

IMPORTÂNCIA DA BARREIRA À LUZ PARA PRODUTOS DE LATICÍNIOS

*Rosa M. Vercelino Alves
Beatriz C. Pereira*

Introdução

A luz é uma fonte de energia geralmente útil e valiosa na vida cotidiana, na percepção visual, na reação de fotossíntese, na produção de calor etc, mas, algumas vezes, também é indesejável e danosa por causar descoloração de pigmentos, envelhecimento de materiais e desenvolvimento de sabor e odor estranhos em alimentos, especialmente nos extremamente sensíveis à luz, como vinhos, cervejas, óleos vegetais, produtos cárneos e de laticínios.

A sensibilidade de produtos lácteos quando expostos à luz depende de sua composição, principalmente da quantidade de riboflavina (vitamina B2), um fotossensibilizador capaz de absorver energia e causar reações de oxidação em cascata, levando a perdas de nutrientes como vitaminas e aminoácidos, à descoloração de pigmentos e ao desenvolvimento de sabores/odores estranhos (BOSSET et al., 1995, BORLE et al., 2001, SKIBSTED, 2000).

Reações químicas induzidas pela luz

O espectro de emissão da luz solar abrange a faixa de radiação de 300 a 1000nm e o espectro das diferentes lâmpadas comerciais fluorescentes a que os produtos podem ser expostos varia nesta faixa de comprimento de onda, dependendo do tipo de lâmpada, conforme será discutido posteriormente. Dentro desta faixa, a luz visível abrange comprimentos de onda de 380 a 780nm, e a luz ultravioleta (UV), com maior energia, possui comprimentos de onda de 200 a 380nm (SILVERSTEIN, 1987). Entretanto, parte da radiação UV é absorvida pelos materiais de embalagens plásticas e de vidro, e apenas parte é transmitida para o produto nela acondicionado. Por isso, a luz visível com comprimentos de onda na faixa de 420 a 520nm costuma ser maior causadora de problemas, especialmente em leite e derivados, devido à presença do fotossensibilizador riboflavina, que apresenta sua faixa de maior absorção de luz na região do visível em torno de 450nm, conforme pode ser visto na Figura 1. Agindo como fotossensibilizador, a riboflavina transfere a energia absorvida da luz para outras moléculas, como o oxigênio dissolvido no leite, que, ao receber essa energia, passa de seu estado natural na atmosfera oxigênio triplete (3O_2) - para a forma excitada e quimicamente muito reativa - oxigênio singlete (1O_2). Apesar de a maioria das frações de lipídeos, proteínas e açúcares dos alimentos não absorver diretamente a luz na região do visível, estes compostos são sensíveis ao oxigênio em sua forma excitada. Por outro lado, a riboflavina também pode se reduzir, devido à oxidação de um substrato -

S (carboidrato, aminoácido) - susceptível à oxidação por esse fotossensibilizador, independentemente da presença de oxigênio, e pode reagir com o $3O_2$ para formar um radical superóxido (O_2^-) (Figura 2).

Assim, a presença do fotossensibilizador, mesmo em níveis de ppm (mg/kg), pode ser responsável pela produção contínua desta forma tão reativa de oxigênio ($1O_2$) e de radicais livres como o O_2^- , que então se difundem no meio e reagem com os componentes presentes no alimento, causando a extensiva degradação de lipídeos, proteínas, carboidratos e vitaminas (BORLE et al., 2001).

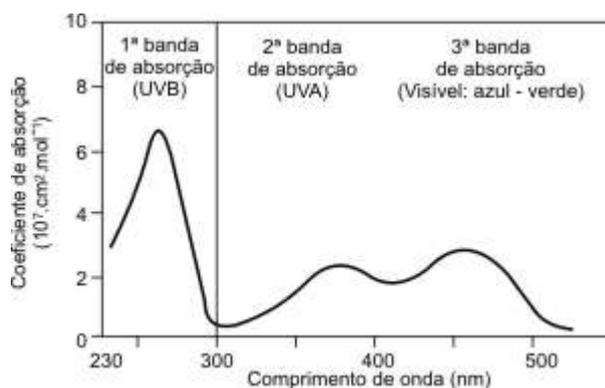


Figura 1. Espectro de absorção da riboflavina (BORLE et al., 2001)

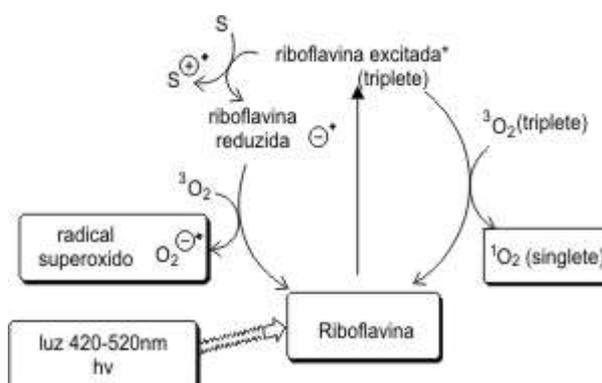


Figura 2. Reações fotoquímicas e de troca de energia na presença de riboflavina (BORLE et al., 2001).

Como leite e produtos derivados são apreciados pelo sabor e valor nutricional (BEKBÖLET, 1990), de maneira geral, esses produtos requerem da embalagem proteção contra a entrada de oxigênio e luz, uma vez que esses dois fatores associados levam à perda dessas qualidades (Figura 3).

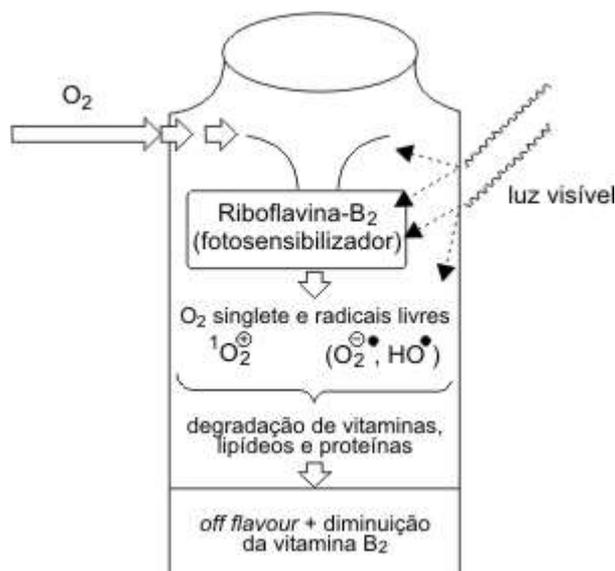


Figura 3. Efeitos induzidos pela luz em leite e produtos derivados (BORLE et al., 2001).

Desenvolvimento de sabor e odor estranhos (off flavours)

A perda de sabor e odor característicos e o desenvolvimento de sabor e odor estranhos em leite, devido à ação da luz, ocorre com a formação de dois produtos distintos. O primeiro deles se desenvolve devido à ação do oxigênio singleto (1O_2) sobre os resíduos de metionina de proteínas do soro, produzindo metional e dimetildissulfeto. Este off flavour é conhecido como sunlight flavour, uma vez que foi primeiramente caracterizado nos leites acondicionados em embalagens transparentes que eram deixados nas portas das residências e expostos ao sol. Este sabor também é conhecido como activated flavour, porque pode ser observado quando a vitamina D é ativada por irradiação UV ou como burnt feather, devido à formação de off flavour relacionada com aminoácidos contendo enxofre (característicos de penas) (SKIBSTED, 2000). O outro sabor estranho induzido pela luz é causado pela oxidação de lipídeos insaturados do leite, devido à ação do oxigênio singleto (1O_2), formando hidroperóxidos, que são produtos instáveis e dão origem a compostos voláteis, como aldeídos, cetonas e ácidos graxos de cadeia curta, responsáveis pelo sabor e odor de ranço. Este sabor é caracterizado como sabor metálico ou de cartão e se desenvolve quando ocorre exposição mais prolongada à luz (SKIBSTED, 2000).

Perda de vitaminas

Como as vitaminas são nutrientes essenciais, a sua degradação por reações de fotodegradação leva à perda do valor nutricional dos alimentos.

O leite é uma fonte importante de riboflavina, e sua perda é altamente correlacionada com a formação do oxigênio singleto, conforme discutido anteriormente. Além disso, tem sido verificado que interações entre a riboflavina e as proteínas do soro aceleram sua degradação e também causam oxidação de proteínas, com perdas de aminoácidos, como metionina, cisteína, histidina, triptofano e tirosina (SKIBSTED, 2000).

A Vitamina A e seus precursores, os carotenóides, são também sensíveis à luz e podem se isomerizar ou fotoxidar, devido à presença de riboflavina, formando alguns produtos como o b-ionona, que pode levar a off flavour mesmo quando presente em pequena quantidade, devido ao baixo threshold (quantidade mínima detectada sensorialmente). A Vitamina D, que pode ser ativada em leite pela luz UV, é oxidada por oxigênio singlete. A quantidade de outras vitaminas importantes, como a vitamina E e a vitamina C, também decresce devido à ação dessas vitaminas como quelantes de oxigênio singlete (antioxidantes) (SKIBSTED, 2000). As reações de fotodegradação também causam perda das vitaminas K, B1, B6, B12 e ácido fólico.

Outras alterações

A oxidação de colesterol em manteiga (principal componente da gordura desse produto) tem sido alvo de estudos, uma vez que alguns óxidos de colesterol são considerados tóxicos e podem se acumular nesse tipo de produto. Na superfície do produto, a oxidação de colesterol devido ao ataque de oxigênio singlete e radicais livres tem sido considerada como um fenômeno induzido pela luz (SKIBSTED, 2000).

A cor de queijos muitas vezes é um requisito importante de aparência, e sua perda tem sido observada em queijos com o corante anato na superfície. O b-caroteno tem-se mostrado mais foto-estável que o anato, quando utilizado para ajustar a cor em queijo Cheddar, provavelmente devido à sua eficiência como quelante de oxigênio singlete (SKIBSTED, 2000).

Fatores intrínsecos e extrínsecos que afetam a fotossensibilidade

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos visando conhecer os fatores intrínsecos e extrínsecos que interferem na fotossensibilidade de produtos de laticínios (BOSSET et al., 1995; BORLE et al., 2001).

Os fatores intrínsecos de cada produto de laticínio devem ser considerados antes da definição do tipo de embalagem. Entretanto estes fatores são relacionados com a composição e a constituição do produto e, muitas vezes, são difíceis de serem alterados sem levar a modificações no tipo de produto. Nesta categoria, incluem-se a composição do produto (concentração de antioxidantes como vitamina C, E, A e precursores; oxidantes como vitamina B2 e metais pesados; quantidade e tipo de gordura, principalmente se o produto tiver maior quantidade de ácidos graxos insaturados livres); o pH; o potencial de óxido-redução (quanto maior, menos sensível à luz); o espectro de reflexão, transmissão e absorção da luz pelo produto; o tipo de tratamento térmico a que o produto é submetido (quanto maior a temperatura, maior a liberação de grupos sulfidril que agem como antioxidantes); a estrutura do produto (quanto mais compacto, menor é a penetração da luz); a forma de apresentação (por exemplo, queijo ralado ou fatiado tem maior área de exposição do produto) etc.

A fotossensibilidade de um produto também é afetada por fatores extrínsecos ligados à fonte de luz, à temperatura de estocagem e ao tipo de embalagem. O espectro de emissão, a intensidade, a distância da fonte luminosa a que o produto é exposto durante a estocagem, bem como o tempo de exposição, interferem na intensidade de degradações induzidas no produto. Devem-se evitar fontes de luz com emissão na região do espectro que corresponde à terceira banda de absorção da

riboflavina, que é ao redor de 450nm (Figura 1). Por isso lâmpadas "quentes", com predominância de componentes amarelos e vermelhos, devem ser preferidas às lâmpadas "frias", com maior emissão no espectro azul e verde.

A temperatura de estocagem deve ser a mais baixa possível para limitar a transmissão de energia e diminuir a velocidade das reações de fotodegradação, além de ser essencial na prevenção do crescimento microbiano. Por outro lado, quanto menor a temperatura, maior é a dissolução do oxigênio no produto, o que pode ser contrabalançado pela escolha de um tipo de material de embalagem menos permeável ao oxigênio.

A quantidade de oxigênio disponível, que pode estar dissolvido no produto ou vir a se dissolver caso esteja presente no espaço-livre e/ou venha a permear pelo material de embalagem, também interfere na estabilidade de produtos de laticínios expostos à luz. Vale lembrar que a solubilidade do oxigênio no produto aumenta com a diminuição da temperatura, mas, em contrapartida, quanto menor for a temperatura de estocagem, menor é a permeação de oxigênio pelo material da embalagem.

O tipo de material de embalagem também interfere na porcentagem de luz transmitida para o produto, a qual determina o nível de energia das reações fotooxidativas. Mas, conforme comentado anteriormente, parte da radiação UV pode ser absorvida dependendo do tipo e espessura do material de embalagem utilizado (Figura 4a), sendo possível ainda a utilização de embalagens plásticas transparentes com incorporação de absorvedores de luz UV (COLTRO, 2002).

Em muitos casos, o material de embalagem ideal deveria ser opaco (pigmentado, metalizado ou conter folha de alumínio), ou dissipar a luz, de forma a limitar a transmissão de luz (energia) para o produto. Porém esse tipo de material não permite a visualização do produto por não ser transparente, o que pode torná-lo menos atrativo para o consumidor. Se a transparência é desejada, a embalagem preferencialmente deveria ser pigmentada de vermelho ou marrom, que são as cores que diminuem o espectro de emissão, na região do visível de maior absorção da luz pela riboflavina (Figura 4b).

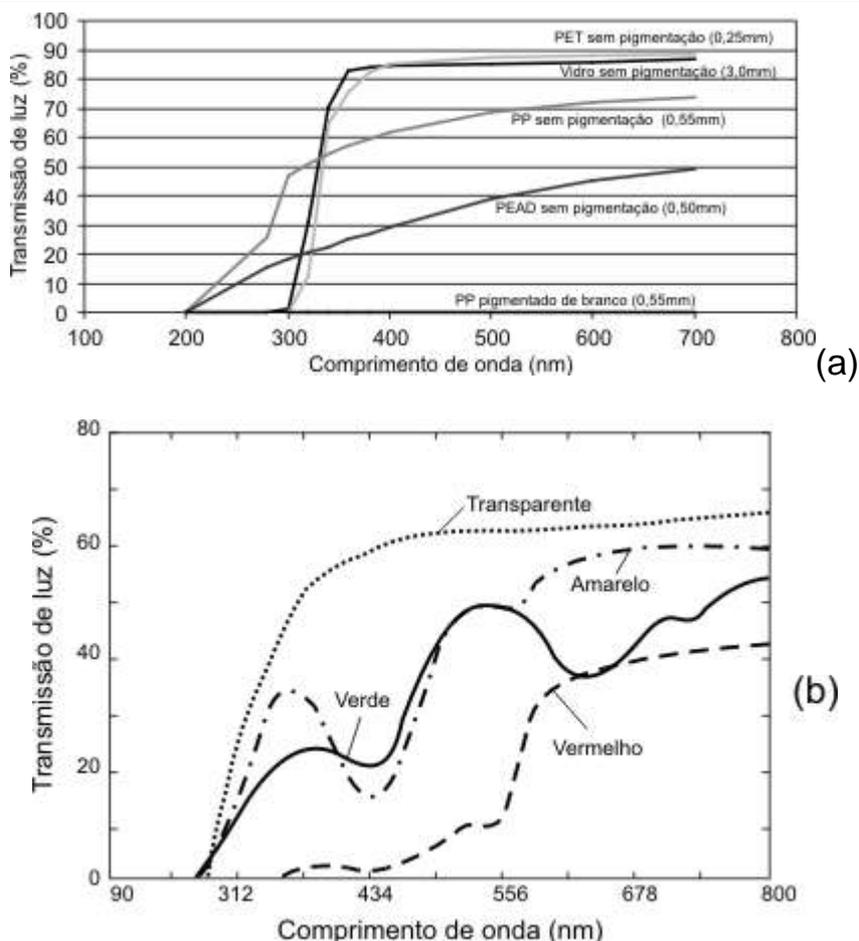


Figura 4. Espectros de transmissão de luz de diferentes materiais de embalagem com e sem pigmentação (a) e de PVC - 0,45mm pigmentado com diferentes cores (b).

Observa-se na literatura que muitos trabalhos já foram realizados, mas ainda há carência de informações, devido à complexidade dos fatores que interferem na estabilidade de produtos de laticínios, quando estocados na presença de luz, e também pela existência de condições de estocagem diferenciadas e produtos típicos no mercado nacional, como é o caso do requeijão.

Como exemplo, podem-se citar os estudos no exterior avaliando o desenvolvimento de off flavour e a perda nutricional em leite pasteurizado, causados pela exposição à luz, em locais onde a vida útil é de 7-14 dias, devido à qualidade microbiológica inicial e à temperatura de refrigeração ao redor de 4°C. No Brasil, a qualidade microbiológica inferior e a maior temperatura na cadeia do frio (cerca de 10°C) normalmente levam à vida útil curta, de 2-4 dias, exceto no caso de leite A, que é de 5-6 dias, tornando questionável a necessidade de alta barreira à luz para o leite pasteurizado. Entretanto a cadeia do frio relativa ao leite pasteurizado deverá melhorar nos próximos anos, com a implementação dos requisitos especificados na Instrução Normativa nº 51 do DIPOA (BRASIL, 2002), que define 4 e 7°C, respectivamente, como as temperaturas máximas no transporte e comercialização do leite pasteurizado. Assim, a melhoria da qualidade do leite pasteurizado nacional, especialmente para o tipo A, bem como a da cadeia do frio, certamente permitirão a ampliação da vida útil do produto, aumentando a importância do requisito barreira à luz oferecida pela embalagem para leite pasteurizado.

Referências Bibliográficas

COLTRO, L. Embalagens plásticas transparentes: com ou sem barreira à luz?. **Informativo CETEA**, Campinas: v.14, n.3, p.7-9, 2002.

BEKBÖLET, M. Light effects on food. **Journal of Food Protection**, Ames: v. 53, n. 5, p. 430-440, 1990.

BORLE, F.; SIEBER, R.; BOSSET, J.O. Photo-oxidation and photoprotection of foods, with particular reference to dairy products. An update of a review article (1993-2000). **Sciences des Aliments**, London: v.21, n.6, p-571-590, 2001.

BOSSET, J.O; SIEBER, R.; GALLMANN, P.U. Light transmittance: influence on the shelf life of milk and milk products. In: **TECHNICAL guide for the packaging of milk and milk products**. Brussels: IDF International Dairy Federation. 1995. cap.6. p.19-39.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa n.51, de 18 de setembro de 2002. Aprova os "Regulamentos Técnicos de Produção, Identidade e Qualidade do Leite tipo A, do Leite tipo B e do Leite tipo C, do Leite Pasteurizado e do Leite Cru Refrigerado e o Regulamento Técnico da Coleta de Leite Cru Refrigerado e seu Transporte a Granel, em conformidade com os Anexos a esta Instrução Normativa". **"Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 20 set. 2002. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/sda>.

SKIBSTED, L. H. Light-induced changes in dairy products. **Bulletin of the International Dairy Federation**, Brussels: n. 346, p. 4-9, 2000.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; NORRILL, T. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Traduzido por Ricardo Bicca de Alencastro e Roberto de Barros Faria. 3a ed. Rio de Janeiro: Guanabara, p. 203-224, 1987. Tradução de: Spectrometric identification of organic compounds.