

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

**Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009**

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



CARACTERIZAÇÃO POR ¹H RMN DA OXIDAÇÃO DE NOZES MACADÂMIA REVESTIDAS COM COBERTURA PROTEICA HIDROFÓBICA

Marina Colzato, Juliana A. Scramin, Lucimara A. Forato, Luis A. Colnago, Odilio B.G. Assis*

Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP - *odilio@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC3

Plano de Ação: 01.05.1.01.03.03

Resumo

A eficiência de coberturas hidrofóbicas a base de zeínas como barreira à oxidação de nozes macadâmia foi estudado por ¹H RMN de alta resolução. Formulações de zeínas na concentração de 4,0% em peso e ácido oléico (AO) como plastificante nas proporções de 0,25; 0,50 e 1,00% foram avaliadas. A oxidação das amostras foi acelerada fazendo uso de um reator a 60°C. Óleos extraídos anterior ao revestimento e após 10 e 30 dias de ensaios foram varridos por RMN. Os resultados indicam que adições de plastificantes acima de 0,50% não são eficientes, podendo alterar o caráter hidrofóbico original da cobertura protéica.

Palavras-chave: filmes comestíveis, zeínas, coberturas hidrofóbicas, oxidação de óleos.

Introdução

A macadâmia (*Macadamia integrifolia*) é uma árvore originária da Austrália que produz nozes de grande valor comercial. Essas nozes são reconhecidas como ricas fontes de cálcio, potássio e fibras (MOODLEY et al., 2007) e contém ao redor de 75% de óleos em peso. Após sua decorticação as nozes tornam-se susceptíveis à rancidez como resultado da oxidação natural de seus óleos, levando a uma crescente perda de sabor. A temperatura e, principalmente a umidade, também são fatores determinantes da perda de qualidade durante o armazenamento desses produtos.

A taxa de oxidação e o ganho de umidade podem ser ambos reduzidos pelo uso de uma cobertura que limite a permeação de oxigênio e de vapor de água. Para esse propósito revestimentos hidrofóbicos baseados em zeínas parecem indicados para esse fim. As zeínas, quando adicionadas a plastificantes, apresentam razoável habilidade em

formar filmes, gerando uma membrana semipermeável reduzindo o transporte de umidade, oxigênio, CO₂ e demais componentes voláteis. As zeínas já têm sido empregadas como coberturas protetoras em frutos (BAI et al., 2003) e foi sugerida (ANDRES, 1984) como possível material para a redução da oxidação em nozes.

O objetivo da presente pesquisa é o de avaliar o caráter protetor de revestimentos finos a base de zeínas na evolução da oxidação de macadâmias fazendo uso de Ressonância Magnética Nuclear (¹H NMR) de alta resolução.

Materiais e métodos

As zeínas empregadas neste trabalho foram extraídas do glúten de milho (CGM), gentilmente fornecidas pela Corn Products. O procedimento de extração foi o desenvolvido pela Embrapa Instrumentação Agropecuária (FORATO et al., 2003).

Para a preparação das formulações de coberturas, as proteínas foram solubilizadas em solução aquosa de etanol a 70%. As soluções foram homogeneizadas e ácido oléico (AO) separadamente adicionado nas proporções de 0,25; 0,50 e 1,00 % em peso.

As coberturas foram obtidas por imersão das nozes diretamente nas soluções por um período aproximado de 5 seg. Uma amostragem de 20 exemplares em cada condição foi avaliada. Amostras revestidas e não-revestidas foram submetidas à oxidação acelerada em um reator a fluxo constante de O₂ em 3 atm e em banho-maria de 60 °C.

Ressonância de ¹H RMN de amostras de óleos foram realizadas em espectrômetro Varian INOVA 400MHz usando CDC13 como solvente. Tetrametilsilano (TMS) foi empregado como padrão interno.

Resultados e discussão

Com a evaporação do etanol os filmes são formadas quase imediatamente e resultam em coberturas imperceptíveis a olho nu. Na Tabela 1 temos a identificação dos principais sinais encontrados no espectro de ¹H RMN de óleos comestíveis, de acordo com Guillén e Ruiz, (2001) e apresentados no espectro da Figura 1. Os sinais obtidos por NMR correspondem principalmente a grupos de ácido oléico (AO) que para macadâmia corresponde a quase 70% de todos os ácidos graxos (PRESTES et al., 2007).

Tabela 1. Sinais identificados nas varreduras de ¹H RMN de óleos de macadâmia.

Identificacao	Sinal (ppm)	Grupo Funcional
1	0,90-0,80	-CH ₃
2	1,40-1,15	-(CH ₂) _n -
3	1,70-1,50	-OCO-CH ₂ -CH ₂ -
4	2,10-1,90	-CH ₂ -CH=CH-
5	2,35-2,20	-OCO-CH ₂ -
6	2,80-2,70	=HC-CH ₂ -CH=
7	4,32-4,10	-CH ₂ OCOR-
8	5,26-5,20	-CHOCOR-
9	5,40-5,26	-CH=CH-

A literatura indica que monohidroperóxidos e dienos conjugados são os principais compostos resultantes da reação de oxidação de gorduras insaturadas (GRAY, 1987) e tem ressonâncias nas regiões de 8,5 e 6,0 ppm respectivamente (GUILLÉN e RUIZ, 2001), sendo assim esta região foi explorada para identificação da formação de produtos de oxidação.

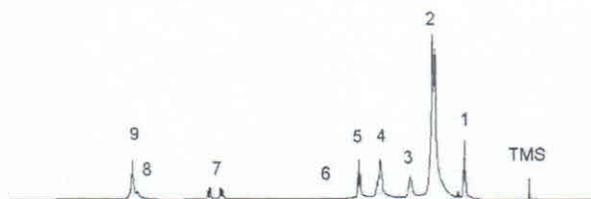


Fig. 1. Espectro de ¹H RMN de óleo de macadâmia. Picos identificados na Tabela 1.

Para as amostras padrões de óleos sinais ao redor de 6.0 ppm tornam-se evidentes após 10 dias de oxidação, correspondentes à dienos conjugados e após 30 dias uma clara banda de monohidroperóxido é formada (Fig. 2).

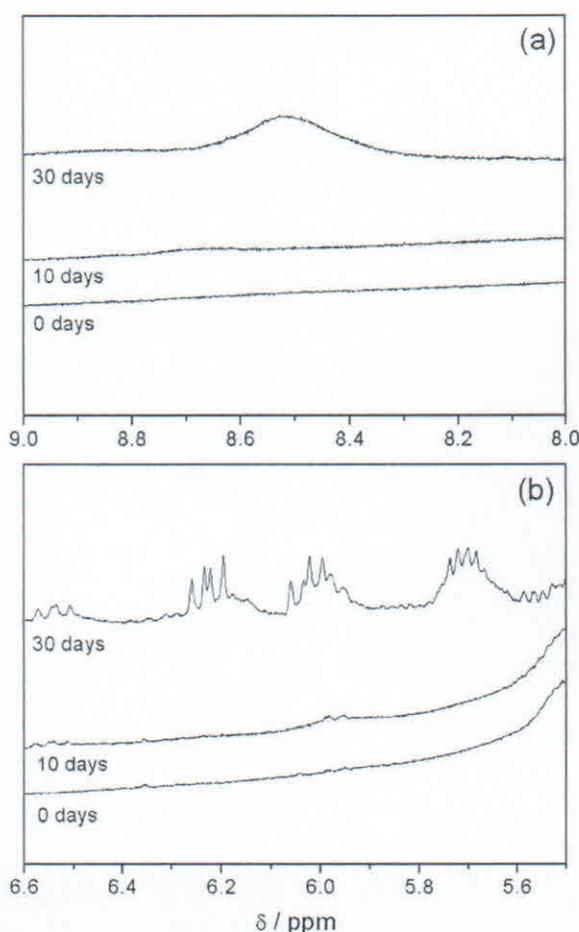


Fig. 2. Bandas de oxidação forçada em óleo referência: (a) monohidroperóxido e (b) dienos conjugados, obtidos por RMN.

Para macadâmias não revestidas fica claro a ocorrência da formação de dienos, mas não são constatados produtos de monodroxoperóxidos. Com respeito aos ensaios realizados nas nozes revestidas, foram observados comportamentos distintos: na formulação zeínas com 0.25% de AO temos uma boa resposta sem a ocorrência de nenhum produto para

medidas em 15 dias. Após 30 dias bandas de dienos são identificadas. Este período é reduzido com o aumento da concentração de plastificante na formulação. Não apenas o período, mas a intensidade dos picos torna-se mais intensa com a elevação do teor de plastificante.

Este resultado, de certa forma inesperado, pode ser entendido em termos da interação entre plastificante e moléculas de proteínas, segundo argumentos apresentados por WANG e PADUA, (2006). Em adição, em estudo por ¹³C NMR realizado por FORATO et al., 2004, foi proposto que uma interação eletrostática ocorre preferencialmente entre o grupo carboxyl das moléculas de AO e os resíduos de aminoácido argininas na estrutura das zeínas, o que leva a alteração na distribuição dos radicais hidrofílicos no filme. Em outras palavras, a presença de AO em certa proporção gerará características hidrofílicas ao filme, elevando a absorção de água e reduzindo sua barreira à vapores.

Conclusões

O uso de zeínas associados a ácido oléico como plastificante para as formulações de coberturas comestíveis sobre noz macadâmias pode gerar barreiras eficientes contra a rancidez oxidativa durante o armazenamento. Filmes com concentrações de 4% (wt) de zeínas e baixas adições de AO atuam satisfatoriamente na inibição da geração de produtos de oxidação, principalmente dienos e monohidroperóxidos. Altas concentrações de plastificantes contudo, levam o filme a ter um caráter hidrofílico, reduzindo ou até mesmo deteriorando as características protetoras. Efeito este que pode ser entendido considerando as interações entre as moléculas de zeínas de AO.

Agradecimentos

CNPq, FINEP/MCT, EMBRAPA.

Referências

- ANDRES, C. **Food Process**, [S. l.], v. 45, p. 48-49, 1984.
- BAI, J.; ALLEYNE, V.; HAGENMAIER, R. D.; MATTHEIS, J. P.; BALDWIN, E. A. **Postharvest Biology and Technology**, Amsterdam, v. 28, p. 259-268, 2003.
- FORATO, L. A.; BICUDO, T. C.; COLNAGO, L. A. **Biopolymers (Biospectroscopy)**, New York, v. 72, p. 421-426, 2003.

FORATO, L. A.; YUSHMANOV, V. E.; COLNAGO, L. A. **Biochemistry**, [S. l.], v. 43, p. 7121-7126, 2004.

GRAY, J. I. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [S. l.], v. 55, p. 539-546, 1978.

GUILLEN, M. D. ; RUIZ, A. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 12, p. 328338, 2001.

MOODLEY, R.; KINDNESS, A.; JONNALAGADDA, S. B. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, New York, v. 42, p. 20972104, 2007.

PRESTES, R. A.; COLNAGO, L. A.; FORATO, L. A.; VIZZOTTO, L.; NOVOTNY, E. H.; CARRILHO, E. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 596, p. 325329, 2007.

WANG, Y.; PADUA, G. W. **Cereal Chemistry**, Saint Paul, v. 83, p. 331-334, 2006.