

# Caracterização da Ação Protetora de Filmes à Base de Zeínas e Ácido Oléico Aplicados em Maçãs *In Natura*

## Introdução

As zeínas, ou prolaminas do milho, são proteínas de reserva compostas por vários polipeptídios, que representam mais de 50% da massa total das proteínas presentes no endosperma do milho. Essas proteínas são altamente hidrofóbicas e tem baixa qualidade nutricional e por isso são usadas em várias aplicações tecnológicas nas áreas agrícola, farmacêutica, alimentos entre outras.

As zeínas são as mais abundantes, representando cerca de 80% das zeínas totais. Estas zeínas são caracterizadas por duas bandas, na eletroforese em gel contendo dodecil sulfato de sódio (SDS/PAGE); em 19KDa e 22KDa e são conhecidas como Z19 e Z22, respectivamente. A Z19 e Z22 são similares em seqüência e solubilidade, diferindo apenas no tamanho. Tais proteínas são ricas em resíduos de aminoácidos apolares e são, portanto insolúveis em água e solúveis em soluções aquosas de etanol a 70%. Essa característica confere as zeínas um caráter fortemente hidrofóbico, sendo capazes de formar filmes que atuam como barreiras à umidade e ao oxigênio. Esses filmes vêm sendo usados na cobertura de medicamentos e alimentos *in natura*, em função da sua não toxicidade, biodegradabilidade e por serem oriundos de fontes renováveis (FORATO, 2000).

Os filmes de zeínas são quebradiços e frágeis, havendo a necessidade de se adicionar plastificantes para melhorar as propriedades mecânicas. Assim neste trabalho elaborou-se filmes a base de zeínas utilizando-se adições de ácido oléico como agente plastificante. As zeínas foram extraídas do glúten de milho, fornecido pela Corn Products SA. O glúten de milho é um subproduto da produção de amido e é usado principalmente como ração animal devido ao seu alto conteúdo protéico. O glúten contém de 60 a 70% de zeínas (SCRAMIN et al., 2007b). Na Fig. 1 está um diagrama do processo de extração das zeínas do glúten.

Para a produção de filmes de zeínas foram preparadas soluções aquosas de etanol a 70% (etanol 70%), contendo 4,2 % de proteína e variando-se a concentração do plastificante ácido oléico (AO) em 0,25; 0,5 e 1 % em massa.

As soluções descritas acima foram depositadas em placas de acrílico, pela técnica de casting, secas em dessecadores, similar a procedimentos adotados pelo grupo para a produção filmes a base de quitosana (ASSIS e PESSOA, 2004).

A hidrofiliçidade dos filmes foi estimada pela medida de ângulo de contato (AC) formado por uma gota de água deionizada com volume próximo a 5,0  $\mu$ L, o que foi seguido com o auxílio de uma seringa Hamilton. Para isto, a solução foi entornada em uma placa de acrílico com diferentes concentrações de plastificante e deixadas para secar por quatro dias em temperatura ambiente. Imagens da gota de água sobre a superfície do filme foram gravadas a partir de uma câmara eletrônica e o ângulo calculado com o auxílio do

software FTA32 Image Software (First Ten Ångstroms). Foram feitas seis medidas em lugares aleatórios da amostra para se calcular o valor médio. Todas as medidas foram realizadas em condições ambientes temperatura e umidade ambientes.

Os valores iniciais do ângulo do contato foram em torno de 68°, 66° e 62° para os filmes contendo 4,2% de zeínas e 1,0; 0,5 e 0,25% de AO, respectivamente. Foi possível observar que inicialmente o filme com 1,0% de AO apresenta um ângulo maior do que os

Foto: Arquivo Embrapa



## Autores

**Juliana Aparecida Scramin**  
Bióloga, Graduanda UNICEP  
Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, C.P. 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, SP  
ju@cnpdia.embrapa.br

**Douglas de Brito**  
Químico, Dr.,  
Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, C.P. 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, SP  
britto@cnpdia.embrapa.br

**Odílio Benedito Garrido de Assis**  
Eng. de Materiais, Dr.,  
Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, C.P. 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, SP  
odilio@cnpdia.embrapa.br

**Luiz Alberto Colnago**  
Bioquímico, Dr.,  
Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, C.P. 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, SP  
colnago@cnpdia.embrapa.br

**Lucimara Aparecida Forato**  
Química, Dra.,  
Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, C.P. 741,  
CEP 13560-970, São Carlos, SP  
lucimara@cnpdia.embrapa.br

demais, indicando assim, uma menor hidrofiliçidade. No entanto, após 60s observa-se uma interpolação entre os valores de AC para 1,0% e 0,5% de AO. Após este período os valores de AC para AO 1,0% reduzem em relação ao filme de AO 0,5%, indicando uma redução do grau de hidrofiliçidade deste último ao longo do tempo.

Entretanto, valores de AC abaixo de 90° demonstram um comportamento que pode ser interpretado como um indicativo da capacidade de absorção ou a água que foi aprisionada devido a forças capilares. Com isto, uma tendência a um caráter hidrofílico é observada em substituição ao perfil hidrofóbico inicial. De acordo com Muthuselvi e Dhathathreyan (2006), tal comportamento pode ser entendido em função da presença das moléculas de plastificante nas cadeias poliméricas, que provocam uma reorientação dos grupos polares em direção à interface do filme e também, em função de uma redução do número relativo de resíduos de aminoácidos expostos ao solvente (SCRAMIN et al., 2007a). O ângulo de contato é dependente da tensão de superfície, e em geral esse diminui quando a tensão de superfície é reduzida, ou seja, a presença do plastificante faz com que as zeínas passem a repelir menos na água. Além disso, os valores de ângulo de contato medidos nesse trabalho estão de acordo com os dados da literatura para filmes de zeínas plastificados com glicerol e sorbitol (MUTHUSELVI e DHATHATHREYAN, 2006).

As soluções filmogênicas obtidas, foram utilizadas para o recobrimento de maçãs obtidas do comércio local. As soluções foram preparadas com diferentes concentrações de ácido oléico. Para o recobrimento, as frutas foram imersas nas soluções por 2 segundos, ficando totalmente cobertas pelo gel. Após a cura dos filmes, pela evaporação do solvente, as frutas foram acondicionadas em bandejas e mantidas na temperatura ambiente. As frutas foram diariamente pesadas por 43 dias, para monitoramento da perda de massa. Comparou-se amostras com e sem revestimento, tomando a perda de massa, como indicativo de perda de água.

Como resultado, temos que os frutos revestidos com filme contendo 0,25% de AO apresentaram menor perda de massa, devido, principalmente à diminuição da perda de água. A perda de massa pela transpiração ocorre principalmente da água existente nas células da casca, flavedo e albedo dos frutos. Considerando que o filme gera um revestimento sobre a cutícula dos frutos pode então, bloquear a ação dos estômatos e das lenticelas e alterando as trocas gasosas dos frutos, sendo portanto sua eficiência na redução de controle da atmosfera interna e de inibição da transpiração.

No entanto o resultado da perda de massa não foi coerente com a análise das maçãs por fotografia, o que indicou um melhor aspecto visual para as frutas cobertas com filmes contendo 0,5 de AO (Fig. 2). Isto pode ser devido à pequena diferença de perda de massa observada entre as diferentes amostras. A respeito da molhabilidade dos filmes de zeínas, os resultados indicam que os filmes processados com zeínas extraídas do glúten de milho, usando como plastificante ácido oléico comportam-se similarmente aos filmes de zeínas; plastificados com glicerol e sorbitol, conforme dados obtidos na literatura (MUTHUSELVI e DHATHATHREYAN, 2006). Observou-se

também, um efeito de caráter hidrofílico embora as zeínas sejam proteínas hidrofóbicas. Tal comportamento pode ser explicado em consequência da reorientação das moléculas de plastificantes nas cadeias poliméricas do filme devido à ação da água. A presença do plastificante também pode promover uma reestruturação nas cadeias e, como consequência, um decréscimo de número de resíduos de aminoácido hidrofóbicos expostos ao solvente, o que contribui para um acréscimo no caráter hidrofílicos desses materiais (SCRAMIN et al., 2007b).

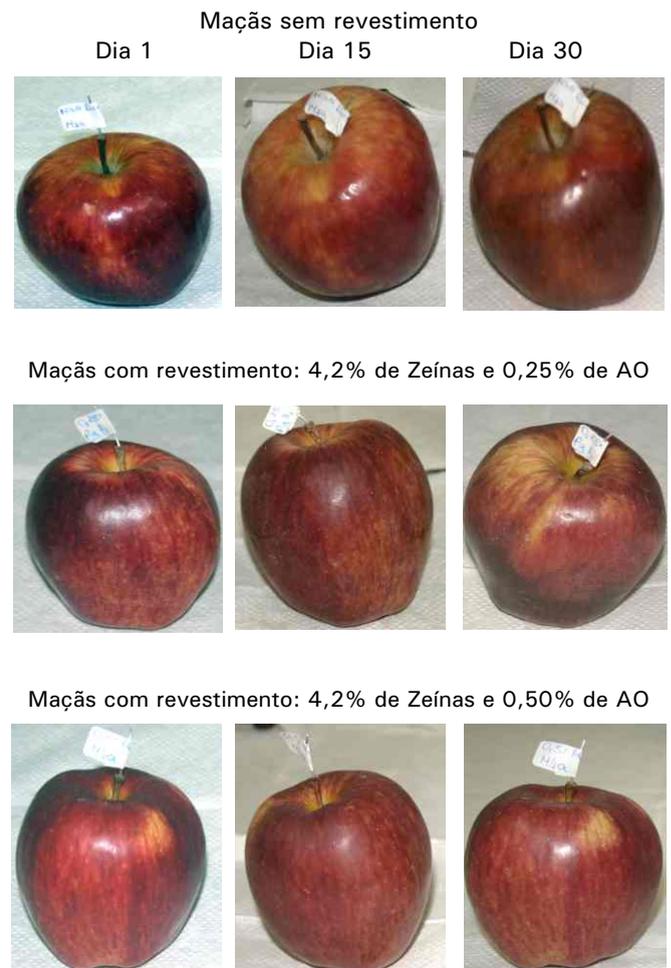


Fig. 2 - Maçãs com e sem revestimento analisadas ao longo de trinta dias.

## Referências

- ASSIS, O. B. G.; PESSOA, J. D. C. Preparation of thin-film of chitosan for use as edible coating to inhibit fungal growth on sliced fruits. **Brazilian Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 7, p. 17-22, 2004.
- FORATO, L. A. **Estudos das estruturas das zeínas por RMN, FTIR e MFA**. 2000. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- MUTHUSELVI, L.; DHATHATHREYAN, A. Contact angle hysteresis of liquid drops as means to measure adhesive energy of zein on solid substrates. **Pramana J. of Physics**, Bangalore, v. 66, n.3, p. 563-574, 2006.

SCRAMIN, J. A.; BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A. Surface Wetting and DMA Characterization of Zein/Oleic Acid Based Films. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NATURAL POLYMERS AND COMPOSITES - ISNAPOL, 6., 2007, Gramados, RS. **Proceedings...** Porto Alegre, RS : UFRGS/ABPol, 2007a. 4 p. 1 CD-ROM. Paper 117.

SCRAMIN, J. A.; BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A. Avaliação preliminar do uso de coberturas a base de zeínas como revestimento protetor de frutas. In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 3., 2007, Londrina, PR. **Anais...** São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007b. p. 71-73.

**Circular  
Técnica, 37**

Ministério da Agricultura,  
Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:  
**Embrapa Instrumentação Agropecuária**  
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
**Fone:** 16 3374 2477  
**Fax:** 16 3372 5958  
**E-mail:** sac@cnpdia.embrapa.br  
www.cnpdia.embrapa.br

**1a. edição**  
1a. impressão 2007: tiragem 300

**Comitê de  
Publicações**

**Presidente:** *Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz*  
**Membros:** *Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,*  
*Dr. João de Mendonça Naime,*  
*Dr. Washington Luiz de Barros Melo*  
*Valéria de Fátima Cardoso*

**Membro Suplente:** *Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior*

**Expediente**

**Revisor editorial:** *Dr. Victor Bertucci Neto*  
**Normalização bibliográfica:** *Valéria de Fátima Cardoso*  
**Tratamento das ilustrações:** *Valentim Monzane*  
**Editoração eletrônica:** *Valentim Monzane*