvente eutético profundo natural e ácido cítrico).

### 4.3 Extração Assistida por Micro-ondas

A Extração Assistida por Micro-ondas (EAM) é um método inovador que foi desenvolvido como alternativa aos métodos tradicionais, beneficiando-se de baixo consumo de energia, fácil controle, curto tempo de processamento, baixa necessidade de solventes, baixo custo, alta eficiência e limpeza (KARBUZ *et al.*, 2021).

A EAM tem sido empregada para extrair compostos orgânicos como fenóis, carboidratos e lipídios de matrizes vegetais. O uso de micro-ondas aumenta a temperatura dentro do sistema e melhora a difusão do solvente na matriz sólida, aumentando assim a extração de compostos orgânicos (MACEDO *et al.*, 2021). Essa técnica permite a extração rápida e em grande quantidade de compostos bioativos como os compostos fenólicos (AMARANTE *et al.*, 2020).

No EAM, a energia eletromagnética convertida em calor aumenta a temperatura interna das células do sistema. Isso ocorre devido ao aquecimento e evaporação da umidade presente, resultando em aumento da pressão interna, ruptura da membrana e liberação dos compostos de interesse (LIEW *et al.*, 2016). O aquecimento por micro-ondas é baseado em ondas eletromagnéticas não ionizantes com frequências na faixa de 300 MHz a 300 GHz, de modo que não afeta as ligações químicas e nem causa alterações moleculares devido à

remoção de elétrons. Essa tecnologia atua como uma ferramenta para extração comercial de polifenóis (SIROHI et al., 2020).

Quando a irradiação de micro-ondas penetra em um material e interage com compostos polares, o calor é gerado devido à rotação do dipolo, garantindo alto rendimento; tipo de solvente, tempo e temperatura de extração, potência de micro-ondas e volume de solvente têm impacto significativo no rendimento da extração. Além disso, um menor tamanho de partícula promove o aumento de rendimento, pois aumenta o contato da superfície do sólido e o solvente (SIROHI *et al.*, 2020).

A técnica de EAM é amplamente conhecida e combina o uso de solventes tradicionais ou alternativos para o aquecimento de solventes e tecidos vegetais no processo de extração, melhorando a cinética do processo. Entretanto, a utilização desse método para extração de compostos fenólicos do bagaço da oliva ainda é pouco explorada. Os resultados encontrados na literatura para essa pesquisa estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira por micro-ondas

SOLVENTE	CONDIÇÕES EXTRAÇÃO	COMPOSTOS IDENTIFICADOS	COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	REFERÊNCIA
Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES)	Temperatura: 60°C Tempo: 30 minutos Potência: 200 W	Oleuropeína > Hidroxitirosol > rutina > luteolina > vanilina > ácido cafeico Método: HPLC-DAD	DES-CA: 6,51 ± 0,04 mg GAE/g; DES-LA: 9,49 ± 0,06 mg GAE/g; DES-MA: 5,87 ± 0,04 mg GAE/g; DES-GLY: 9,21 ± 0,06 mg GAE/g; EtOH-H2O: 5,90 ± 0,04 mg GAE/g	DES-LA IC <sub>50</sub> : 36,67 g d.w./g DPPH	(CHANIOTI <i>et al.</i> , 2018)
Etanol 50% (v/v)	Tempo: 10 minutos Potência: 600 W Pressão: 200 MPa	Oleuropeína (84,65 mg/g); Hidroxitirosol (2001,56 mg/g); Tirosol (124,88 mg/g); Rutina (17,59 mg/g); Luteolina (39,27 mg/g) Método: HPLC com detector de fluorescência	2,06 mg GAE/g	-	(JURMANOVIĆ <i>et al.</i> , 2019)
Etanol 90% (v/v)	Temperatura: 50 °C Tempo: 5 minutos Potência: 600 W Frequência: 2,45 GHz	Hidroxitirosol (53,20 mg/g); Ácido maslínico (356,00 mg/g); Ácido oleanólico (26,30 mg/g) Método: HPLC-UV-vis	-	-	(XIE <i>et al.</i> , 2019)
Etanol 50% (v/v)	Temperatura: 90 °C Tempo: 5 minutos	-	~10,00 mg GAE/g	-	(TAPIA-QUIRÓS <i>et al.</i> , 2020)

Compostos Fenólicos Totais: resultados expressos em miligrama equivalente a ácido gálico por grama de bagaço seco; DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazil; IC<sub>50</sub>: concentração requerida do extrato para inibir 50% do radical DPPH; DES-CA: ChCl e ácido cítrico (1:2), DES-LA: ChCl e ácido láctico (1:2), DES-MA: ChCl e maltose (1:2), DES-GLY: ChCl e glicerol (1:2); Etanol e Água (1:2); LGH: ácido láctico: glucose: água (razão molar 5:1:9,3); ChCH (cloreto de colina: ácido cítrico: água (razão molar 1:1:2,7); ChLe (cloreto de colina: ácido levulínico (razão molar 1:2).

O estudo de Chanioti *et al.* (2018) mostra que a combinação dessa técnica com o uso de solventes eutéticos naturais pode ser uma alternativa à extração convencional, bem como ao uso de solventes tóxicos. Ainda, é possível observar que os outros estudos encontrados na literatura utilizaram etanol em diferentes proporções para extração dos compostos fenólicos, demonstrando resultados satisfatórios, principalmente no estudo de Tapia-Quirós *et al.* (2020), no qual o teor de fenóis total foi de aproximadamente 10 mg GAE/g de extrato seco para um curto período de tempo de extração (5 minutos).

Um importante passo na utilização, não apenas dessa, mas também de outras técnicas alternativas, está no desenvolvimento de um estudo preliminar para otimização do processo por meio de um “*solvent design*” para a escolha do solvente que apresenta melhor desempenho. Esse foi o caso do estudo realizado por Chanioti *et al.* (2018), que testou o uso de solventes eutéticos naturais em diferentes combinações, sendo que as amostras que utilizaram DES com glicerol tiveram os maiores resultados de fenóis totais (DES-GLY: 9,21 mg GAE/g). Outro estudo preliminar realizado pode estar na investigação de diferentes condições de processo (frequência, potência, temperatura, tempo de extração) para se obter o processo otimizado mais adequado.

#### 4.4 Outros Métodos

##### 4.4.1 Extração Assistida por Alta Pressão Hidrostática

Conforme Chanioti *et al.* (CHANIOTI; TZIA, 2018), a Extração Assistida por Alta Pressão Hidrostática (EAAPH) opera sob pressões muito altas, que variam de 100 a 1000 MPa, provando ser mais rápido e eficaz em comparação com outros métodos de extração amplamente aplicados em indústrias alimentícia, farmacêuticas e metalúrgicas que utilizam principalmente processos térmicos. Os autores ainda demonstram que quanto maior a pressão hidrostática, mais solvente pode entrar nas células sólidas e mais compostos podem permear suas membranas, produzindo altos rendimentos de extração.

As autoras ainda relatam que o tratamento de alta pressão aumenta a taxa de transferência de massa e melhora a entrada do solvente nas células da matriz, rompendo as paredes e as ligações hidrofóbicas nas membranas celulares levando a maior permeabilidade. A utilização desse método possui a capacidade de desprotonar grupos carregados e desviar pontes salinas e ligações hidrofóbicas, resultando em altos rendimentos de extração de compostos fenólicos. Por fim, foi observado que a pressão mais alta facilita a permeação do solvente nas células fazendo com que mais compostos sejam extraídos.

##### 4.4.2 Extração Assistida por Homogeneização de Alto Cisalhamento

Como abordado por Chanioti *et al.* (2018), a Extração Assistida por Homogeneização de Alto Cisalhamento (EAH) é baseada em um cortador interno giratório acionado por um motor de alta velocidade que produz uma força de cisalhamento intensa entre os cortadores internos e externos. Esse método faz com que paredes celulares do sólido se rompam e se misturem com o solvente. A transferência de massa entre o soluto e o solvente decorre das diferenças de pressão entre as cavidades interna e externa causadas pela elevada velocidade de rotação. Assim, a extração de cisalhamento de alta velocidade combinada com aquecimento moderado pode ser uma boa opção para auxiliar na extração com solventes eutéticos naturais (NADES).

A mesmas autoras ainda ressaltam que a EAH é uma alternativa ao método de extração convencional de compostos bioativos que podem ser extraídos de material vegetal em solvente por cisalhamento mecânico de alta velocidade, mistura, ação de corte fluido e sem pressão oferecendo benefícios como menor temperatura de extração, maior eficiência e menos tempo e consumo de energia.

#### 4.4.3 *Extração Assistida por Membranas*

Antónia Nunes *et al.* (2019) abordam a metodologia de separação por membranas e acrescentam que esses processos são considerados limpos e economicamente viáveis para concentração, purificação e valorização de produtos de interesse nas indústrias de alimentos e biotecnologia. No entanto, os estudos sobre o uso dessa tecnologia ainda são muito limitados para a indústria olivícola e a maioria investiga a purificação de águas residuais do processamento da oliveira e não a recuperação de compostos bioativos do bagaço da oliveira.

Pan *et al.* (2013), descreve o potencial da técnica de EAMM de nanofiltração na recuperação de compostos bioativos do café e relata que há mais de três décadas processos de separação por membranas que removem água sem a necessidade de calor latente vêm sendo estudados e aplicados para substituir parcial ou completamente a evaporação no processo de concentração. Um exemplo é o caso do uso do processo por membrana de osmose reversa que tem sido aplicado para a concentração de várias correntes de alimentos.

Dependendo do processo utilizado: ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) ou osmose reversa (RO) os compostos antioxidantes valiosos podem permanecer na parte retida da membrana, enquanto há estudos que demonstram que o fluxo pode estar distribuído em retido e permeado (ANTÓNIA NUNES *et al.*, 2019). Os mesmos autores ainda relatam que a EAMM de nanofiltração pode ocorrer em pressões mais baixas, fornecendo um fluxo de permeado maior, devido a sua estrutura ser mais solta e permitir parcialmente a passagem de íons e pequenas moléculas. Por consequência, implica em um custo operacional menor (PAN *et al.*, 2013).

#### 4.4.4 *Extração por Fluido Supercrítico*

Fluidos supercríticos podem ser uma opção para substituir os métodos convencionais de extração por solvente, no entanto a faixa restrita de solubilidade, alta reatividade intrínseca e alto custo oferecem perspectivas menos tangíveis para o futuro próximo (RUESGAS-RAMÓN *et al.*, 2017). Como descrito por Wang *et al.* (2019), a extração por fluido supercrítico é conhecida como um método rápido e eficiente para a extração de vários compostos de matérias vegetais.

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o solvente supercrítico mais comum e pode ser evaporado quando exposto às condições atmosféricas, portanto, livre de produtos químicos e compostos de degradação térmica. Essa tecnologia tem sido aplicada na extração de óleo vegetal de diversas matrizes (DHAKANE-LAD *et al.*, 2021; DURANTE *et al.*, 2020). A desvantagem da utilização do CO<sub>2</sub> está no fato de não ser adequado para componentes polares. No entanto, isso pode ser superado pela adição de um modificador polar (GAVARIĆ *et al.*, 2021).

**Tabela 5:** Outros métodos de extração de compostos fenólicos do bagaço da oliveira

MÉTODO DE EXTRAÇÃO	SOLVENTE	CONDIÇÕES EXTRAÇÃO	COMPOSTOS IDENTIFICADOS	COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS	ATIVIDADE ANTIOXIDANTE	REFERÊNCIA
<b>Extração Assistida por Membranas (EAMM-NF/BW)</b>	-	Membranas: NF270, NF90, BW30 Pressão: 20 bar Velocidade: 200 rpm <i>Pré-tratamento:</i> Solvente: água (1:40, m/v) Agitação: 600 rpm Temperatura: 40°C	BW30: permeado livre de fenóis	<i>Concentrado</i> NF270: 1063,9 mg GAE/L; NF90: 1069,4 mg GAE/L; BW30: 1234,3 mg GAE/L <i>Permeado</i> NF270: 4,4 mg GAE/L; NF90: 0,2 mg GAE/L; BW30: - (Obs: mg GAE/L extrato aquoso)	<i>Concentrado</i> NF270: 41,8 mg Trolox/L NF90: 406,3 mg Trolox/L BW30: 425,1 mg Trolox/L <i>Permeado:</i> não disponível	(ANTÓNIA NUNES <i>et al.</i> , 2019)
<b>Extração Assistida por Homogeneização de Alto Cisalhamento (EAH)</b>	Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES)	Temperatura: 60°C Tempo: 30 minutos HS: 12.000 rpm	Hidroxitirosol > Oleuropeína > rutina > luteolina > vanilina Método: HPLC-DAD	DES-CA: 18,30 ± 0,18 mg GAE/g; DES-LA: 15,52 ± 0,23 mg GAE/g; DES-MA: 14,66 ± 0,42 mg GAE/g; DES-GLY: 14,70 ± 0,70 mg GAE/g; EtOH-H2O: 7,08 ± 0,17 mg GAE/g	DES-CA IC <sub>50</sub> : 5,11 ± 0,85 g ps/g DPPH EtOH-H2O IC <sub>50</sub> : 18,46 g ps/g DPPH	(CHANIOTI <i>et al.</i> , 2018)
<b>Extração Assistida por Alta Pressão Hidrostática (EAAPH)</b>	Solventes Eutéticos Profundos Naturais (NADES)	Temperatura: 90°C Tempo: 10 minutos Pressão: 600 MPa	Teores baixo de hidroxitirosol e oleuropeína Método: HPLC-DAD	DES-CA: 1,99 ± 0,01 mg GAE/g; DES-LA: 5,31 ± 0,20 mg GAE/g; DES-MA: 3,63 ± 0,03 mg GAE/g; DES-GLY: 1,60 ± 0,02 mg GAE/g; EtOH-H2O: 5,13 ± 0,02 mg GAE/g	EtOH-H2O IC <sub>50</sub> : 32,37 g /g DPPH	(CHANIOTI <i>et al.</i> , 2018)
<b>Extração por Fluido Supercrítico</b>	CO <sub>2</sub>	Temperatura: 100°C Tempo: 10 minutos Pressão: 30 Mpa Vazão CO <sub>2</sub> : 0,18 kg/h	1,9 ± 0,1 mg hidroxitirosol/g extrato Método: HPLC-DAD	9,6 mg ± 0,1 GAE/g	6726 ± 156 µg Trolox/g extrato	(TIRADO <i>et al.</i> , 2019)
<b>Extração por Fluido Supercrítico</b>	CO <sub>2</sub>	Temperatura: 40°C Pressão: 250 bar Vazão CO <sub>2</sub> : 1 L/min Ciclos: 3 em 3 min	Compostos em maior quantidade: α-tocoferol e polifenóis Método: RP-UHPLC-FLD	-	-	(DIFONZO <i>et al.</i> , 2021)

Compostos Fenólicos Totais: resultados expressos em miligrama equivalente de ácido gálico (GAE) por grama de bagaço seco; DPPH: 2,2-difenil-1-picrilhidrazil; IC<sub>50</sub>: concentração requerida do extrato para inibir 50% do radical DPPH; ABTS: método para determinação da atividade antioxidante pelo radical ABTS•+ que é produzido a partir de um precursor, o ácido 2,2-azino-bis(3-etilbenzotiazolin)-6-sulfônico (SUCUPIRA *et al.*, 2014); equivalente a Trolox (ou TRE): antioxidante padrão, 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametacromano-Ácido 2- carboxílico; DES-CA: ChCl e ácido cítrico (1:2), DES-LA: ChCl e ácido láctico (1:2), DES-MA: ChCl e maltose (1:2), DES-GLY: ChCl e glicerol (1:2); Etanol e Água (1:2); LGH: ácido láctico: glucose: água (razão molar 5:1:9,3); ChCh (cloreto de colina: ácido cítrico: água (razão molar 1:1:2,7); ChLe (cloreto de colina: ácido levulínico (razão molar 1:2).

O método de Extração Assistida por Membranas (EAMM-NF/BW) desenvolvido e apresentado por Antónia Nunes *et al.* (2019) teve como objetivo descrever uma abordagem integrada e ecologicamente correta para extrair e concentrar os compostos fitotóxicos do bagaço da oliveira por meio de membranas acionadas por pressão. Três tipos de compósitos de membranas poliméricas foram testadas: NF90, NF270 e BW30.

A composição dos permeados e concentrados foram comparadas e a eficiência do processo avaliada com base na atividade antioxidante e teores totais de fenólicos e flavonoides, na composição elementar inorgânica (avaliada por Espectroscopia de Emissão Atômica de Plasma Acoplado Indutivamente), no pH, condutividade e carbono orgânico total; e no fluxo de permeado, rejeição aparente de solutos alvo das membranas e índice de incrustação. Os resultados mostraram que a membrana BW30 apresentou o menor índice de incrustação e foi a mais eficaz para concentração de extratos, sem compostos fenólicos nos permeados, evitando completamente a perda de tais compostos.

No estudo realizado por Chanioti *et al.* (2018), outros dois métodos foram encontrados na literatura para extração de compostos fenólicos foi o de Extração Assistida Homogeneização de Alto Cisalhamento (EAH) e o de Extração Assistida por Alta Pressão Hidrostática (EAAPH). Nessa pesquisa outros métodos foram testados (EAU e EAM) para poder se avaliar, comparativamente, qual seria o melhor método aliado ao uso de solventes eutéticos naturais (NADES) para extração desses compostos do bagaço da oliveira. O método de O EAH provou ser o melhor método com eficiência de extração superior ao EAM, EAU e EAAPH. A análise de HPLC revelou que quase todos os extratos obtidos com NADES foram mais enriquecidos em compostos fenólicos do que aqueles com solventes convencionais. Por fim, os resultados confirmaram que os métodos combinados propostos podem fornecer uma excelente alternativa para a extração sustentável e verde de compostos fenólicos de fontes vegetais, levando a novas aplicações industriais.

Outro método de extração alternativo encontrado na literatura foi o de extração por fluido supercrítico com CO<sub>2</sub>. O uso desse método surge como uma alternativa ao uso de solventes convencionais, em razão das suas propriedades como por exemplo: tensão superficial e propriedades de transporte semelhantes ao gás. Nesse sentido, o dióxido de carbono tem sido especialmente adotado por ser essencialmente atóxico, não inflamável, de baixo custo a nível industrial, reciclável, condições supercríticas de fácil acesso e totalmente dissipado dos extratos em pressão atmosférica evitando a necessidade de mais custos e tratamentos de refinação prejudiciais.

O trabalho realizado por Tirado *et al.*, 2019, utilizando CO<sub>2</sub> como fluido supercrítico para a extração de compostos fenólicos explora a possibilidade de utilização do bagaço da oliveira para a extração de um óleo rico em hidroxitirosol. Os resultados desse estudo demonstram a possibilidade de obtenção de um óleo rico em hidroxitirosol a partir da extração por CO<sub>2</sub> supercrítico, como pode ser observado pelo resultado de concentração de  $1,9 \pm 0,1$  mg hidroxitirosol/g extrato seco. Esse método utilizou como pré-tratamento: secagem e moagem. Uma desvantagem desse método está no fato de apresentar altos custos de produção, em contrapartida a qualidade do óleo obtido do bagaço apresenta composição de gorduras e ácidos semelhantes ao óleo de oliveira virgem.

## 5 Considerações Finais e Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir da análise dos artigos científicos selecionados, foi possível verificar que os compostos fenólicos presentes no bagaço da oliva possuem grande potencial para diversas aplicações, principalmente no que tange a alimentos funcionais e bioaditivos antioxidantes. Outro ponto que foi verificado nesse estudo é a importância da existência da economia circular e aproveitamento de subprodutos da indústria de alimentos, uma vez que a quantidade de resíduos gerados é elevada. Foi possível verificar a diversificação em relação aos métodos, bem como em relação aos solventes empregados para a extração desses compostos.

Uma grande dificuldade encontrada na discussão dos resultados está na comparação entre métodos e extratos, uma vez que os estudos utilizaram bagaços de diferentes lagares e cultivares e isso influencia diretamente no tipo e teor de compostos extraídos. Além disso, a não existência de uma padronização dos ensaios de extração e caracterização dos compostos fenólicos estudados é uma dificuldade existente quando se deseja comparar os valores de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante, pois os resultados não seguem um padrão de unidade de investigação e, muitas vezes, são apenas estimativas.

A técnica de extração mais utilizada pelos autores estudados foi a convencional por solventes, sendo que os estudos que empregam solventes com menor impacto ambiental como a água, etanol ou solventes eutéticos naturais estão cada vez em maior ascensão para substituir solventes orgânicos como o hexano e metanol. Isso se deve à maior preocupação em relação aos impactos ambientais gerados pela agroindústria. A técnica de extração alternativa mais investigada pelos autores estudados foi a EAU, sendo um dos métodos alternativos mais utilizados para a extração de compostos bioativos de matrizes vegetais. Essa técnica alia o uso de solventes menos prejudiciais ao meio ambiente com um menor tempo de extração e eficiência, fazendo-se viável para uso industrial.

Os compostos fenólicos mais comuns nos extratos estudados foram a oleuropeína e o hidroxitirosol, como é amplamente apontado pela literatura. Esses compostos estão em grande quantidade no resíduo do processamento da oliva, uma vez que não permanecem no óleo de oliva virgem em razão do poder hidrofílico dos compostos fenólicos. Ainda, compostos como ácido cafeico, luteolina, rutina e vanilina também estão presentes no bagaço da oliva, mesmo que em menor quantidade, e contribuem para os resultados de atividade antioxidante.

Outro ponto a ser levado em consideração é que grande parte dos estudos encontrados na literatura não direciona o uso dos compostos obtidos para uma aplicação específica. Esses trabalhos, em sua maior parte, apenas investigam o teor do conteúdo fenólico e potencial antioxidante dessas matrizes. Além disso, a ampla maioria das pesquisas disponíveis na literatura são estudos *in vitro*, de modo que estudos *in vivo* ainda são escassos. A necessidade de pesquisas científicas que avaliem o impacto dos compostos fenólicos em alimentos, cosméticos e fármacos são escassos, uma vez que a bioatividade e biodisponibilidade desses fenóis ainda são pouco estudadas, visto que são compostos suscetíveis a degradação em algumas condições.

Como sugestões para trabalhos futuros se propõe:

- investigação em outros bancos de dados, a fim de esgotar a literatura existente;
- investigação da utilização do resíduo sólido gerado (bagaço exaurido) após a extração dos compostos fenólicos do bagaço da oliveira;
- investigação e realização de estudos experimentais acerca das aplicações desses compostos fenólicos em alimentos funcionais, cosméticos e fármacos;
- realização de estudos de diferentes métodos de extração com um único bagaço, a fim de encontrar-se a técnica que produz a maior atividade antioxidante e teor de compostos fenólicos totais;
- realização de um estudo de revisão sistemática com meta-análise sobre o tema, a fim de indicar a alternativa mais eficaz de extração de compostos fenólicos. Ressalta-se aqui uma possível dificuldade no fato de que não há uma padronização e normalização dos resultados, portanto pode se tornar um trabalho mais complexo.

## REFERÊNCIAS

ABBOTT, Andrew P. *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 1, p. 70–71, 2003.

AFIF, Rafat Al; PFEIFER, Christoph. Biochemical methane potential of three-phase olive mill solid waste: Influence of temperature and supplemental enzymes. **Carbon Resources Conversion**, [s. l.], v. 5, n. 3, p. 248–254, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2022.07.002>.

ALIAKBARIAN, Bahar *et al.* Effect of encapsulating agent on physical-chemical characteristics of olive pomace polyphenols-rich extracts. **Chemical Engineering Transactions**, [s. l.], v. 43, p. 97–102, 2015.

ALU'DATT, Muhammad H. *et al.* Optimisation, characterisation and quantification of phenolic compounds in olive cake. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 123, n. 1, p. 117–122, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.04.011>.

AMARANTE, Sónia J. *et al.* Microwave-Assisted Extraction of Phlorotannins from *Fucus vesiculosus*. **Marine Drugs**, [s. l.], v. 18, n. 11, 2020.

AMBROSINI, Larissa Bueno *et al.* Cadastro olivícola do Rio Grande do Sul 2022. **Circular: divulgação técnica**, Porto Alegre, v. 13, p. 7–13, 2022.

AMIRANTE, R. *et al.* Acoustic cavitation by means ultrasounds in the extra virgin olive oil extraction process. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 126, p. 82–90, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610217335476>.

ANTÓNIA NUNES, M. *et al.* Olive pomace as a valuable source of bioactive compounds: A study regarding its lipid- and water-soluble components. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 644, p. 229–236, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.350>.

ANTÓNIA NUNES, M. *et al.* Valorization of olive pomace by a green integrated approach applying sustainable extraction and membrane-assisted concentration. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 652, p. 40–47, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.204>.

BAKER, Paul W.; CHARLTON, Adam. A comparison in protein extraction from four major crop residues in Europe using chemical and enzymatic processes-a review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [s. l.], v. 59, n. July 2019, p. 102239, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.102239>.

BAUMEISTER, Roy F. Writing a literature review. *In*: PRINSTEIN, Mitchell J. (org.). **In The Portable Mentor: Expert Guide to a Successful Career in Psychology**. 2nd. ed. New York:

Springer, 2013. p. 119–132.

BENINCASA, Cinzia *et al.* Dried destoned virgin olive pomace: a promising new by-product from pomace extraction process. **Molecules**, [s. l.], v. 26, n. 14, p. 1–12, 2021.

BÖHMER-MAAS, Bruna Wendt *et al.* Optimization of the extraction of phenolic compounds from olive pomace using response surface methodology. **Revista Ceres**, [s. l.], v. 67, n. 3, p. 181–190, 2020.

BORJA, Rafael; RAPOSO, Francisco; RINCÓN, Bárbara. Treatment technologies of liquid and solid wastes from two-phase olive oil mills. **Grasas y Aceites**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 32–46, 2006.

BRAVO, Laura. Polyphenols: Chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition Reviews**, [s. l.], v. 56, n. 11, p. 317–333, 1998.

CABALLERO-GUERRERO, Belén *et al.* Antimicrobial effects of treated olive mill waste on foodborne pathogens. **LWT**, [s. l.], v. 164, n. March, p. 113628, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643822005631>.

CARRARA, Morgane *et al.* Potential of Olive Oil Mill Wastewater as a Source of Polyphenols for the Treatment of Skin Disorders: A Review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 69, n. 26, p. 7268–7284, 2021.

CECCHI, Lorenzo *et al.* A two-phase olive mill by-product (pâté) as a convenient source of phenolic compounds: Content, stability, and antiaging properties in cultured human fibroblasts. **Journal of Functional Foods**, [s. l.], v. 40, p. 751–759, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1756464617307417>.

ČEPO, Dubravka Vitali *et al.* Valorization of olive pomace-based nutraceuticals as antioxidants in chemical, food, and biological models. **Molecules**, [s. l.], v. 23, n. 8, 2018.

CHANIOTI, Sofia; KATSOULI, Maria; TZIA, Constantina. Novel processes for the extraction of phenolic compounds from olive pomace and their protection by encapsulation. **Molecules**, [s. l.], v. 26, n. 6, 2021.

CHANIOTI, Sofia; TZIA, Constantina. Extraction of phenolic compounds from olive pomace by using natural deep eutectic solvents and innovative extraction techniques. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, [s. l.], v. 48, n. July, p. 228–239, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466856418303333>.

CONAB. **Indicadores da Agropecuária**. Brasília: Companhia Nacional de Abastecimento - Conab, 2017.

CREMASCO, Marco Aurélio. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. 3ªed. [S. l.]: Editora Edgard Blücher Ltda, 2018. *E-book*. Disponível em: <https://login.ufrgs.br/idp/profile/SAML2/Redirect/SSO?SAMLRequest=fZJNb4MwDIb%2FCsq9BKHgS1SQWhtYpW5Fhe2wy5SEUCKFhMVhH%2F9%2BtHRad%2BnZrx%2Fbj7wC2qme5INr9UG8DwKc99UpDeRcSNFgNTEUJBBNOwHEcVLmjzsS%2BQHprXGGG4W8HEBYJ41eGw1DJ2wp>

7Ifk4vmwS1HrXA8EY2gIYOYJ1%2FqCATE.

CRIADO-NAVARRO, Inmaculada *et al.* Monitoring the partition of bioactive compounds in the extraction of extra virgin olive oil. **LWT**, [s. l.], v. 162, n. April, p. 113433, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643822003681>.

DHAKANE-LAD, Jyoti; KAR, Abhijit. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lycopene from pink grapefruit (*Citrus paradise* Macfad) and its degradation studies during storage. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 361, p. 130113, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814621011195>.

DIFONZO, Graziana *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of phytochemicals from olive pomace subjected to different drying methods. **Molecules**, [s. l.], v. 26, n. 3, 2021.

DUCOM, Gaëlle *et al.* Comparative analyses of three olive mill solid residues from different countries and processes for energy recovery by gasification. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 145, p. 180–189, 2020.

DURANTE, M. *et al.* Application of response surface methodology (RSM) for the optimization of supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oil from patè olive cake: Yield, content of bioactive molecules and biological effects in vivo. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 332, n. September 2019, p. 127405, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127405>.

EXPÓSITO-DÍAZ, A. *et al.* Influence of genetic and interannual factors on bioactive compounds of olive pomace determined through a germplasm survey. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 378, n. December 2021, p. 132107, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814622000681>.

FAO, Food and Agriculture Organizations of the United Nations. **FAOSTAT 2018**. Database, 2022. Disponível em: <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>. Acesso em: 15 set. 2022.

FARIA-MACHADO, Adelia F. *et al.* Determinação de compostos fenólicos em azeite de oliva. [s. l.], p. 1–23, 2016.

FERNÁNDEZ-BOLAÑOS, Juan *et al.* Extraction of interesting organic compounds from olive oil waste. **Grasas y Aceites**, [s. l.], v. 57, n. 1, p. 95–106, 2006.

FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ, María José *et al.* Integral Valorization of Two-Phase Olive Mill Solid Waste (OMSW) and Related Washing Waters by Anaerobic Co-digestion of OMSW and the Microalga *Raphidocelis subcapitata* Cultivated in These Effluents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 70, n. 10, p. 3219–3227, 2022.

FERRER, P *et al.* Partially defatted olive cake in finishing pig diets: implications on performance, faecal microbiota, carcass quality, slurry composition and gas emission. **Animal**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 426–434, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751731119002040>.

FRANKEL, Edwin *et al.* Literature review on production process to obtain extra virgin olive oil

enriched in bioactive compounds. Potential use of byproducts as alternative sources of polyphenols. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 61, n. 22, p. 5179–5188, 2013.

GALANAKIS, Charis M.; TORNBERG, Eva; GEKASC, Vassilis. Recovery and preservation of phenols from olive waste in ethanolic extracts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s. l.], v. 85, n. 8, p. 1148–1155, 2010.

GALANAKIS, Charis M.; TSATALAS, Philippos; GALANAKIS, Ioannis M. Implementation of phenols recovered from olive mill wastewater as UV booster in cosmetics. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 111, p. 30–37, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669017306660>.

GALANAKIS, Charis M.; TSATALAS, Philippos; GALANAKIS, Ioannis M. Phenols from olive mill wastewater and other natural antioxidants as UV filters in sunscreens. **Environmental Technology & Innovation**, [s. l.], v. 9, p. 160–168, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352186417303322>.

GAVARIĆ, Aleksandra *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of *Marrubium vulgare*: intensification of marrubiin. **RSC Advances**, [s. l.], v. 11, n. 16, p. 9067–9075, 2021.

GIL-MARTÍN, Emilio *et al.* Influence of the extraction method on the recovery of bioactive phenolic compounds from food industry by-products. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 378, p. 131918, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814621029241>.

GIMENEZ, Marianela *et al.* Two phase olive mill waste valorization. Hydrochar production and phenols extraction by hydrothermal carbonization. **Biomass and Bioenergy**, [s. l.], v. 143, p. 105875, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953420304098>.

GOLDSMITH, Chloe D. *et al.* Ultrasound increases the aqueous extraction of phenolic compounds with high antioxidant activity from olive pomace. **Lwt**, [s. l.], v. 89, n. October 2017, p. 284–290, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.10.065>.

IANNI, A *et al.* Effect of olive leaves feeding on phenolic composition and lipolytic volatile profile in goat milk. **Journal of Dairy Science**, [s. l.], v. 104, n. 8, p. 8835–8845, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022030221006172>.

JERMAN KLEN, Tina; MOZETIČ VODOPIVEC, Branka. The fate of olive fruit phenols during commercial olive oil processing: Traditional press versus continuous two- and three-phase centrifuge. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 49, n. 2, p. 267–274, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643812001910>.

JURMANOVIĆ, Sanja *et al.* Utilization of olive pomace as a source of polyphenols: Optimization of microwave-assisted extraction and characterization of spray-dried extract. **Journal of Food and Nutrition Research**, [s. l.], v. 58, n. 1, p. 51–62, 2019.

KARBUZ, Pınar; TUGRUL, Nurcan. Microwave and ultrasound assisted extraction of pectin

from various fruits peel. **Journal of Food Science and Technology**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 641–650, 2021.

KATSINAS, Nikolaos; RODRÍGUEZ-ROJO, Soraya; ENRÍQUEZ-DE-SALAMANCA, Amalia. Olive pomace phenolic compounds and extracts can inhibit inflammatory-and oxidative-related diseases of human ocular surface epithelium. **Antioxidants**, [s. l.], v. 10, n. 7, 2021.

KENNEDY, J. E. High-intensity focused ultrasound in the treatment of solid tumours. **Nature reviews cancer**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 321–327, 2005.

KHWALDIA, Khaoula *et al.* Olive byproducts and their bioactive compounds as a valuable source for food packaging applications. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [s. l.], v. 21, n. 2, p. 1218–1253, 2022.

KUMAR, Kshitiz; SRIVASTAV, Shivmurti; SHARANAGAT, Vijay Singh. Ultrasound assisted extraction (UAE) of bioactive compounds from fruit and vegetable processing by-products: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 70, n. September 2020, p. 105325, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105325>.

LACOLLA, Giovanni *et al.* Effects of organic fertilization from wet olive pomace on emmer wheat (*Triticum dicoccum* Shrank) grain yield and composition. **Journal of Cereal Science**, [s. l.], v. 102, n. July, 2021.

LEOUIFOUDI, Inass; HARNAFI, Hicham; ZYAD, Abdelmajid. Olive Mill Waste Extracts: Polyphenols Content, Antioxidant, and Antimicrobial Activities. **Advances in Pharmacological Sciences**, [s. l.], v. 2015, 2015.

LIEW, Shan Qin *et al.* Sequential ultrasound-microwave assisted acid extraction (UMAE) of pectin from pomelo peels. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 93, p. 426–435, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.08.065>.

MACEDO, Gabriela A. *et al.* Integrated microwave- and enzyme-assisted extraction of phenolic compounds from olive pomace. **Lwt**, [s. l.], v. 138, n. November 2019, p. 110621, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643820316091>.

MADUREIRA, Joana *et al.* The use of gamma radiation for extractability improvement of bioactive compounds in olive oil wastes. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 727, p. 138706, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138706>.

MARAULO, Gastón Ezequiel; DOS SANTOS FERREIRA, Cristina; MAZZOBRE, María Florencia. B-Cyclodextrin Enhanced Ultrasound-Assisted Extraction As a Green Method To Recover Olive Pomace Bioactive Compounds. **Journal of Food Processing and Preservation**, [s. l.], v. 45, n. 3, p. 1–13, 2021.

MEDEIROS, R.M.L. *et al.* Destinação e Reaproveitamento de Subprodutos da Extração Olivícola. **Scientia Agraria Paranaensis**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 100–108, 2016.

MIKUCKA, Wioleta *et al.* Valorization of distillery stillage by polyphenol recovery using

microwave-assisted, ultrasound-assisted and conventional extractions. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 322, n. August, p. 116150, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479722017236>.

MORGANA, Neuls Mayer *et al.* NADES for food industry innovation: novel bioadditives based on olive oil byproducts. **Food and Bioproducts Processing**, [s. l.], v. 134, p. 193–201, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308522000554>.

MUFARI, Jesica R *et al.* Bioactive compounds extraction from malted quinoa using water-ethanol mixtures under subcritical conditions. **LWT**, [s. l.], v. 138, p. 110574, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643820315620>.

NIKNAM, S. Mehdi *et al.* Valorization of olive mill solid residue through ultrasound-assisted extraction and phenolics recovery by adsorption process. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 316, n. July, p. 128340, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621025543>.

OCHANDO-PULIDO, J. M. *et al.* Effective treatment of olive mill effluents from two-phase and three-phase extraction processes by batch membranes in series operation upon threshold conditions. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 263, p. 168–176, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.041>.

OROZCO-SOLANO, M; RUIZ-JIMÉNEZ, J; LUQUE DE CASTRO, M.D. Ultrasound-assisted extraction and derivatization of sterols and fatty alcohols from olive leaves and drupes prior to determination by gas chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1217, n. 8, p. 1227–1235, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967309018457>.

PAIVA-MARTINS, Fátima; PINTO, Marisa. Isolation and characterization of a new hydroxytyrosol derivative from olive (*Olea europaea*) leaves. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 56, n. 14, p. 5582–5588, 2008.

PAN, Bingjie *et al.* Concentration of coffee extract using nanofiltration membranes. **Desalination**, [s. l.], v. 317, p. 127–131, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.004>.

PASTORE, Gianni *et al.* Effect of oxygen reduction during malaxation on the quality of extra virgin olive oil (Cv. Carboncella) extracted through “two-phase” and “three-phase” centrifugal decanters. **LWT - Food Science and Technology**, [s. l.], v. 59, n. 1, p. 163–172, 2014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643814002588>.

PEETERS, Kelly *et al.* The valorisation of olive mill wastewater from slovenian istria by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles to recover polyphenolic compounds for the chemical specialties sector. **Molecules**, [s. l.], v. 26, n. 22, 2021.

PERŠURIĆ, Željka *et al.* Characterization of phenolic and triacylglycerol compounds in the olive oil by-product pâté and assay of its antioxidant and enzyme inhibition activity. **LWT**, [s. l.], v. 125, p. 109225, 2020. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643820302139>.

PONTES, Paula Virginia de Almeida *et al.* Extraction optimization, biological activities, and application in O/W emulsion of deep eutectic solvents-based phenolic extracts from olive pomace. **Food Research International**, [s. l.], v. 161, n. July, p. 111753, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996922008110>.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O AMBIENTE. **Food Waste Index Report 2021 (Relatório do Índice de Desperdício Alimentar 2021)**. Nairobi: [s. n.], 2021.

RODRIGUES, Francisca; PIMENTEL, Filipa B.; OLIVEIRA, M. Beatriz P.P. Olive by-products: Challenge application in cosmetic industry. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 70, p. 116–124, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.027>.

ROMANI, Annalisa *et al.* Health effects of phenolic compounds found in extra-virgin olive oil, by-products, and leaf of olea europaea L. **Nutrients**, [s. l.], v. 11, n. 8, 2019.

RUBIO-SENENT, Fátima *et al.* Isolation and characterization of a secoiridoid derivative from two-phase olive waste (alperujo). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 63, n. 4, p. 1151–1159, 2015.

RUBIO-SENENT, Fátima *et al.* Isolation and identification of phenolic glucosides from thermally treated olive oil byproducts. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 61, n. 6, p. 1235–1248, 2013.

RUBIO-SENENT, Fatima *et al.* New Phenolic Compounds Hydrothermally Extracted from the. **Chromatographia**, [s. l.], v. 53, n. 5–6, p. 279–284, 2001.

RUESGAS-RAMÓN, Mariana; FIGUEROA-ESPINOZA, Maria Cruz; DURAND, Erwann. Application of Deep Eutectic Solvents (DES) for Phenolic Compounds Extraction: Overview, Challenges, and Opportunities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 65, n. 18, p. 3591–3601, 2017.

SÁNCHEZ-ARÉVALO, Carmen M. *et al.* Exploring the extraction of the bioactive content from the two-phase olive mill waste and further purification by ultrafiltration. **LWT**, [s. l.], v. 165, n. April, p. 113742, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643822006776>.

SERVILI, M. *et al.* Phenolic compounds in olive oil: Antioxidant, health and organoleptic activities according to their chemical structure. **Inflammopharmacology**, [s. l.], v. 17, n. 2, p. 76–84, 2009.

SIROHI, Ranjna *et al.* Green processing and biotechnological potential of grape pomace: Current trends and opportunities for sustainable biorefinery. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 314, n. July, p. 123771, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123771>.

SOTO, Carmen *et al.* Effect of extraction conditions on total phenolic content and antioxidant capacity of pretreated wild *Peumus boldus* leaves from Chile. **Food and Bioproducts**

**Processing**, [s. l.], v. 92, n. 3, p. 328–333, 2014.

STEMPFLE, Sarah *et al.* Available pathways for operationalizing circular economy into the olive oil supply chain: Mapping evidence from a scoping literature review. **Sustainability (Switzerland)**, [s. l.], v. 13, n. 17, 2021.

SUÁREZ, Manuel; ROMERO, Maria Paz; MOTILVA, Maria José. Development of a phenol-enriched olive oil with phenolic compounds from olive cake. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [s. l.], v. 58, n. 19, p. 10396–10403, 2010.

SUCUPIRA, Natália Rocha *et al.* Métodos Para Determinação da Atividade Antioxidante de Frutos. **UNOPAR Científica Ciências Biológicas e da Saúde**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 263–269, 2014. Disponível em: <http://revistas.unopar.br/index.php/biologicas/article/view/442>.

TAPIA-QUIRÓS, Paulina *et al.* Olive mill and winery wastes as viable sources of bioactive compounds: A study on polyphenols recovery. **Antioxidants**, [s. l.], v. 9, n. 11, 2020.

TIRADO, Diego F; DE LA FUENTE, Esther; CALVO, Lourdes. A selective extraction of hydroxytyrosol rich olive oil from alperujo. **Journal of Food Engineering**, [s. l.], v. 263, p. 409–416, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877419303152>.

TORRES DE PINEDO, A.; PEÑALVER, P.; MORALES, J. C. Synthesis and evaluation of new phenolic-based antioxidants: Structure-activity relationship. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 103, n. 1, p. 55–61, 2007.

VOSSEN, Paul. Olive oil: History, production, and characteristics of the world's classic oils. **HortScience**, [s. l.], v. 42, n. 5, p. 1093–1100, 2007.

WALTER, W. M.; FLEMING, H. P.; ETCHELLS, J. L. Preparation of Antimicrobial Compounds by Hydrolysis of Oleuropein from Green Olives. **Applied Microbiology**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 773–776, 1973.

WANG, Chengxin *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub> fluid extraction of *olea europaea* seed oil and its antioxidant ability. **Molecules**, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 1–12, 2019.

XIE, Pujun *et al.* Enhanced extraction of hydroxytyrosol, oleic acid and oleic acid from olive pomace: Process parameters, kinetics and thermodynamics, and greenness assessment. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 276, n. 16, p. 662–674, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.10.079>.

YADAV, Anita *et al.* Densities and dynamic viscosities of (choline chloride+glycerol) deep eutectic solvent and its aqueous mixtures in the temperature range (283.15–363.15)K. **Fluid Phase Equilibria**, [s. l.], v. 367, p. 135–142, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.028>.

ZARDO, Ivanor. **Extração de compostos fenólicos das tortas de canola e girassol e avaliação**

**da aplicação in vitro do extrato obtido.** 2018. 15–19 f. - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2018. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/188256>.

ZHANG, Kun; ZHAO, Hefei; WANG, Selina C. Upcycle olive pomace as antioxidant and recycling agent in asphalt paving materials. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 330, n. December 2021, p. 127217, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127217>.