

ADULTERANTES NA PANIFICAÇÃO. IDENTIFICAÇÃO DO BROMATO DE POTÁSSIO⁽¹⁾

ADULTERANT IN BREAD. IDENTIFICATION OF POTASSIUM BROMATE

WALDOMIRO PREGNOLATTO⁽²⁾

CECY M. T. CHAHIN⁽²⁾

MYRNA SABINO⁽²⁾

SUMMARY

The use of oxidant agents (bromate, iodate, peroxide and persulfate) in bread-making is forbidden by the Brazilian food law.

However, it has been suspected that potassium bromate have been used by some bakers.

A paper chromatography method was developed to detect bromate in flour, bread, baking products, yeast and baking powder. It has been established the Rf values of bromate, iodate chlorate, persulfate, dichromate and permanganate.

During 4 months, 1,672 samples of flour, bread, yeast and baking powder were analysed with a positive test in 325 samples.

INTRODUÇÃO

Branqueadores artificiais são ocasionalmente usados em farinhas de qualidade inferior com a finalidade de melhorar a aparência dos produtos resultantes de sua industrialização, principalmente dos pães. Essa prática, quase sempre perigosa, pois geralmente é efetuada por pessoas não credenciadas, ignorantes mesmo, é considerada uma adulteração e proibida pelas leis brasileiras.

O bromato de potássio é uma dessas substâncias. Sobre a toxicidade dos bromatos para o homem, pouco se sabe, sendo eles porém considerados um pouco menos tóxicos do que os iodatos. Essa já é, por si, uma importante razão para se proibir o uso desses compostos na panificação.

Quando é usado em quantidade mínimas, como por exemplo, 70 p.p.m. em farinhas, o bromato é destruído na panificação, sendo então praticamente impossível detectá-lo no pão.

Industriais e comerciantes inescrupulosos introduziram clandestinamente o uso do bromato de potássio em São Paulo, como melhorador e branqueador no processo de panificação, oferecendo o produto às paniificadoras em forma de solução aquosa, misturado às diástases, em proporções superiores a 50% e, ainda, na forma de sal puro.

Possuindo o bromato de potássio a propriedade de branquear a massa, produzir pães menos densos e mais agradáveis à vista, foi ele imediatamente aceito, passando a ser usado nas mais absurdas proporções e sem qualquer controle. Como resultante, em uma intoxicação alimentar coletiva, principalmente de crianças, foram observados alguns casos com sintomatologia pouco evidente, não ficando positivado, de imediato, a causa da intoxicação. Porém, tudo ficou esclarecido, quando pães e bolos causadores de intoxicação coletiva em uma reunião festiva infantil foram examinados e neles não foi encontrada outra substância

(1) Trabalho realizado na Seção de Química Biológica e Espectrografia do Instituto Adolfo Lutz.

(2) Do Instituto Adolfo Lutz

que bromato de potássio em quantidade alarmante.

Essa foi a primeira confirmação da suspeita que tínhamos de que o bromato de potássio estava sendo usado indiscriminadamente em padariais de São Paulo. Iniciamos, então, em larga escala, uma pesquisa de bromatos em pães, farinhas e fermentos. Confirmada a suspeita, solicitamos das autoridades fiscalizadoras a apreensão e envio das amostras daqueles produtos usualmente vendidos em todo o território do Estado de São Paulo.

Para levar a efeito uma pesquisa em tão larga escala, necessário se tornou estabelecer técnicas e métodos de trabalho que fossem simples, de rápida execução e de resultados aceitáveis.

Provas qualitativas para indicar presença de agentes oxidantes, como o bromato de potássio, estão descritas na literatura. Nos métodos de análises do "Official Methods of Analysis"¹ vem descrita uma técnica para positivar a presença de bromatos ou iodatos em farinhas, técnica essa baseada na oxidação do íon I⁻ a iôdo em presença de ácido, pelo bromato ou iodato. Para o mesmo fim, EECKAUT⁵ usa a sulfofucsina, com a vantagem de que com este reagente se podem distinguir os bromatos dos peróxidos, nitritos, persulfatos e perboratos. DANGOUMAN & DUCOS⁴ pretendem dosar bromato de potássio em pães, destruindo o material orgânico com a mistura nitropermangântica em presença de nitrato de prata, reduzindo depois o sal formado a brometo de prata com zinco e ácido sulfúrico, oxidando o íon Br⁻ a bromo, com dicromato de potássio e por fim fazendo este reagir com fucsina, medindo então espectrofotometricamente a rosanilina formada, a 570 m μ ; HASHMI & AYAZ⁶ *et alii* usam ácido o-aminobenzólico em solução ácida para determinar bromato, pois este reage com o íon BrO₃⁻, dando uma solução colorida vermelho acastanhada que obedece à lei de Beer; identificam êles, assim, virtualmente até 5 μ g/ml de solução; clorato e iodato, por exemplo, não interferem.

ARMANDOLA² recomenda, para identificação de bromatos, o uso de uma mistura de solução alcoólica de o-toluidina a 0,1% e HCl concentrado (1:1); obtém-se, assim, um produto colorido de vermelho com um halo amarelo.

De todos êsses métodos, o mais simples e sensível continua sendo a reação entre o agente oxidante e o íon I⁻ em meio ácido em presença de amido.

CHIE-HSIANG MAO³ separam por cromatografia em papel circular os íons BrO₃⁻, ClO₃⁻, e IO₃⁻, usando como dissolvente a mistura butanol-acetona-amônia (1:3:1). Como só conseguimos consultar um resumo dêsse trabalho no "Chemical Abstracts", onde não aparecem os Rf nem detalhes de técnica, reestudamos o problema detalhadamente e aplicamos assim a técnica resultante em nossos trabalhos de rotina.

MATERIAL E MÉTODOS

O método por nós estabelecido envolve:

1. Preparo da amostra
2. Positivação do agente oxidante
3. Identificação cromatográfica

MATERIAL

Reagentes

- a) Solução de iodeto de potássio a 1% p/v (1 g de iodeto de potássio dissolvida em 100 ml de água desmineralizada). Guarde na geladeira e use no máximo durante 8 dias.
- b) ácido clorídrico (1:4) v/v
- c) solução de iodeto de trabalho — Mistura de partes iguais das soluções dos itens a e b, preparada no momento de usar.
- d) Solvente — n-butanol-acetona-amônia (1:3:1)
- e) Solução de amido aquoso 1% p/v

p/v — Peso em volume

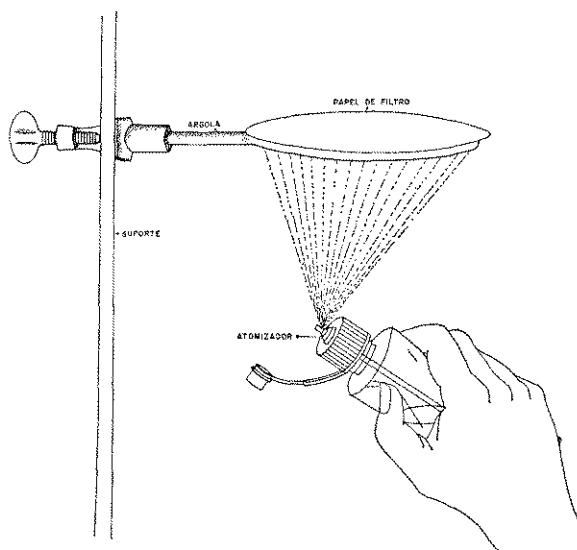
v/v — volume em volume

MÉTODO

Preparo da amostra

a) *Para farinhas* — Com o auxílio de

uma peneira malha 40, distribua 5 g da farinha sobre uma fólya de papel de filtro circular de 11cm de diâmetro, colocado sobre um suporte circular de plástico ou vidro (veja fig.).



b) *Para pães, biscoitos e similares* — Seque 50 g do material em estufa a 105°C por 30 min., deixe esfriar e triture até pó fino. Com auxílio de peneira malha 40 distribua 5 g do pó sobre uma fólya de papel de filtro circular de 11 cm de diâmetro, como para farinhas.

Positivação do agente oxidante

Com o auxílio de um atomizador (do tipo usado para pulverizar laquê, pulverize a solução do iodeto de trabalho (item c) em baixo do papel de filtro que contém a amostra, de baixo para cima (veja fig.), até o líquido atingir o pó.

O aparecimento de pontos violeta indica presença de agentes oxidantes. Farinhas, contendo 70 p.p.m. de bromato de potássio, apresentaram, nessas condições, pontos violeta no papel.

As amostras que se apresentaram com reação positiva foram separadas para se identificar cromatograficamente o oxidante.

Cromatografia

Transfira 10 g da amostra finamente pulverizada para frasco de 100 ml, junte 20 ml de eter de petróleo, agite bem e deixe que as camadas se separem; junte então 5 ml de hidróxido de sódio a 2% p/v, aqueça em banho-maria a 60°C por cerca de 5 min., esfrie e filtre. Transfira 50 µl da última porção do filtrado para tiras de papel Whatmann n. 1, de 5x15 cm. Desenvolva o cromatograma com n-butanol-acetona-amônia (1:3:1). Seque ao ar. Revele com a solução de iodeto de potássio de trabalho. Na presença de bromato, aparece mancha amarelo-parda a um Rf de 0,64 a 0,54 (padrão 0,63), que fica violeta pela adição de 1 gôta de amido.

Os íons ClO_3^- , IO_3^- , CrO_4^{2-} , possuem respectivamente os Rf de 0,75, 0,20 e 0,11.

O íon $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ possui um Rf de 0,60, muito próximo portanto do bromato, mas que se distingue deste último pela demora no aparecimento da mancha. A mancha correspondente ao ClO_3^- também só aparece depois de cerca de 30 minutos. Aquecimento

do papel em estufa a 50°C durante 20 min. acelera o aparecimento da mancha. O íon MnO₄⁻ permanece na base.

Com a técnica descrita, visualiza-se até 0,1 µg de bromato, clorato ou iodato.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Usando as técnicas descritas, foram analisadas, entre os meses de dezembro de

1968 a maio de 1969, 1 018 amostras de pão, 329 amostras de farinhas e 325 amostras de fermentos. Estas amostras foram colhidas na Capital e em mais 102 cidades do interior do Estado.

O trabalho está sintetizado no seguinte quadro:

Tipo de produto, origem, número, e percentagem de positividade das amostras analisadas

Produtos	Procedência		Total n.º	Positividade		Total %
	Capital n.º	Interior n.º		Capital %	Interior %	
Pão	566	452	1 018	33,80	31,20	65,00
Fermentos	43	282	325	12,90	5,03	17,93
Farinhas	34	295	329	14,70	2,37	17,07
TOTAIS	643	1 029	1 672	61,40	38,60	100,00

Os 103 municípios pesquisados representam cerca de 20% dos municípios do Estado de São Paulo; desses, só em 3 não ficou positivado o emprêgo do bromato na panificação, o que significa uma percentagem de 97,08% de positividade nos municípios pesquisados. É lícito, portanto, deduzir que praticamente o bromato estava sendo usado em quase todos os municípios do Estado.

A magnitude do problema aumenta ainda se se levar em consideração que, em pães fabricados com farinhas contendo 70 p.p.m. de bromato, não se consegue provar a presença de bromato: isto quer dizer que um grande número de amostras dadas como negativas provavelmente foram fabricadas com adição de bromato às farinhas, ou com farinhas já contendo o bromato.

Esse tipo de fraude ficou, portanto, esclarecido.

Um outro tipo de fraude também muito importante, que comprovamos, é o resultante da adição de bromato de potássio a fermentos biológicos usados na panificação,

como as diástases. Um grande número de produtos rotulados como Diástase, consistia na verdade, em misturas contendo, na maioria dos casos, 50% de bromato de potássio. Esta já não é uma fraude por ignorância, mas consciente, praticada por pessoal especializado e inescrupuloso.

Os nossos trabalhos continuam; outros produtos estão agora sendo analisados pela técnica aqui empregada, numa tentativa de banir completamente este tipo de fraude.

RESUMO

O uso de agentes oxidantes, tais como os bromatos, peróxidos, persulfatos em farinhas e em produtos de panificação é considerado uma fraude pelas leis brasileiras.

Todavia, um grupo de industriais inescrupulosos introduziu clandestinamente o bromato de potássio como agente melhorador e branqueador, na panificação.

Método analítico foi estabelecido para indicar a presença desses agentes oxidantes

em farinhas, pães e similares, e em fermentos químicos e biológicos. As amostras com reação positiva foram cromatografadas para se identificar o oxidante.

Foi estabelecido um Rf dos seguintes compostos: bromato, iodato, clorato, cromoato, persulfato e permanganato de potássio.

Foram analisados em 4 meses 1 672 amostras de produtos provindos de 102 municípios do interior e mais a Capital, sendo que 1 018 eram de pães, 329, de farinhas e 325, de fermentos diversos. A presença de bromato de potássio foi positivada em 367 amostras.

O uso de bromato em produtos de panificação ficou positivado em 100 dos 103 municípios pesquisados.

REFERÉNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASSOCIATION Official Agricultural Chemists — Official Methods of Analysis, 10 ed. Washington, A. O. A. C., 1965. p. 200.
2. ARMANDOLA, P. — Detection of some artificial bleaching substances added to wheat flour. *Selez. Tec. Molit.* 14(24):111-2; 114, 1963. Resumo in *Chem. Abstr.* 61(1):1173h.
3. CHIE-HSIANG MAO — Studies on circular paper chromatography. II. The separation of chlorate, bromate, and iodate ions. *Hua Hsueh Hsueh Pao* 30(4):412-4, 1964. Resumo in *Chem. Abstr.* 61(13):15324c.
4. DANGOUMAN, A. & DUCOS, R. — Determination of potassium bromate in bread. *Chim. Analyt.* 44:292-4, 1962. Resumo in *Chem. Abstr.* 57:11609c.
5. EECKHAUT, R. G. — Use of bromates and new method of determining them in flour. *Bull. Ec. Meun., Belge* 20:54-9, 1958. Resumo in *Chem. Abstr.* 53:4596i.
6. HASHMI, M. H. & A. A. — Simultaneous determination of hypobromite, bromite, and bromate using ammonium sulfate. *Anal. Chem.* 35(7):908-9, 1963. Resumo in *Chem. Abstr.* 59(4):3305g.

Recebido para publicação em 4 de novembro de 1969

