

CARACTERIZAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS DAS PAREDES CELULARES DA GRAINHA DE UVA COM VISTA À VALORIZAÇÃO DO ÓLEO POR APLICAÇÃO DE ENZIMAS EXÓGENAS

Pedro Vasco¹, Francisco M. Gama² e Manuel A. Coimbra¹

¹Departamento de Química, Universidade de Aveiro,

²Centro de Engenharia Biológica-IBQF, Universidade do Minho, Braga

pvasco@dq.ua.pt

1 INTRODUÇÃO

A grainha de uva é um subproduto da indústria vinícola que pode ser valorizado pelo seu óleo (cerca de 15%). O elevado conteúdo de ácido linoleico e os compostos fenólicos (proantocianidinas) conferem-lhe características nutricionais benéficas para a saúde, além de ser também aplicado em cosmética e como óleo base em aromaterapia (Kamen, 1994; Oomah et al., 1998, Bagchi *et al.*, 2000).

Em Portugal, este óleo é geralmente extraído por laminação da grainha, seguindo-se uma extracção com um solvente orgânico (hexano) num processo idêntico à extracção do óleo de bagaço de azeitona. Apesar do hexano ser um solvente muito eficiente para a extracção de óleos, a qualidade nutricional dos produtos finais (óleo e bolo proteico resultante) é mais baixa, os custos de operação são elevados, há mais riscos de incêndio e explosão e podem surgir problemas ambientais pela emissão de compostos orgânicos voláteis (Dominguez et al., 1994; Rosenthal et al., 1996). A alternativa ao uso deste solvente é a utilização de soluções aquosas/etanólicas, com um pré-tratamento da amostra com enzimas glicolíticas para uma degradação selectiva das paredes celulares das células onde se encontra o óleo. A utilização de enzimas aumenta o rendimento da extracção do óleo de vários tipos de sementes (Dominguez et al., 1994; Rosenthal et al., 1996). (Dominguez et al., 1994; Rosenthal et al., 1996; Dominguez et al., 1996; Hansen, 1998).

Para um melhor diagnóstico do tipo de enzimas a utilizar, os polissacarídeos das paredes celulares das grainhas foram isolados, extraídos sequencialmente e caracterizados.

2 EXTRACÇÃO SEQUENCIAL E CARACTERIZAÇÃO DOS POLISSACARÍDEOS

A metodologia usada para a extracção sequencial do AIR (resíduo insolúvel em álcool) consistiu na remoção em primeiro lugar dos polímeros do endosperma usando agentes quelantes (imidazole) e soluções alcalinas sem nenhum tratamento oxidativo prévio (Dourado *et al.*, 2000). Depois destas extracções conseguiram-se separar, por simples decantação, dois resíduos de diferentes densidades- RES 1, o menos denso, e RES 2, o mais denso. Estes foram tratados separadamente com soluções de clorito para proceder à sua deslenhificação e extraídos posteriormente com soluções alcalinas. Os resultados encontram-se resumidos na tabela 1.

Os polímeros obtidos antes do tratamento com clorito são essencialmente polissacarídeos pécnicos e polímeros ricos em manose extraídos com imidazole e carbonato de sódio, e xilanas e xiloglucanas extraídas com soluções alcalinas. Comparando as análises de açúcares destas fracções com as do endosperma, podemos concluir que a maior parte destes polímeros são do endosperma. Estes resultados foram também confirmados por FT-IR (resultados não incluídos).

Os dois resíduos de diferentes densidades obtidos depois das primeiras extracções sequenciais têm diferentes composições em açúcares neutros, o que permite concluir que são de origens diferentes. O menos denso (RES 1) tem uma composição em açúcares característica de resíduos celulósicos de paredes celulares primárias: ácido urónico (35%) e Glc (30%) como açúcares maioritários e Xyl, Ara, Man e Gal em menores quantidades. O RES 2 (mais denso) tem xilose em maior % (54%) e quantidades semelhantes de Glc e ácido urónico (18%). Estes resultados permitem concluir que o RES 1 é proveniente do endosperma e o RES 2 do tegumento. Para comprovar esta hipótese, o próprio AIR moído foi suspenso em água, tendo-se obtido também dois resíduos de diferentes densidades: AIR 1 – menos denso e com uma composição em açúcares semelhante ao endosperma; AIR 2 – mais denso e com uma composição em açúcares semelhante ao tegumento.

Os extractos obtidos depois do tratamento com clorito e extracções alcalinas do RES 1 são principalmente polímeros pécnicos nas fracções de clorito, DMSO e aquosas e os extractos alcalinos são mais ricos em Xyl e menos em ácido urónico. Em relação ao RES 2, podemos verificar que os extractos obtidos depois do tratamento com clorito são muito ricos em Xyl (80-90%) e pequena quantidade de ácido urónico, uma composição característica de glucuronoxilanas.

Esta estratégia de extracção permitiu-nos separar os polímeros do tegumento e do endosperma.

Fracção	Recuperação % (m/m)	Açúcares da Parede Celular (% mol)								Açúcares Totais ^a (mg/g)
		Rha	Fuc	Ara	Xyl	Man	Gal	Glc	Ác.Ur.	
ENDOSPERMA										
Imidazole+DMSO+Carbonato	7.2 ^b	2	1	11	5	11	17	7	46	213
KOH-1	7.0 ^b	3	8	9	24	9	10	18	19	193
RES 1	15.7 ^b	2	3	8	13	5	4	30	35	415
W80+Clorito+ DMSO	25.5 ^b	v		29	9		5	7	50	357
KOH+Borato	6.6 ^b	2	3	12	38	11	6	6	22	528
RES 1 F										
sn	1.0 ^c	v		17	10		6	5	62	323
ppt	36.4 ^c			4	27	14	2	35	18	296
TEGUMENTO										
RES 2	48.8 ^b	2	4	2	54		2	18	18	270
Clorito-1+DMSO	2.0 ^b	2	1	8	46	1	5	9	28	354
KOH-1+Bor	4.0 ^b	1	v	2	75	v	1	2	19	479
Clorito-2	8.7 ^b	2		3	56		5		34	362
KOH-2	27.5 ^b	v		3	84			1	12	502
RES 2 F										
sn	0.7 ^c			11	52		11	4	21	212
ppt	42.0 ^c			6	14			78	2	702

Tabela 1- Composição em açúcares da fracções das paredes celulares do endosperma e tegumento da grainha de uva, obtidas por extracção sequencial: a- valores expressos em mg de açúcar anidro por g; b- valores expressos em % AIR; c- valores expressos em % RES 1 e RES 2; espaços em branco– não detectado; v- vestígios.

3 CONCLUSÃO

A grainha da uva pode ser dividida em dois tipos de tecidos: o tegumento e o endosperma. O tegumento é um tecido lenhificado que envolve o endosperma, e representa 69% do material polimérico da grainha. Dos 33% de material glucídico que compõem as paredes celulares dos tecidos do tegumento, 50% é celulose, 40% são glucuronoxilanas e 10% são polissacarídeos pécnicos. Os tecidos do endosperma contêm as células que armazenam o óleo. Cerca de 27% do material polimérico do endosperma são polissacarídeos, nomeadamente, polissacarídeos pécnicos (55%), celulose (22%), (glucurono)xilanas (11%), xiloglucanas (6%) e mananas (6%).

A análise e quantificação dos polissacarídeos das paredes celulares da grainha da uva permitem propor que a extracção se faça, após o rompimento mecânico das células lenhificadas do tegumento, com a utilização de pectinases e celulasas/xilanas para degradar selectivamente as paredes celulares das células de parede celular primária do endosperma.

4 REFERÊNCIAS

- Bagchi D. ; Bagchi M. ; Stohs S. J. ; Das D. K. ; Ray S. D. ; Kuszynski C. A.; Joshi S. S. ; Pruess H. G., 2000.** Free Radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention. *Toxicology*, 148: 187-197.
- Dominguez, H.; Sineiro, J.; Núñez, M.J.; Lema, J., 1994.** Enzymatic pretreatment to enhance oil extraction from fruits and oilseeds: a review. *Food Chemistry*, 49:271-286.
- Dominguez, H.; Sineiro, J.; Núñez, M.J.; Lema, J., 1996.** Enzymatic treatment of sunflower kernels before oil extraction. *Food Res. Int.*, 28:537-545.
- Dourado F.; Vasco P.; Gama F. M.; Coimbra M. A.; Mota M., 2000.** Characterisation of Rosa Mosqueta seeds: cell wall polysaccharides composition and light microscopy observations. *J Sci Food Agric* 80:1859-1865.
- Kamen, B.,1994.** Natural Nutrition: Grapeseed Oil: A gift from the Heart for the Heart . *America's Foremost Health & Preventive Medicine Magazine- Let's Live*. Vol. 62.
- Hansen, M.E.Z., 1998.** Aplicacion de la tecnología enzimática en la extracción de aceite vegetal por prensado. PhD Thesis, Universidade de Santiago de Compostela.
- Oomah, D.B.; Liang, J.; Godfrey, D.; Mazza G., 1998.** Microwave Heating of Grapeseed: Effect on Oil Quality. *J. Agric. Food Chem.*, 46:4017-4021.
- Rosenthal, A.; Pyle, L.D.; Niranjana, K., 1996.** Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction - review. *Enzyme and Microbial Technology*, 19:402-420.

5 AGRADECIMENTOS

Pedro Vasco é financiado pela bolsa FCT SFRH/BD/1246/2000.