

EFEITO DO PROCESSAMENTO A AZEITONAS PRETAS OXIDADAS NOS POLISSACARÍDEOS DAS PAREDES CELULARES DA POLPA DAS AZEITONAS DOURO

Isabel Mafra*, Ana Reis e Manuel A. Coimbra

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

*Endereço actual: Serviço de Bromatologia, Faculdade de Farmácia, Universidade do Porto, R. Aníbal Cunha, 164, 4050-047 Porto, E-mail: isabel.mafra@ff.up.pt

1 INTRODUÇÃO

Um dos principais métodos de preparação de azeitonas de mesa consiste na oxidação da polpa das azeitonas segundo o estilo Californiano. O objectivo principal do processamento é a remoção, pelo menos em parte, do composto amargo – a oleuropeína – de modo a tornar a azeitona num produto aceitável para o consumo humano. Neste tipo de processamento, as azeitonas nos três estados de amadurecimento, ou seja, verdes, cerejadas ou até pretas são armazenadas em salmoura com 5-10% de NaCl, durante 2 a 6 meses, dependendo das necessidades de produção (Garrido Fernández et al., 1997). Posteriormente, são sujeitas a, pelo menos, dois ciclos de tratamento alcalino com NaOH com injeção de ar até completa penetração do reagente e oxidação da polpa da azeitona. O produto final obtém-se após lavagens, equilíbrio em salmoura e esterilização.

Um dos problemas resultantes deste tipo de processamento é a perda de firmeza levando ao excessivo amolecimento da polpa e rejeição pelo consumidor. Uma vez que as paredes celulares dos frutos são os componentes responsáveis pela conservação da sua rigidez, o conhecimento das suas alterações ao longo do amadurecimento e processamento é de especial importância. Numa primeira fase deste trabalho estudou-se o efeito do amadurecimento nos polissacarídeos das paredes celulares das azeitonas em fresco antes de serem processadas a azeitonas pretas oxidadas nos três estados de amadurecimento (Mafra et al., 2001; Mafra, 2002). Com este trabalho pretende-se avaliar as alterações que ocorreram ao nível dos polissacarídeos das paredes celulares com as principais etapas de processamento a azeitonas pretas oxidadas. Para tal, utilizaram-se azeitonas processadas separadamente nos três estados de amadurecimento, apresentando-se os resultados do processamento das azeitonas verdes.

2 METODOLOGIA

Neste trabalho foram utilizadas azeitonas da variedade “Negrinha do Douro” ou simplesmente “Douro”, provenientes da região do Douro. As azeitonas verdes (maduras) foram processadas industrialmente pela fábrica Maçarico, Lda. a azeitonas pretas oxidadas,

tendo sido recolhidas amostras após de 5 meses de salmoura, após tratamento alcalino e produto final.

A preparação do material das paredes celulares (CWM) da polpa da azeitona foi efectuada conforme descrito por Mafra et al. (2001). Utilizaram-se soluções de dodecilsulfato de sódio/metabissulfato de sódio (SDS) para romper as células, remover o óleo e dissolver o material intracelular, e soluções de propanol/ácido acético/água (PrAW) para eliminação de proteínas intracelulares e inactivação enzimática. A extracção selectiva de polissacarídeos do CWM foi efectuada com soluções aquosas de 0,5M de imidazol, 50mM de carbonato de sódio e soluções de hidróxido de sódio de concentração crescente (0,5M, 1M e 4M), obtendo-se no final um resíduo rico em celulose.

A quantificação dos açúcares neutros foi efectuada por GLC-FID após hidrólise ácida e derivatização a acetatos de alditol, e os ácidos urónicos por método colorimétrico (Coimbra et al., 1996).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da determinação do conteúdo em açúcares do CWM das azeitonas verdes ao longo do processamento mostram que depois da salmoura houve um aumento generalizado de açúcares, sendo os maiores respeitantes à arabinose (Ara), à xilose (Xyl) e à galactose (Gal) que foram superiores ao dobro, observando-se também os aumentos de 60% de glucose (Glc) e ácidos urónicos (HexA) (Fig. 1a). Depois do tratamento alcalino mantiveram-se aproximadamente os mesmos valores, mas depois da esterilização, ou seja, no produto final, houve uma diminuição de 35% nos HexA. Observando-se a composição dos extractos resultantes da preparação do CWM, verifica-se que a maior solubilização foi obtida nas azeitonas em fresco (Fig. 1b). Depois do tratamento alcalino houve uma diminuição acentuada da solubilização de polissacarídeos, parecendo indicar que durante este passo houve uma maior dificuldade na remoção de polissacarídeos pécticos, inferido pelas menores quantidades de Ara e HexA. O aumento da solubilização no produto final indicou que a esterilização e/ou o novo equilíbrio em salmoura aumentou a solubilidade dos polissacarídeos pécticos em soluções de SDS para um nível semelhante à etapa em salmoura.

A apresentação dos resultados por fruto (Fig. 2) elimina o efeito da concentração introduzido pela solubilização e perda generalizada de componentes intracelulares realçando as alterações durante o processamento. Assim, verifica-se que o aumento observado anteriormente no CWM da polpa depois da salmoura corresponde a um aumento real de polissacarídeos pelos acréscimos de todos os principais açúcares. O tratamento alcalino levou

a uma diminuição de 30% dos açúcares sendo indicativo de degradação das paredes celulares durante esta etapa. Depois da esterilização parece não haver alteração dos açúcares totais, o que indica uma degradação mínima nesta fase.

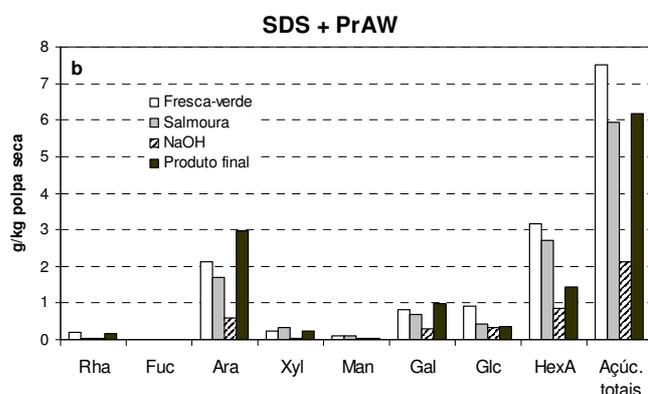
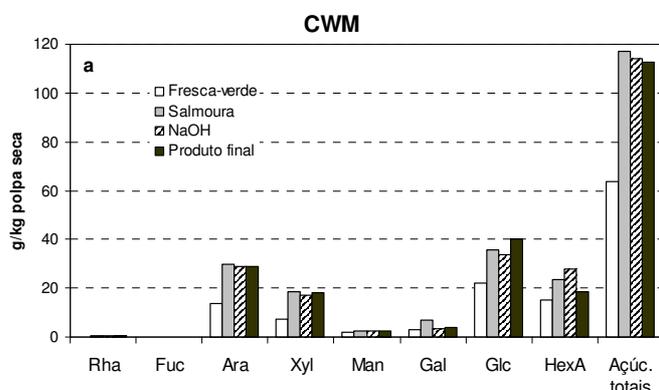


Figura 1 – Concentração dos açúcares das paredes celulares da polpa das azeitonas verdes em fresco, depois da salmoura, depois do tratamento alcalino e produto final depois da esterilização: (a) CWM e (b) extractos de SDS e PrAW.

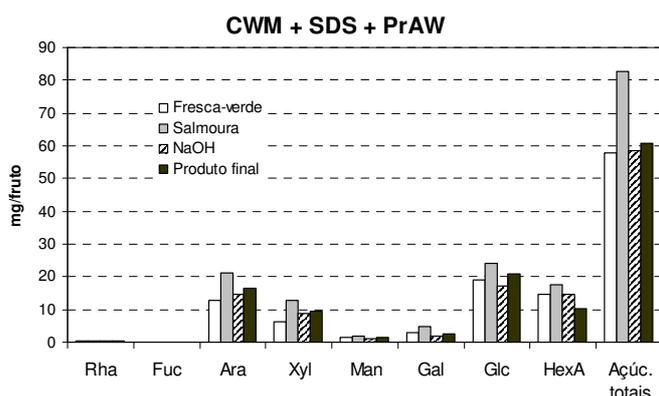


Figura 2 – Quantidade de açúcares no CWM e extractos obtidos na sua preparação expressos por fruto fresco, depois da salmoura, depois do tratamento alcalino e produto final.

A extracção sequencial do CWM permitiu extrair selectivamente fracções ricas em polissacarídeos pécnicos e polissacarídeos hemicelulósicos, ficando-se com um resíduo final rico em celulose. Com a quantificação dos açúcares destes extractos efectuou-se uma estimativa de cálculo dos polissacarídeos da polpa da azeitona conforme descrito por Mafra et al. (2001) e Mafra (2002) (Fig. 3). Depois da salmoura verifica-se os aumentos de polissacarídeos pécnicos, glucuronoxilanas e celulose, confirmando os aumentos observados

anteriormente. Quando as azeitonas foram armazenadas em salmoura estiveram numa solução contendo 6% NaCl e 0,1% em CaCl₂, a pH 4, o que permitiu a estabilização das cargas dos grupos carboxilato dos polissacarídeos pécticos com possibilidade de formação de complexos através dos catiões Ca²⁺. Deste modo, seria de esperar a manutenção dos valores e não o aumento generalizado de polissacarídeos, pelo que este facto sugere a hipótese de síntese de novos polissacarídeos durante os 5 meses de armazenamento. O tratamento alcalino teve dois efeitos: levou a uma perda generalizada de polissacarídeos por hidrólise de ligações éster e quebra de pontes de hidrogénio, mas também aumentou a sua retenção na matriz das paredes celulares por se ter observado um aumento da insolubilização ao longo da extracção sequencial. O produto final, ao ser colocado novamente em salmoura, permitiu a estabilização dos polissacarídeos pécticos, mas indicou alguma degradação de celulose e alguns polissacarídeos hemicelulósicos atribuída ao tratamento térmico.

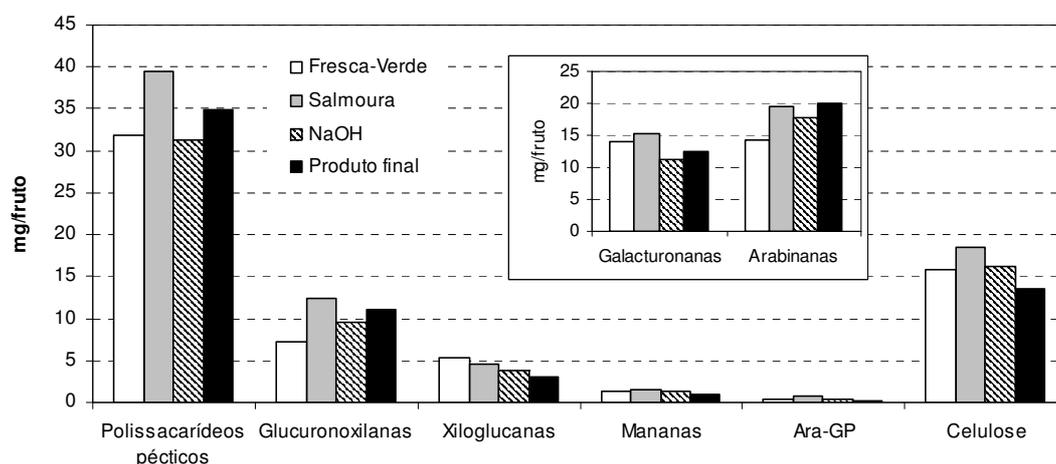


Figura 3 – Composição dos polissacarídeos das paredes celulares da polpa das azeitonas verdes ao longo do processamento a azeitonas pretas oxidadas.

4 REFERÊNCIAS

COIMBRA, M.A.; DELGADILLO, I.; WALDRON, K.W.; SELVENDRAN, R.R., 1996. Isolation and analysis of cell wall polymers from olive pulp. In: H.-F. LINSKENS & J.F. JACKSON (Ed.), *Plant Cell Wall Analysis*, Springer-Verlag, Berlin, pp. 19-44.

GARRIDO FERNÁNDEZ, A.; FERNÁNDEZ DÍEZ, M.J.; ADAMS, M.R., 1997. *Table Olives*. Chapman & Hall, London.

MAFRA, I.; LANZA, B.; REIS, A.; MARSILIO, V.; CAMPESTRE, C.; ANGELIS, M.; COIMBRA, M.A., 2001. Effect of ripening on texture, microstructure and cell wall polysaccharide composition of olive fruit (*Olea europaea*). *Physiologia Plantarum*, 111: 439-447.

MAFRA, I., 2002. Efeito do amadurecimento e processamento nos polissacarídeos das paredes celulares da polpa da azeitona, Aveiro. Tese de doutoramento, Universidade de Aveiro.

Este trabalho foi financiado pelo projecto europeu FAIR CT-97 3053. Isabel Mafra foi financiada pela bolsa SFRH/BPD/3560/2000.