

PROPRIEDADES GELIFICANTES DE SUBSTÂNCIAS PÉCTICAS EXTRAÍDAS DE BAGAÇO DE AZEITONA

Susana M. Cardoso^{1,2}, Manuel A. Coimbra¹, J.A. Lopes da Silva¹

¹Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro

E-mail: scardoso@dq.ua.pt

²Escola Superior Agrária de Bragança, 5301-855 Bragança

1 INTRODUÇÃO

A produção de azeite em sistema contínuo de duas fases origina um bagaço de azeitona muito húmido, o qual não possui valor comercial. Numa tentativa de encontrar novas aplicações e valorizar este subproduto, temos vindo a investigar os polissacarídeos da parede celular e, com especial ênfase, os seus polissacarídeos pécticos.

As pectinas, hidrocolóides naturais encontrados em plantas superiores, são largamente utilizadas na indústria alimentar como agentes gelificantes, estabilizantes e emulsificantes. Estruturalmente, são polissacarídeos complexos constituídos por cadeias lineares de ácido (1→4)- α -D-galacturónico, ocasionalmente interrompidos por resíduos de (1→2)- α -L-ramnose, os quais são normalmente pontos de ramificação de cadeias laterais, tipicamente constituídas por galactose e arabinose.

A gelificação das pectinas de baixo grau de metil-esterificação tem sido estudada por diversas metodologias, incluindo reometria (Garnier *et al.*, 1990; Lopes da Silva *et al.*, 1996), sendo o mecanismo de gelificação normalmente descrito pelo modelo "egg-box" (Grant *et al.*, 1973). Neste trabalho, obteve-se uma fracção rica em pectinas a partir do AIR do bagaço de azeitona, e a sua gelificação, mediada por iões cálcio, foi investigada usando métodos reológicos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O extracto péctico foi obtido e caracterizado de acordo com os métodos previamente descritos (Cardoso *et al.*, 2003). Resumidamente, o material péctico do bagaço de azeitona foi extraído a partir do AIR com HNO₃ 0,02 mol/dm³ a 80°C, durante 2 h, e recuperado por precipitação em etanol 50% (v/v). Este extracto rico em pectinas foi disperso em EDTA 2,5%(w/v), mantido em agitação durante 24 h a 4°C e de seguida dialisado contra água destilada. A

dispersão de pectina foi em seguida percolada através de um trocador aniónico forte (forma- H^+), e re-precipitada em etanol 80% (v/v).

Os açúcares foram libertados do extracto por hidrólise ácida, convertidos em acetatos de alditol e analisados por cromatografia gasosa. Os ácidos urónicos foram determinados colorimetricamente. O conteúdo em metanol e ácido acético foi determinado por cromatografia gasosa e líquida, respectivamente, após saponificação.

Os testes reológicos foram realizados com dispersões de pectina preparadas em NaCl 0,1 mol/dm³ a pH 7 e pH 3; os sistemas pectina-cálcio foram preparados a 70°C, por mistura da dispersão de pectina e de solução de cloreto de cálcio, com concentrações apropriadas.

As medições reológicas foram realizadas em regime dinâmico, a baixa amplitude de deformação, num reómetro AR 1000 (TA Instruments) ou num reómetro CVO 120 (Bohlin Instruments) usando uma geometria de cone e placa (4°, Ø 40 mm) ou placas paralelas (Ø 40 mm, distância entre placas 1 mm). Avaliaram-se as propriedades viscoelásticas dos géis durante a sua formação e após maturação, e a influência da temperatura.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fracção péctica (PPE) obtida representou 0,57% da massa de bagaço de azeitona. A sua análise química demonstrou ser rica em polissacarídeos (72%), principalmente constituídos por ácidos urónicos (48 mol%) e arabinose (31 mol%), com um grau de metil-esterificação e de acetilação de 43% e 11%, respectivamente. O conteúdo mineral do PPE foi de 1,1% (m/m), com uma contribuição de cálcio de apenas 0,03% (m/m).

A evolução das propriedades viscoelásticas do sistema foi estudada em função do tempo de maturação, para diferentes sistemas de PPE/cálcio, para pH 7 e pH 3. Como exemplo, na Figura 1 são representadas as curvas de maturação obtidas para um sistema com idêntica concentração de PPE e duas concentrações diferentes de cálcio, 5 e 10 mmol/L, para os valores de pH acima referidos.

Os vários sistemas de PPE/cálcio evoluíram de acordo com o perfil de gelificação descrito para as pectinas e outros biopolímeros, mostrando uma evolução rápida nos valores de $G'(t)$ nas primeiras 1-2 h, seguida de uma evolução mais lenta, com tendência para atingir um valor assintótico.

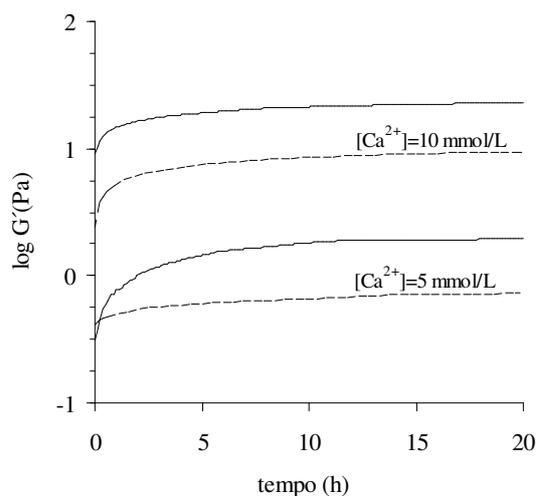


Figura 1. Cinética da formação do gel a 20°C, 1 Hz, para sistemas de pectina-cálcio com concentrações semelhantes de ácido galacturónico [GalA]=10 g/L e diferentes concentrações de cálcio, a pH 7 (linhas a cheio) e pH 3 (linhas a tracejado).

O aumento da concentração de cálcio originou um grande aumento dos valores de G' do gel maturado (após 20 h). Um comportamento semelhante foi observado para variações da concentração de polímero (resultados não representados). Como esperado, a pH 3 os géis foram mais fracos devido à existência de um menor número de locais de ligação para o cálcio. A este pH as ligações de hidrogénio podem assumir uma função importante na estabilização do gel; no entanto, estas são forças mais fracas, a densidade de zonas de junção será menor, reflectindo-se em menores valores de módulo de armazenagem (G') e num carácter viscoso mais acentuado (Figura 2).

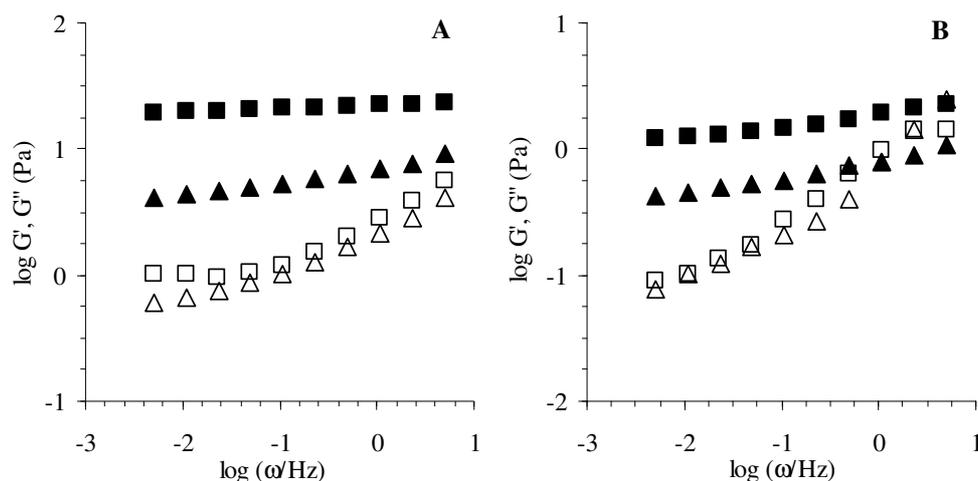


Figura 2. Influência do pH no espectro mecânico a 20°C, após 20 h de maturação, para os sistemas mostrados na Fig. 1, para concentrações de cálcio de (A) 10 mmol/L e (B) 5 mmol/L, e dois valores diferentes de pH (quadrados – pH 7; triângulos – pH 3). Os símbolos a cheio representam G' e os abertos o representam o G'' .

Na Figura 3 representam-se graficamente as variações de G' durante o arrefecimento (formação do gel) e o aquecimento (fusão do gel) de um sistema PPE/cálcio, para pH 7 e pH 3. Como esperado, a estrutura do gel desenvolveu-se durante o processo de arrefecimento, reflectindo-se num aumento dos valores de G' . Ao contrário do normalmente verificado em géis termo-reversíveis, os sistemas não apresentaram uma histerese térmica apreciável. A temperaturas elevadas (70°C), o sistema apresentou um carácter elástico significativo, indicando ser mais resistente à temperatura do que os géis obtidos a partir de pectinas comerciais com semelhante grau de metil-esterificação. Estes resultados sugerem o possível envolvimento de ligações hidrofóbicas na estabilização da estruturas dos géis de PPE/cálcio.

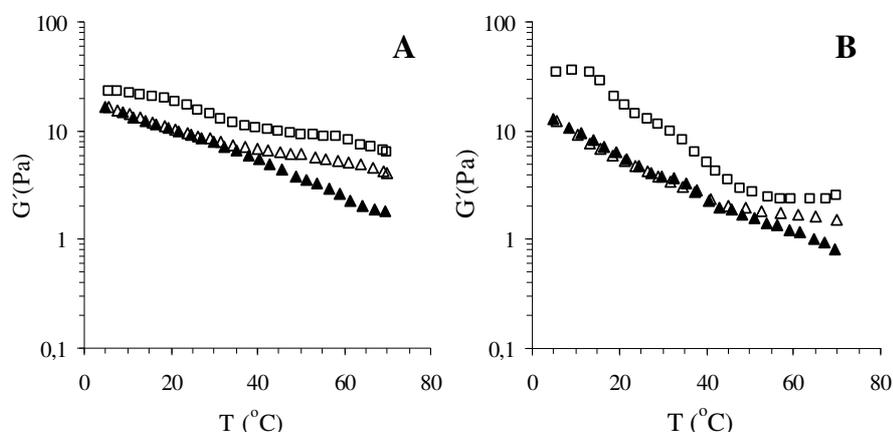


Figura 3. Rampas de temperatura (1 Hz, $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) em sistemas de PPE/cálcio ($[\text{GalA}] = 10 \text{ g/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 7 \text{ mmol/L}$). \blacktriangle - arrefecimento; \triangle - aquecimento após o arrefecimento; \square - aquecimento após maturação a 5°C (20 h). **A** - pH 7; **B** - pH 3.

Referências

- CARDOSO, S.; COIMBRA, M. A.; LOPES DA SILVA, J. A., 2003. Calcium-mediated gelation of an olive pomace pectic extract. *Carbohydrate Polymers*, 52: 469-475.
- GARNIER, C.; AXELOS, M. A. V.; THIBAUT, J. F., 1991. Dynamic viscoelasticity and thermal behaviour of pectin-calcium gels. *Food Hydrocolloids*, 5: 105-108.
- GRANT, G. T.; MORRIS, E. R.; REES, D. A.; SMITH, P. J. C.; THOM, D., 1973. Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: the egg-box model. *FEBS Letters*, 32: 195-198.
- LOPES DA SILVA, J. A.; GONÇALVES, M. P.; DOUBLIER, J. L.; AXELOS, M. A., 1996. Effect of galactomannans on the viscoelastic behaviour of pectin/calcium networks. *Polymer Gels and Networks*: 4, 65-83.

Agradecimentos

Susana Cardoso possui uma bolsa PRODEP 5.3/2000.