
Identificação de íons brometo e bromato em preparados para produtos de panificação

Nelson Aranha DIAS¹, Maristela Satou MARTINS¹, Jaim LICHTIG (*in memoriam*)²

¹Núcleo de Química, Física e Sensorial, Centro de Alimentos, Instituto Adolfo Lutz

²Instituto de Química, Universidade de São Paulo

O bromato de potássio é um forte agente oxidante que reage com grupos-SH da proteína do trigo, promovendo ligações dissulfeto inter e intramolecular entre cadeias polipeptídicas, produzindo pães com maior capacidade de retenção de gases, conseqüentemente com maior volume e melhor granulação e textura^{1,2}. Porém, devido a sua toxicidade, o seu uso não é permitido pela legislação brasileira.

Estudos toxicológicos revelaram que o bromato de potássio induz a tumores nas células renais e tumores nas células foliculares da tireoide em ratos, além de apresentar ação nefrotóxica em animais e seres humanos^{2,3}.

Até 1992, o Comitê Conjunto da FAO/OMS de Peritos em Aditivos Alimentares (JECFA) recomendava o uso de bromato de potássio com nível máximo de 60 mg/kg para tratamento de farinha. Porém, estudos de mutagenicidade *in vivo* e *in vitro* concluíram que o bromato de potássio é carcinógeno e genotóxico, e o JECFA, em sua 39ª reunião, considerou o bromato de potássio impróprio para uso em farinhas e em pães¹.

No Brasil, o bromato de potássio não consta da lista de aditivos permitidos para produtos de panificação (Resolução n. 383 da Anvisa, de 5 de agosto de 1999) e farinhas (Resolução RDC n. 60, da Anvisa, de 5 de setembro de 2007). Além disso,

sua proibição expressa em qualquer quantidade nas farinhas e nos produtos de panificação foi publicada em 1970, pela Resolução n. 15/70 da Comissão de Normas e Padrões de Alimentos (CNNPA), e, em 2001, pela Lei 10.273. Entretanto, Machado e Reyes detectaram a presença de bromato em 9 das 18 marcas de melhoradores de farinha em 1995¹. No período de 1992 a 1998, Martins e Kimura avaliaram 65 preparados para produtos de panificação e observaram que 54% das amostras continham bromato³, e o mesmo ocorreu com Menezes *et al*, que, em 2007, analisaram 78 melhoradores de panificação e identificaram a presença de bromato em 17,95% das amostras⁴. Esses resultados revelam a necessidade de uma fiscalização efetiva e de métodos que possam ser utilizados nos Laboratórios de Saúde Pública.

Neste estudo, foram determinados os limites de detecção e a seletividade para os métodos – publicados no *Livro de métodos físico-químicos para análise de alimentos*, do Instituto Adolfo Lutz⁵ – nos preparados para produtos de panificação, a saber: identificação de bromato pelo método direto, com o reagente orto-tolidina; e identificação de bromatos pelo método indireto, com o reativo fucsina-bissulfito e com o reagente fluoresceína. Nos métodos indiretos, o bromato presente na amostra é convertido a brometo após a incineração da amostra. Esses

métodos foram modificados adicionando-se 3 g de hidróxido de sódio às amostras antes da sua incineração.

Foram também avaliadas amostras de preparados para produtos de panificação recebidos para análise no Instituto Adolfo Lutz para identificação de bromatos.

Para a determinação dos limites de detecção e seletividade, foram selecionados os preparados para produtos de panificação mais usuais no mercado.

A composição dos produtos utilizados era a seguinte:

- Amostra 1 (pó) – amido de milho, açúcar cristal, polisorbato 80 e ácido ascórbico.
- Amostra 2 (pó) – amido de milho, polisorbato 80, ácido ascórbico e alfa amilase.
- Amostra 3 (líquido) – água, sal, carboximetilcelulose e polisorbato 80.
- Amostra 4 (pasta) – gordura vegetal hidrogenada, amido de milho, polisorbato 80 e ácido ascórbico.
- Amostra 5 (pó) – amido de milho, enzima alfa-amilase, polisorbato, carbonato de cálcio, estearoil 2-lactil lactato de cálcio e ácido ascórbico.

Foram adicionadas às amostras soluções de brometo ou bromato, dependendo do método utilizado, nas concentrações de 0,01% p/v, 0,1% p/v e 1% p/v, para os limites de detecção dos métodos, após a análise de cinco replicatas (n=5) e detecção visual por, pelo menos, três analistas.

Os limites de detecção estão apresentados nas Tabelas 1, 2, 3 e 4.

Os métodos que apresentaram os menores limites de detecção foram os que utilizaram a cromatografia em camada delgada (CCD), tanto com o reagente fluoresceína como o-tolidina. Na detecção do íon brometo o limite foi menor, pois, com a incineração da amostra, os componentes orgânicos

foram eliminados, o que diminuiu a interferência da matriz na reação. Observamos também que, quanto mais complexa a fórmula, maiores foram os limites.

A adição de hidróxido de sódio provocou uma sensível diminuição dos limites de detecção, que pode ser explicada pela alcalinização do meio, que evita a volatilização do brometo como ácido bromídrico (HBr), caso o pH esteja ácido durante a etapa da incineração. A quantidade adicionada (3 g) foi suficiente para alterar o pH do meio e não contribuiu para o aumento significativo do resíduo, que poderia dificultar a análise cromatográfica devido ao aumento da viscosidade.

Verificamos também a seletividade dos métodos que utilizavam a cromatografia em camada delgada. As soluções padrões de cloreto e clorato de sódio foram cromatografadas e não apresentaram coloração com o revelador fluoresceína. O bromato de potássio apresentou R_f entre 0,36 e 0,46; o iodeto de potássio, R_f entre 0,70 e 0,79; iodato de potássio, R_f entre 0,02 e 0,05; e brometo de potássio, R_f entre 0,54 e 0,59. O iodo reage com a fluoresceína formando iodo-eosina de cor violeta e pode interferir no resultado na reação na cápsula – por isso, esse teste deve ser confirmado por cromatografia em camada delgada, pois apresentam R_f diferentes.

Na cromatografia em camada delgada com o revelador o-tolidina, foram aplicadas soluções de clorato de potássio (R_f 0,08), iodato de potássio (R_f 0,11), dicromato de potássio e permanganato de potássio (não apresentaram manchas) e bromato de potássio (R_f entre 0,28 e 0,33). Portanto, esses métodos podem ser aplicados com a presença desses íons, pois poderemos distingui-los.

Avaliamos também a presença de bromato em 12 amostras comerciais de preparados para produtos de panificação, sendo 9 colhidas pelas Vigilâncias Sanitárias do Estado de São Paulo para a realização de análise fiscal, apresentadas na forma de pó, e 3 amostras enviadas por empresas para a realização de análises de orientação, na forma líquida, no período

de agosto de 2010 a abril de 2011. Utilizamos o método de determinação indireta com o reagente fluoresceína com e sem adição de hidróxido de sódio às amostras. Das 12 amostras analisadas, 4 apresentaram bromato, sendo uma amostra fiscal (pó) e 3 amostras de orientação. A presença de bromato foi verificada pelo aparecimento da coloração rósea na reação colorimétrica realizada na cápsula de porcelana e confirmada por cromatografia em camada delgada. Apenas em uma amostra não foi verificada a presença de bromato sem a adição de NaOH, mas sua presença foi detectada com a adição de NaOH tanto na reação colorimétrica como na cromatografia em camada delgada.

Concluimos que o método que utiliza a técnica de cromatografia em camada delgada com o reagente fluoresceína foi o que apresentou o menor limite de detecção e melhor resolução. Esse método é seletivo, rápido, de baixo custo e acessível aos laboratórios de saúde pública, que verificam o atendimento à legislação brasileira, que não permite o uso desse sal em produtos de panificação.

A maioria das amostras reprovadas pela presença de bromato era líquida, confirmando os dados já apresentados por Martins e Kimura em 1999 e Menezes et al. em 2007.

Verificamos que, apesar de o bromato nunca ter tido o seu uso aprovado em alimentos no Brasil, ele continua sendo utilizado. Devido ao alto consumo de pães durante anos seguidos por todas as faixas etárias da população, faz-se necessária maior fiscalização nos preparados para produtos de panificação, principalmente os apresentados na forma líquida.

AGRADECIMENTO

Agradecemos à Emulzint Aditivos Alimentícios Indústria e Comércio Ltda. pelo fornecimento das amostras comerciais.

Tabela 1. Limite de detecção para o brometo (Br⁻) com o reagente fucsina-bissulfito

Amostra	Sem adição de NaOH	Com adição de NaOH
	(mg/kg)	(mg/kg)
Pó	134	13
Líquido	134	13
Pasta	268	27

Tabela 2. Limite de detecção para o brometo (Br⁻) com o reagente fluoresceína – reação na cápsula de porcelana

Amostra	Sem adição de NaOH	Com adição de NaOH
	(mg/kg)	(mg/kg)
Pó	270	13
Líquido	27	13
Pasta	402	20

Tabela 3. Limite de detecção para o brometo (Br⁻) com o reagente fluoresceína por CCD

Amostra	Sem adição de NaOH	Com adição de NaOH
	(mg/kg)	(mg/kg)
Pó	0,1	0,05
Líquido	0,2	0,1
Pasta	0,8	0,4

Tabela 4. Limite de detecção para o bromato (BrO₃⁻) com o reagente o-tolidina por CCD

Amostra	mg/kg
Pó	6
Líquido	0,8
Pasta	7,7

REFERÊNCIAS

1. Machado MCMST, Reyes FGR. Determinação de bromato em farinha de trigo e melhoradores de farinhas. *Rev Farm Bioquím Univ S Paulo*. 1995;31(1):29-33.
2. Zanaro NL, Lacapmesure E, Strumia MA, Tonini PM. Bromato de potasio: un aditivo prohibido. *Acta bioquímica clínica latinoamericana*. 2001;XXXVI (3):413-6.
3. Martins MS, Kimura IA. Avaliação de bromatos em preparados para produtos de panificação. *Bol Inst Adolfo Lutz*. 1999;9(2/3):29-31.
4. Menezes CRB, Albino E, Neto JE, Braga CAL. Pesquisa de bromato de potássio em produtos de panificação. *Anais do XV Encontro Nacional de Analistas de Alimentos (ENAAL) e Congresso Latino-americano de analistas de alimentos*. 2007;FSQ-107.
5. Instituto Adolfo Lutz (São Paulo – Brasil). Métodos físico-químicos para análise de alimentos: normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 4. ed. Brasília: Anvisa; 2005. [acesso 10 nov 2011]. Disponível em: http://www.ial.sp.gov.br/index.php?option=com_remository&Itemid=0&func=startdown&id=6].