



1º Simpósio de Qualidade do Leite e Derivados

"A qualidade do leite e seus reflexos na cadeia de laticínios."

16 a 19 de agosto de 2010.

Influência da Qualidade do Leite no Processamento UHT

Prof. Dr. Paulo Henrique Fonseca da Silva
Universidade Federal de Juiz de Fora
ICB - Departamento de Nutrição

Referências bibliográficas selecionadas sobre o tema

TELLES, E. O. ; BALIAN, S. C. ; OLIVEIRA, C. A. ; PRATA, L. F. ; NADER FILHO, A. ; TAVOLARO, Paula ; SILVA, P. H. F. da ; PANETTA, José Cézar . UHT whole milk:evaluation of some quality parameters in raw and processed milk. Veterinária e Zootecnia, v. 14, p. 282-290, 2007.

SILVA, P. H. F. da . Leite UHT fatores determinantes para sedimentação e gelificação. 01. ed. Juiz de Fora: Templo, 2004. v. 01. 124 p.

SILVA, P. H. F. da ; ABREU, Luiz Ronaldo de ; MAGALHÃES, Fernando Antônio Resplande ; BRITO, José Renaldi Feitosa ; FURTADO, Marco Antônio Moreira . Leite UHT: avaliação da desnaturação de soroproteínas e do escurecimento não enzimático. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, v. 81, p. 24-36, 2004.

SILVA, P. H. F. da ; ABREU, Luiz Ronaldo de ; BRITO, José Renaldi Feitosa ; FURTADO, Marco Antônio Moreira . Variações regionais e sazonais na composição salina do leite. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, v. 59, p. 24-31, 2004.

SILVA, P. H. F. da ; ABREU, Luiz Ronaldo de . Leite UHT: fatores determinantes para sedimentação e gelificação. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, Juiz de Fora - MG, v. 58, n. 334, p. 19-25, 2003.

SILVA, P. H. F. da . Estabilidade térmica do leite. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, v. 53, p. 157-163, 1998

SILVA, P. H. F. da ; ABREU, Luiz Ronaldo de ; BRITO, José Renaldi Feitosa ; FURTADO, Marco Antônio Moreira . Variações regionais e sazonais na composição salina do leite. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, v. 59, p. 24-31, 2004.

VARIAÇÕES REGIONAIS E SAZONAIS NA COMPOSIÇÃO SALINA DO LEITE ¹

1 INTRODUÇÃO

O leite é submetido a tratamentos térmicos visando resguardar aspectos de saúde pública (patógenos potenciais) e de conservação (microorganismos deteriorantes e enzimas), ocasionando, entretanto, alterações químicas reversíveis e outras irreversíveis que afetam o produto final.

Neste trabalho foram caracterizados os fatores determinantes para a estabilidade ao etanol e ao calor em leite cru e leite UHT.

2 EQUILÍBRIO SALINO E ESTABILIDADE DO LEITE

A estabilidade térmica do leite pode diminuir devido a uma alta da atividade do cálcio, uma baixa atividade de fosfatos e citratos e sucessivos tratamentos térmicos. Pode ocorrer positividade no teste do álcool ou do alizarol, sem o leite estar ácido, como resultado de desequilíbrio salino.

Rose (1961) estudou a estabilidade térmica do leite e encontrou correlação desta com as relações cálcio iônico/fósforo inorgânico solúvel, cálcio solúvel/fósforo inorgânico solúvel e cálcio solúvel mais magnésio solúvel/fósforo inorgânico solúvel mais citrato solúvel.

Fox & Hoynes (1975) concluíram que o papel do fosfato de cálcio coloidal nas micelas de caseína parece ser, essencialmente, o de um agente de integração o qual serve para unir as subunidades micelares e também os componentes caseínicos dentro das subunidades.

¹ Extraído e adaptado da Tese de Doutorado do primeiro autor junto à UFLA. Projeto apoiado pela FAPEMIG por meio da concessão de bolsa.

Rose (1962) mostrou que uma extensiva dissolução de fosfato de cálcio coloidal pode romper a estrutura micelar da caseína nativa.

Morrissey (1969) concluiu que a mínima estabilidade térmica era observada em consequência de uma deposição, provocada pelo calor, de fosfato de cálcio sobre o complexo formado por caseinato e β -lactoglobulina, sensibilizando o complexo a precipitar-se na presença de íons cálcio.

Com a formação de mais fosfato de cálcio coloidal, eleva-se a concentração de H_3O^+ na fase aquosa, diminuindo o pH e fazendo com que se tenha a positividade no teste do álcool. Com o aquecimento do leite, ocorre o deslocamento do cálcio solúvel para a fase coloidal, com precipitação do fosfato tricálcico, pela pouca solubilidade a altas temperaturas.

Quando ocorre desequilíbrio salino como, por exemplo, aumento da concentração de íons Ca^{2+} , para que seja restaurado o equilíbrio, ocorre deslocamento dos íons Ca^{2+} da fase solúvel para a fase coloidal, afetando a estabilidade térmica do leite.

A maior parte do citrato ocorre na fase solúvel, enquanto o fosfato e o cálcio se encontram, praticamente, nas mesmas proporções na fase solúvel e coloidal (Tabela 1).

TABELA 1 Concentração e distribuição de alguns sais no leite

Constituinte	Concentração (mg/L)	Solúvel (%)	Coloidal (%)
Cloreto	1200	100	0
Fosfato	750	43	57
Citrato	1750	94	6
Cálcio	1200	34	66

Fonte: Fox (1991)

3 MATERIAL E MÉTODOS

Para execução do projeto foi necessária a padronização de metodologias analíticas, o que foi levado a efeito nos meses de abril a junho de 2001. As análises laboratoriais foram executadas no período compreendido entre julho de 2001 e maio de 2002.

Foram conduzidas visitas técnicas em três fábricas de laticínios, situadas nos estados de São Paulo, Rio Grande do Sul e Goiás, em dois períodos representativos das estações seca e chuvosa em cada estado. Três coletas foram realizadas, em cada fábrica e em cada estação, totalizando seis amostragens por fábrica.

3.1 Amostragem

Em cada coleta, foi retirada uma amostra no silo de leite cru, com volume de um litro cada amostra.

As amostras de leite cru foram divididas em duas partes, sendo a primeira destinada a análises imediatas e a segunda transferida para um frasco contendo conservante 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (Bronopol). O volume de amostra e o emprego de conservante atenderam às recomendações da International Dairy Federation (1985). As porções amostrais contendo conservante foram mantidas em refrigeração e transportadas para o Laboratório de Pesquisas Físico-Químicas da EPAMIG/CT/Instituto de Laticínios Cândido Tostes, Juiz de Fora, MG.

3.2 Análises realizadas

Para execução das análises, foram utilizados os laboratórios das fábricas de laticínios, o Laboratório de Pesquisas Físico-Químicas da EPAMIG/CT/Instituto de Laticínios Cândido Tostes, o Laboratório de Análise de Alimentos da Embrapa/Gado de Leite e o Laboratório de Qualidade do Leite da Embrapa/Gado de Leite, localizados em Juiz de Fora, MG.

2.3 Métodos analíticos empregados

Os métodos abaixo foram empregados para as análises laboratoriais:

- teor de cálcio (Moraes & Rabelo, 1986; Salinas & Garcia, 1985 e Bataglia et al., 1983), empregando digestão nitro-perclórica e determinação por espectrofotometria de absorção atômica;
- teor de fósforo (Moraes & Rabelo, 1986; Salinas & Garcia, 1985 e Bataglia et al., 1983), sendo a separação de fases solúvel e coloidal feita por meio de precipitação alcoólica e salina, seguida de digestão nitroperclórica e determinação por espectrofotometria visível;
- teor de citrato (baseado em White & Davies, 1963), empregando método espectrofotométrico com piridina acética;
- estabilidade ao etanol (baseada em White & Davies, 1958), empregando soluções de etanol de concentração padronizada;

3.4 Análises estatísticas

Foram conduzidas análises de variância e testes de média a fim de testar as diferenças nas variáveis estudadas entre os estados e as estações. Empregou-se o programa de análise estatística NTIA (EMBRAPA, 1996).

Para a análise de correlação, foram aceitos coeficientes com nível de significância igual ou menor que 5%. Apenas os resultados de fatores significativos serão discutidos neste trabalho.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teor de cálcio

O cálcio está presente no leite distribuído em duas fases: solúvel e coloidal. Na fase solúvel, encontram-se 34% do cálcio do leite, sob as formas de cálcio iônico (35%),

ligado ao citrato (55%) e ligado ao fosfato (10%). O cálcio coloidal ligado às caseínas representa 66% do cálcio total (Fox, 1991).

Na Figura 1 são mostrados os resultados para os teores médios de cálcio no leite cru por estado e por estação.

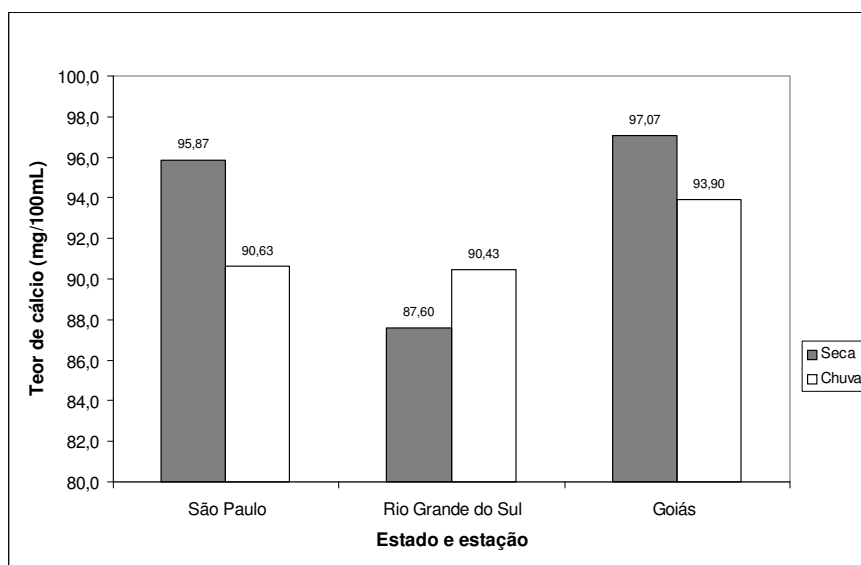


FIGURA 1 Teores médios de cálcio no leite cru por estado e por estação

Os leites analisados neste trabalho apresentaram teores de cálcio menores quando comparados com os resultados de White & Davies (1962), que encontraram o valor médio de 117,7 mg/100 mL para 20 amostras de leite e Walstra & Jenness (1984), que citam o valor de 117 mg/100 mL.

Estes valores mais baixos podem ser devido ao fato de serem provenientes de leite de conjunto, enquanto os dados de literatura usualmente tratam de leites de animais individuais. Ao mesmo tempo, mostram uma realidade que remete aos problemas amplamente notificados no Brasil com respeito a alterações de estabilidade do leite ao etanol e ao aquecimento, com provável causa ligada ao desequilíbrio salino.

Pelos resultados da análise de variância, observou-se diferença significativa ($P < 0,014$) entre os teores de cálcio no leite cru entre os estados. Este comportamento está de acordo com os fatores que influenciam o teor de cálcio no leite, como diferenças entre raças, estágio de lactação e alimentação (Fox, 1991). Os estados estudados possuem, além de diferenças nas condições climáticas, diferenças nos manejos alimentares nas raças.

As médias foram comparadas empregando-se o teste de Tukey, sendo os resultados expressos na Tabela 2. O teor de cálcio em Goiás teve maior média quando comparado ao teor no Rio Grande do Sul, sendo o teor em São Paulo intermediário entre os outros dois estados, provavelmente refletindo condições de solo, alimentação e de raças bovinas, que afetam a fração mineral do leite.

TABELA 2. Teor médio de cálcio (mg/100 mL) do leite cru coletado nas fábricas localizadas nos três estados brasileiros em estudo

Estado	Teor de cálcio do leite cru (mg/100 mL)
Rio Grande do Sul	89,017 b
São Paulo	93,400 a b
Goiás	95,483 a

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

Nas amostras de leite coletadas no Rio Grande do Sul e em São Paulo houve correlações negativas ($P < 0,05$) entre os teores de cálcio e a estabilidade do leite cru ao etanol, com coeficientes iguais a $-0,8870$ e $-0,8963$, respectivamente, comprovando a relevância do efeito do cálcio sobre a resistência alcoólica do leite.

4.2 Teor de fósforo

O fósforo está presente no leite distribuído em duas fases: solúvel e coloidal. Na fase solúvel, encontram-se 43% do fósforo do leite, sob as formas de fosfato diácido (54%), fosfato monoácido (36%) e ligado ao cálcio e ao magnésio (10%). O fósforo coloidal ligado às caseínas representa 57% do fósforo total (Fox, 1991).

Na Figura 2 são mostrados os teores médios de fósforo no leite cru por estado e por estação.

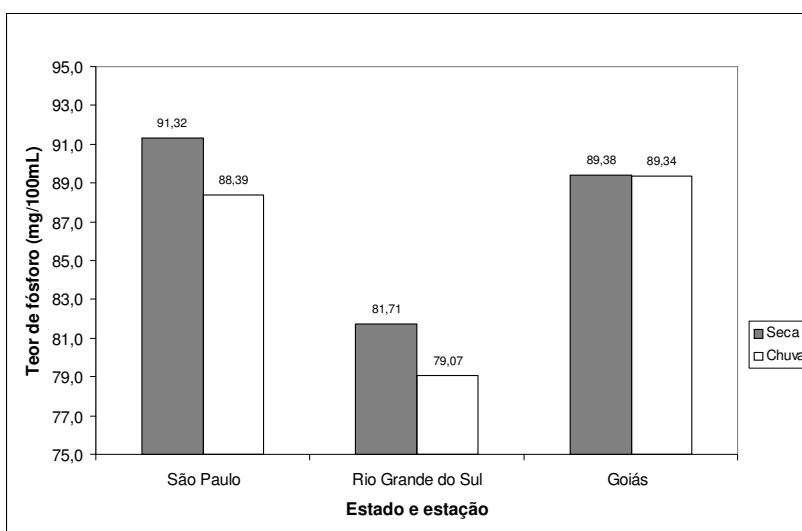


FIGURA 2 Teores médios de fósforo no leite cru por estado e por estação

Os leites analisados neste trabalho apresentaram teores de fósforo próximos ao citado por Fox (1991), igual a 84,8 mg/100 mL. Entretanto, White & Davies (1958) encontraram 95,1 mg/100 mL e a compilação de dados de Walstra & Jenness (1984) mostra o valor de 98,1 mg/100 mL, pouco superiores aos aqui relatados.

Estes valores, com razoável aproximação com os dados de literatura, ainda encerram a questão relacionada ao equilíbrio salino do leite. Mesmo que o teor de fósforo encontrado seja considerado normal, não se pode descartar a ocorrência de desequilíbrio salino entre as frações que compõem o fósforo total no leite. A partição do

fósforo entre as fases solúvel (inorgânico) e coloidal (orgânico e inorgânico) pode afetar a estabilidade do leite, ainda que o somatório de seus teores seja aceitável.

Pelos resultados da análise de variância, observou-se diferença significativa ($P < 0,001$) entre os teores de fósforo no leite cru entre os estados. Este comportamento está de acordo com os fatores que influenciam o teor de fósforo no leite, como diferenças entre raças, estágio de lactação e alimentação (Fox, 1991).

As médias foram comparadas empregando-se o teste de Tukey, sendo os resultados expressos na Tabela 3. Os teores de fósforo em São Paulo e Goiás foram equivalentes e ambos tiveram maiores médias quando comparados ao teor no Rio Grande do Sul, provavelmente refletindo condições de solo, alimentação e de raças bovinas, que afetam a fração mineral do leite.

TABELA 3. Teor médio de fósforo (mg/100 mL) do leite cru coletado nas fábricas localizadas nos três estados brasileiros em estudo

Estado	Teor de fósforo do leite cru (mg/100 mL)
Rio Grande do Sul	80,387 b
São Paulo	89,853 a
Goiás	89,362 a

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade

O teor de fósforo associou-se positivamente com o resultado do teste do álcool ($P < 0,05$), com coeficiente igual a 0,8240 no Rio Grande do Sul. Na estação chuvosa, também se constatou correlação positiva ($P < 0,05$) do teste do álcool com o teor de fósforo, com coeficiente igual a 0,7064. Estes resultados evidenciam que a maior concentração de fosfatos leva ao aumento da estabilidade.

4.3 Relação entre os teores de cálcio e fósforo

O trabalho de Rose (1962) indicou que uma extensiva dissolução de fosfato de cálcio coloidal causa uma desintegração da estrutura micelar da caseína nativa.

A desagregação das micelas pela remoção de fosfato de cálcio coloidal resulta no aumento da área superficial das micelas, com redução na concentração de κ -caseína por unidade de área e diminuição na estabilidade do sistema (Fox & Hoynes, 1975).

Na Figura 3 são mostrados os resultados para as relações cálcio/fósforo no leite cru por estado e por estação.

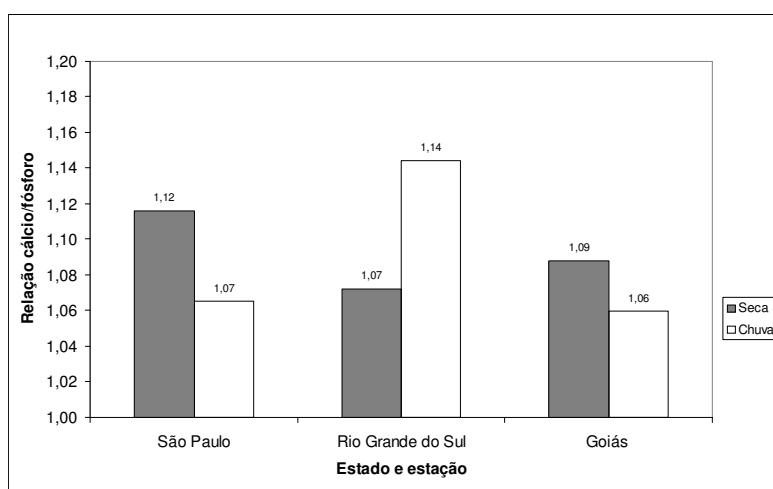


FIGURA 3 Relações cálcio/fósforo por estado e por estação

Os leites analisados neste trabalho apresentaram relações cálcio/fósforo inferiores à relação obtida a partir dos dados de White & Davies (1958), que foi igual a 1,24 e também à encontrada pela compilação de dados de Walstra & Jenness (1984) que mostrou o valor de 1,19. Este comportamento confirma que os leites analisados no Brasil apresentam teores mais baixos de cálcio do que aqueles citados na literatura.

A análise de variância para as relações cálcio/fósforo mostrou não haver diferenças estatisticamente significativas ($P>0,05$) entre os estados nem entre as estações.

Nas amostras de leite coletadas no Rio Grande do Sul houve correlação negativa ($P < 0,05$) entre a relação cálcio/fósforo e a estabilidade do leite cru ao etanol, com coeficiente igual a $-0,8574$, atestando que quanto maior for o teor de cálcio em relação ao teor de fósforo, menor será a estabilidade protéica do leite frente ao etanol. Tal afirmativa permite comprovar a citação de Davies & White (1958) de que a alta concentração de íons cálcio é a principal causa da instabilidade do leite ao etanol.

4.4 Teor de citrato

O citrato está presente no leite distribuído em duas fases: solúvel e coloidal. Na fase solúvel, encontram-se 94% do citrato do leite, estando ligado ao cálcio e ao magnésio (85%), como citrato trivalente (14%) e citrato divalente (1%). O citrato coloidal ligado às caseínas representa 6% do citrato total (Fox, 1991).

Na Figura 4 são mostrados os resultados para os teores médios de citrato no leite cru por estado e por estação.

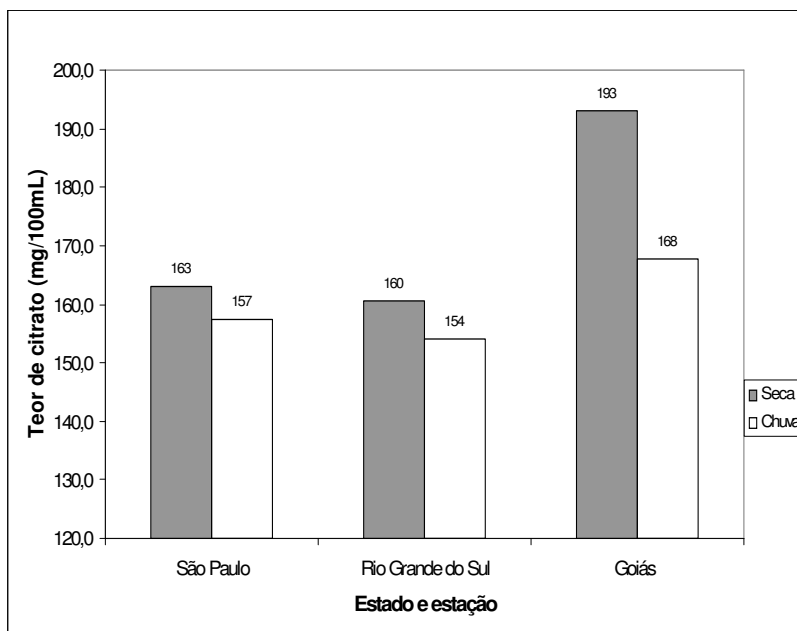


FIGURA 4 Teores médios de citrato no leite cru por estado e por estação

Os leites analisados neste trabalho, com exceção da estação seca em Goiás, apresentaram teores de citrato menores quando comparados com os resultados de Walstra & Jenness (1984), que citam o valor de 175 mg/100 mL.

White & Davies (1958) reportaram o valor médio de 176 mg/100 mL, com faixa de variação de 166 a 192 mg/100 mL, dentro da qual apenas se enquadram os leites de Goiás, nas duas estações. Os leites de São Paulo e do Rio Grande do Sul mostraram teores médios abaixo do limite inferior da faixa de variação observada pelos autores.

Fox (1991) afirmou que as adições de citrato e fosfato ao leite promovem aumento da estabilidade térmica do leite, pelo efeito seqüestrador sobre o cálcio iônico e, principalmente no caso do citrato, pela redução do fosfato de cálcio coloidal por meio da conversão a citrato solúvel não-ionizado. Fosfato de sódio e citrato têm seus efeitos reconhecidos no aumento da estabilidade térmica do leite (Harwalkar, 1997).

No Brasil, a ocorrência de alterações de estabilidade do leite ao etanol e ao aquecimento tem sido objeto de preocupação para os laticínios. Os baixos teores de citrato encontrados neste trabalho contribuem para elucidar a questão, demonstrando que a causa provável está ligada ao desequilíbrio salino.

A análise de variância dos dados mostrou haver diferenças significativas entre os teores de citrato no leite cru entre os estados ($P < 0,003$) e entre as estações ($P < 0,022$). Este comportamento está de acordo com os fatores que influenciam os teores de sais no leite, como diferenças entre raças, estágio de lactação e alimentação, sendo a alimentação o fator que desempenha papel preponderante na variação do teor de citrato (Fox, 1991).

Ao compararem-se as médias obtidas empregando-se o teste de Tukey (Tabela 4), verificou-se que o teor de citrato em Goiás superou os outros dois estados. Ao mesmo tempo, a estação seca superou a chuvosa, com médias 172,04 mg/100 mL ($n=9$) e 159,81 mg/100 mL ($n=9$), respectivamente. Tais aspectos revelam as diferentes condições de solo, de alimentação e de raças bovinas que afetam composição salina do leite.

TABELA 4. Teor médio de citrato (mg/100 mL) do leite cru coletado nas fábricas localizadas nos três estados brasileiros em estudo

Estado	Teor de citrato do leite cru (mg/100mL)
Rio Grande do Sul	157,40 b
São Paulo	160,19 b
Goiás	180,20 a

Médias seguidas da mesma letra não diferem significativamente entre si, pelo teste de Tukey, a 5% de probabilidade.

O citrato de sódio teve sua inclusão aprovada no Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade do Leite UHT por meio da Portaria 370/97 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Brasil, 1997).

Fox (1991) afirmou que as adições de citrato e fosfato promovem aumento da estabilidade térmica do leite. Este fundamento serve como justificador do emprego disseminado do citrato para a estabilização do leite destinado ao processamento UHT no Brasil.

Em que pese o efeito favorável da adição do citrato, neste trabalho tornou-se claro que os teores naturais de citrato variam entre regiões do Brasil e estações do ano, o que repercute no teor final de citrato no leite UHT, quando se emprega um percentual fixo de adição.

Esta constatação permite a proposição que não é adequado uniformizar a adição de citrato, pelo contrário, ajustes devem ser conduzidos nos percentuais empregados a cada estação e em cada fábrica.

5 CONCLUSÕES

Com base nas condições empregadas neste trabalho e nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- os teores de cálcio e fósforo variaram entre os estados;

- os teores de citrato variaram entre os estados e as estações;
- a estabilidade do leite cru ao etanol reduziu com o aumento no teor de cálcio e na relação cálcio/fósforo; e
- a estabilidade do leite cru ao etanol aumentou com o aumento no teor de fósforo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BATAGLIA, O. C.; FURLANI, A. M. C.; TEIXEIRA, J. P. F.; FURLANI, P. R.; GALLO, J. R. **Método de análise química de plantas**. Campinas, SP: IAC, 1983. (IAC. Boletim Técnico, n. 78).

BOCKELMANN, B. VON; BOCKELMANN, I. VON **Long life products: heat treated, aseptically packed – a guide to quality**. Akarp, Sweden: Fälf & Hassler, 1998. 246 p.

BRASIL. Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria n. 370, de 4 de setembro de 1997. Regulamento técnico para fixação de identidade e qualidade do leite UHT (UAT). **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, , n. 172, 8 set. 1997. Seção I.

DAVIES, D. T.; WHITE, J. C. D. The relation between the chemical composition of milk and the stability of the caseinate complex. II. Coagulation by ethanol. **Journal of Dairy Research**, Cambridge, v. 25, n. 2, p. 257-266, June 1958.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Centro Nacional de Pesquisa Tecnológica em Informática para a Agricultura. **Software NTIA**: versão 4. 2. 1: instalação e programa. Campinas, 1996. 3 v.

FOX, P. F. **Food chemistry**. Part III. Cork: Cork University College, 1991. 201 p.

FOX, P. F.; HOYNES, M. C. T. Heat stability of milk: influence of colloidal calcium phosphate and β -lactoglobulin. **Journal of Dairy Research**, Cambridge, v. 42, n. 1, p. 427-35, Feb. 1975.

HARWALKAR, V. R. Age gelation of sterilized milks. In: FOX, P. F. **Advanced dairy chemistry**. London: Chapman & Hall, 1997. v. 1, p. 691-734.

HOSTETTLER, H. Appearance, flavour and texture aspects: development until 1972. In: International Dairy Federation. **New monograph on UHT milk**. Brussels, 1981. p. 11-24. (Document, 133).

INTERNATIONAL DAIRY FEDERATION. **Milk and milk products – Methods of sampling**. Brussels, 1985. 19 p. (International Standard, 50B:1985).

MORAES, J. F. V.; RABELO, N. A. **Um método simples para a digestão de amostras de plantas**. Brasília: EMBRAPA-DDT/EMBRAPA-CNPAF, 1986. 12 p. (EMBRAPA-CNPAF. Documentos, 12).

MORRISSEY, P. A. The heat stability of milk as affected by variations in pH and milk salts. **Journal of Dairy Research**, Cambridge, v. 36, n. 3, p. 343-351, Oct. 1969.

PARRY, R. M. Milk coagulation and protein denaturation. In: WEBB, B. H.; JOHNSON, A. H.; ALFORD, J. A. **Fundamentals of dairy chemistry**. 2. ed. Westport, Connecticut : AVI, 1974. p. 603-661.

ROSE, D. Factors affecting the heat stability of milk. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 45, n. 11, p. 1305-1311, Nov. 1962.

ROSE, D. Variations in the heat stability and composition of milk from individuals cows during lactation. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 44, n. 3, p. 430-441, Mar. 1961.

SALINAS, J. G.; GARCIA, R. **Métodos químicos para el análisis de suelos ácidos y plantas forrajeras**. Cali. Colômbia: Centro Internacional de Agricultura Tropical/Programa de Pastos Tropicales, 1985. 83 p.

WALSTRA, P.; JENNESS, R. **Química y física lactológica**. Zaragoza: Editorial Acribia, 1984. 423 p.

WHITE, J. C. D.; DAVIES, D. T. The determination of citric acid in milk and milk sera. **Journal of Dairy Research**, Cambridge, v. 30, n. 2, p. 171-189, 1963.

WHITE, J. C. D.; DAVIES, D. T. The relation between the chemical composition of milk and the stability of the caseinate complex. I. General introduction, description of samples, methods and chemical composition of samples. **Journal of Dairy Research**, Cambridge, v. 25, n. 2, p. 236-255, Oct. 1958.