

# Avaliação da Ação Anti-oxidante de Coberturas a Base Da Proteína Z19 do Milho BR451 em Noz Macadâmia

A macadâmia é uma das nozes mais apreciadas em todo mundo por suas características organolépticas e nutricionais. De origem australiana e de alto valor agregado, atinge bom preço de mercado servindo além da utilização na indústria alimentícia de emprego na confecção de cosméticos. Após adaptação dessa espécie ao solo brasileiro, vem conquistando cada vez mais produtores locais, sendo a quase totalidade da produção brasileira exportada (LAREDO, 2005).

Essas nozes apresentam cerca de 75% em massa sob a forma de gorduras, 80% das quais ácidos graxos monoinsaturados (ácido oléico), de forma que estudos recentes têm identificado potenciais efeitos benéficos em seu consumo. Tem-se evidenciado que as nozes de macadâmia têm grande potencial em reduzir os níveis de colesterol (total e LDL) e parece influir até mesmo na diminuição do IMC (índice de massa corporal). Outro fator benéfico à saúde, além dos ácidos graxos monoinsaturados, é o fato de que essas nozes são também ricas fontes de fitosteróis, que estão relacionados a favoráveis efeitos sobre os triglicerídeos (GARG et al., 2003; HIRAOKA-YAMAMOTO et al., 2004; NASH and WESTPFAL, 2005).

No entanto, ácidos graxos insaturados são mais suscetíveis à oxidação lipídica, e no caso da noz macadâmia, um grande período de tempo é despendido entre a colheita, processamento e saída do Brasil até sua chegada à prateleira no exterior (cerca de seis meses), de modo que o processo de oxidação pode se tornar um problema. Dessa forma, o desenvolvimento de novas tecnologias de proteção e cobertura de nozes, que aumentem sua vida de prateleira e que não alterem cor e sabor, poderá dar à macadâmia nacional vantagens competitivas no mercado internacional.

Uma das alternativas é a confecção de coberturas à base de zeínas, proteínas abundantes no milho que apresentam alta hidrofobicidade. Esses filmes possuem uma baixa permeabilidade ao oxigênio (agente oxidante) e ao dióxido de carbono, porém uma maior permeabilidade a gases é possível controlando-se a quantidade de plastificante adicionada.

Com isso, espera-se a elaboração de um produto similar ao *in natura*, sem alterações significativas de cor, textura e sabor e que possa também agregar valor e ainda controlar problemas relacionados à oxidação. A oxidação lipídica ocasiona alterações sensoriais e no valor nutritivo das nozes (rancificação) e que, no caso da macadâmia, em função do seu alto teor de gordura a oxidação está associada a um ganho relativo de massa.



Foto: Odílio Benedito Garrido de Assis

:Assim, neste trabalho elaborou-se coberturas a base da zeínas extraídas da cultivar BR451 desenvolvida pela Embrapa Milho Sorgo. A escolha desta cultivar se baseou no fato de que seus grãos tem coloração branca e a solução filmogênica obtida a partir de suas proteínas é praticamente incolor. O mesmo não ocorre com milho comum, onde tais soluções são de cor amarela. corresponde de 3 a 6% (FORATO, 2000). enquanto as zeínas, predominantes no endosperma, têm baixo valor biológico devido a esse desequilíbrio de aminoácidos essenciais provocado pelo alto teor de leucina e pela deficiência de lisina e triptofano (GUIMARÃES et al., 2004).

As zeínas totais são compostas por um grande número de proteínas que têm sido caracterizadas principalmente por eletroforese (SDS/PAGE). No gel são identificadas 6 bandas equivalentes a 10, 14, 16, 19, 22 e 28 kDa. Pela nomenclatura de Esen essas proteínas são classificadas em quatro grupos: , , e (FORATO, 2000).

As zeínas correspondem às proteínas das bandas 19 kDa (Z19) e 22 kDa (Z22), constituindo de 75 a 85% das zeínas totais. As zeínas , por sua vez, correspondem às bandas de 14 e 16 kDa, representam de 10 a 15% da fração total e são extraídas somente na presença de agentes redutores. Já a zeína apresenta banda em 28 kDa na eletroforese, representa de 5 a 10% das zeínas totais e, para solubilização dessa proteína, tanto em álcool

São Carlos, SP  
Novembro, 2008

## Autores

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

Luiz Maurício Covre,  
Engenharia de Alimentos,  
FZEA, USP,  
Av. Duque de Caxias Norte, 2225,  
Campus USP-Pirassununga,  
São Paulo/SP,  
mau\_covre@hotmail.com

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

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

70% como em água, é necessário o uso de agentes redutores de ligação de dissulfeto. Por fim, a zeína equivale à banda de 10 kDa e representa somente traços da fração total de zeínas; assim como as zeínas e , são extraídas somente com redução das ligações de dissulfeto .

As zeínas podem ser moldadas sob a forma de filmes. Entretanto, os filmes elaborados com 100% de zeínas são quebradiços sob condições normais. Para torná-las mais flexíveis, plastificantes são adicionados às proteínas, e incluem: propilenoglicol, trietilenoglicol, polietilenoglicol, glicerol, ácidos levulínico e oléico, água, entre outros. Esses, no entanto, podem tornar os filmes frágeis demais para serem usados quando usados em excesso. A própria água também pode ser um plastificante para a zeína. A zeína é ainda higroscópica, significando que pode ganhar ou perder água para atingir o equilíbrio com o ar ambiente. A quantidade de água absorvida ou perdida nesses filmes é afetada pela umidade relativa do ar ambiente (LAWTON JUNIOR, 2004).

Considerando-se as propriedades das zeínas e o interesse tanto sob aspecto econômico como nutricional das nozes de macadâmia, desenvolveu-se neste trabalho revestimentos comestíveis para a noz de macadâmia, à base da proteína Z19 extraída do milho BR451, visando o aumento do tempo de prateleira da noz. Como mencionado, o grão do milho BR451 é branco e, além disso, apresenta alta concentração da proteína Z19. Portanto a partir deste grão foi possível obter soluções para revestimento incolores e baseadas somente na proteína Z19, sem a presença da proteína Z22.

O processo consiste de extração da Z19 consistiu num procedimento já dominado pelo grupo que usa soluções aquosas de etanol (FORATO et. al., 2004).

Primeiramente, os grãos de milho foram triturados e a seguir realizou-se a extração de seu óleo em extrator sóxhlet por 24 horas, utilizando hexano como solvente. Após a extração do óleo, e evaporação do solvente sem aquecimento, a massa residual foi colocada em solução salina (NaCl 0,5 mol/L) sob agitação por 6 horas a fim de se remover a fração protéica que envolve as albuminas e as globulinas. Em seguida o resíduo foi lavado exaustivamente com água destilada para remoção do sal através de centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos.

As zeínas foram extraídas da massa residual com solução de etanol a 70% sob agitação por 24 horas. A solução de zeínas em etanol 70%, após filtragem, foi colocada em rota-evaporador, a 40°C, para evaporação do álcool e precipitação das proteínas na água restante. Em seguida, as mesmas foram liofilizadas.

Para a elaboração dos filmes, foram utilizadas as amostras de Z19 liofilizadas e o propilenoglicol foi adicionado como plastificante. O solvente utilizado foi solução aquosa de etanol a 70%. As devidas concentrações de zeínas e de propilenoglicol utilizadas são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Amostras mergulhadas nas soluções de zeína obtida de milho da cultivar BR451, a 5% de concentração.

	Zeína (milho BR451)	Propilenoglicol
Amostra 1	-	-
Amostra 2	-	-
Amostra 3	5%	-
Amostra 4	5%	5%
Amostra 5	5%	10%
Amostra 6	5%	20%

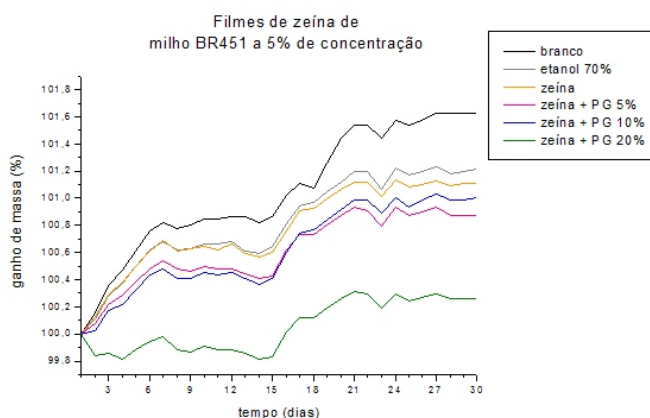
O revestimento foi obtido através de um procedimento simples que consiste na imersão total das amostras nas soluções de estudo durante 5 segundos. Após o escoamento do excedente, foram secas sob condição ambiente, visto que a polimerização da cobertura se torna espontânea como consequência da evaporação do solvente à temperatura ambiente.

As nozes a serem analisadas neste trabalho foram fornecidas pela empresa Queen Nut, responsável por cerca de 35% da exportação nacional do produto.

Na Tabela 1 estão as diferentes soluções a serem testadas, com as devidas concentrações de zeínas e propilenoglicol, e também indicam todas as amostras estudadas, lembrando ainda que cada um dos testes foi realizado em triplicata. A avaliação da eficiência das coberturas de zeínas sobre as nozes de macadâmia foi feita pelo acompanhamento das massas das nozes, com e sem aplicação dos revestimentos de zeínas, num período de 30 dias.

As nozes foram pesadas diariamente em balança semi-analítica, em condições normais de estocagem (conservação a temperatura ambiente, em torno de 25°C, protegidas do sol e umidade relativa do ar em torno de 76%) conforme condição geral média encontrada no laboratório da Embrapa ao longo do ano, onde foram conduzidos os experimentos, de acordo com Assis e Pessoa (2004).

Essa forma de análise das nozes é baseada no fato de que a oxidação de seus lipídeos é associada a um ganho de massa dos frutos (FRANKEL, 1982; CHLEBOWSKA-SMIGIEL et al., 2008). As principais características de sabor dessa noz estão relacionadas à sua composição predominante na forma de óleo, e a oxidação dessa fração oleosa provoca a alteração de sabor das nozes, reduzindo seu tempo de prateleira e, conseqüentemente, seu valor de mercado. Dessa forma, foi avaliado se o emprego de filmes hidrofóbicos de zeínas é capaz de reduzir essa oxidação. Analisando-se o ganho de massa das nozes revestidas com filmes constituídos por zeínas de milho BR451 a 5%, observou-se que as coberturas contendo 5 e 10% de PG apresentaram resultados próximos durante o período de testes. Os melhores resultados, por sua vez, foram obtidos com solução de zeínas acrescida de 20% de PG, cujas porcentagens de ganho de massa se mostraram bastantes inferiores aos demais tratamentos (Fig. 1).



**Fig. 1.** Análises dos ganhos de massa das nozes de macadâmia recobertas com filmes de zeína de milho BR451 a 5% de concentração.

Assim concluiu-se que para a Z19 extraída do milho BR451, a formulação para minimizar a oxidação da noz macadâmia que se mostrou mais bem sucedida a foi aquela contendo a maior concentração de plastificante (20%) para uma concentração protéica de 5%.

## 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.

CHLEBOWSKA-SMIGIEL, A.; GNIEWOSZ, M.; GASZEWSKA, M. An attempt to apply a pullulan coating to reduce oxidative changes and mass loss in nuts during storage. **Polish Journal of Food and Nutrition Sciences**, Olsztyn, v. 58, n. 1, p. 79-84, 2008.

FORATO, L. A. **Estudo das estruturas das zeínas por RMN, FTIR e MFA**. 2000. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

FORATO, L. A.; YUSHMANOV, V.; COLNAGO, L. A. The interaction of two prolamins with  $1\text{-}^{13}\text{C}$  oleic acid by  $^{13}\text{C}$  NMR. **Biochemistry**, Easton, v. 43, p. 7121-7126, 2004.

FRANKEL, E. N. Volatile lipid oxidation products. **Progress in Lipid Research**, Oxford, v. 20, p. 1-3, 1982.

GARG, M. L.; BLAKE, R. J.; WILLS, R. B. H. Macadamia nuts consumption lowers plasma total and LDL cholesterol levels in hypercholesterolemic men. **Human Nutrition and Metabolism Research Communication**, [S. l.], v. 133, n. 4, p. 1060-1063, 2003.

GUIMARAES, P. E. de O.; PACHECO, C. A. P.; PAES, M. C. D.; SANTOS, M. X. dos; PARENTONI, S. N.; GAMA, E. E. G. e; MEIRELLES, W. F.; RIBEIRO, P. H. E.; MONTEIRO, M. A. R. **BR 473**: variedade de milho amarela com qualidade proteica melhorada (QPM). Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2004. 4p. (Embrapa Milho e Sorgo. Comunicado Técnico, 105).

HIRAOKA-YAMAMOTO, J. et al. Serum lipids effects of a monounsaturated (palmitoleic) fatty acid-rich diet based on macadamia nuts in healthy, young japanese women. **Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology**, Carlton, v. 38, p. 37-38, 2004.

LAREDO, G. **Sua majestade, a macadâmia**. 2005. Disponível em: <<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EC642211-2584,00.html>>. Acesso em: 09 fev. 2006.

LAWTON JUNIOR, J. W. Plasticizers for zein: their effect on tensile properties and water absorption of zein films. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 81, n. 1, p. 1-5, 2004.

NASH, S. D.; WESTPFAL, M. Cardiovascular benefits of nuts. **The American Journal of Cardiology**, New York, v. 95, p. 963-965, 2005.

## Circular Técnica, 45

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 2107 2800 - **Fax:** 16 2107 2902  
**e-mail:** sac@cnpdia.embrapa.br  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>

**1a. edição**

1a. impressão 2008: tiragem 300

Ministério da  
Agricultura, Pecuária  
e Abastecimento



## Comitê de Publicações

**Presidente:** *Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso*  
**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

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