

Avaliação Crítica de Possíveis Contaminações por Metais Tóxicos em Leite em Pó Durante o Processo Produtivo

Dalmo Lima Filho
dalmoloubach@gmail.com
UFF

Fernando B. Mainier
mainier@nitnet.com.br
UFF

Aída M^a. B. Bittencourt Filha
gqaaida@vm.uff.br
UFF

Resumo: O estudo em questão procura, interdisciplinarmente, reunir alguns dos conhecimentos necessários e fundamentais no processamento de leite em pó, principalmente, em relação aos materiais utilizados na fabricação dos equipamentos visando conhecer as possíveis contaminações por metais tóxicos que venham causar, direta e indiretamente, problemas de saúde pública alimentar. Foram avaliadas as possíveis contaminações por metais tóxicos na produção de leite em pó. Foram analisadas 15 amostras de leite em pó integral, desnatado, fortificado ou não com vitaminas e minerais de diferentes marcas e lotes, adquiridos em estabelecimentos comerciais de Niterói, RJ. As amostras, após abertura por calcinação e digestão ácida, foram analisadas pela técnica de espectroscopia de absorção atômica com atomização eletrotérmica, sendo determinados os metais cádmio, chumbo e níquel. Felizmente os níveis destes elementos, em todas as amostras, foram menores que os valores máximos permitidos pela legislação brasileira, entretanto, a metodologia de análise química pode ser usada como uma ferramenta de qualidade quanto as contaminações que podem ocorrer durante o processo produtivo industrial.

Palavras Chave: Contaminação - Leite em pó - Aço inoxidável - \$4 - Análise química

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, há um interesse crescente pela gestão relativa aos problemas de saúde pública provocados por intoxicação alimentar e outras doenças degenerativas, cujas causas podem ser: metais tóxicos, microorganismos, inseticidas e herbicidas usados das lavouras, toxinas de fungos, etc. A presença de contaminações perigosas nos alimentos, raramente pode ser percebida pelo consumidor, daí a facilidade com que muitas pessoas são atingidas simultaneamente sem entender ou perceber as razões intrínsecas do processo.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) e a comunidade científica em geral têm dedicado especial atenção aos contaminantes químicos orgânicos e inorgânicos, em função da elevada persistência no meio ambiente, alta toxicidade e habilidade em causar efeitos adversos à saúde humana e a outros organismos vivos. Visando a promoção da segurança química, devido à suficiente evidência toxicológica, a OMS tem enfatizado a necessidade de ação internacional no controle e na diminuição de tais substâncias nos diferentes compartimentos ambientais (WHO, 2004).

Hoje com as facilidades internacionais por demandas de alimento industrializado torna-se fundamental que as rotas de fabricação sejam claras baseadas em normas e especificações técnicas sedimentadas nos controles e procedimentos dos órgãos nacionais e internacionais de saúde pública.

Na visão de Guimarães (2007), por exemplo, o leite é um dos mais completos alimentos que existe para o ser humano, pois contém uma grande variedade de nutrientes essenciais ao crescimento, desenvolvimento e manutenção de uma vida saudável.

O setor lácteo brasileiro é um dos agronegócios mais importantes do país. Estima-se que, somente na produção primária, trabalhem mais de 3,6 milhões de pessoas. A atividade é praticada em todo o território nacional, em mais de um milhão de propriedades rurais (SANTOS, 2009).

Em termos mundiais, a produção brasileira de leite de vaca vem ocupando a quinta posição, atrás dos Estados Unidos, Índia, China e Rússia, segundo os dados estimados pela Food and Agriculture Organization, em 2009, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Relação dos dez países maiores produtores de leite no mundo.

Principais países produtores de leite no mundo (toneladas)			
	2007	2008	2009
Estados Unidos	84,189,067	86,159,600	85,859,400
Índia	43,481,000	44,100,000	45,140,000
China	35,574,326	35,873,607	35,509,831
Rússia	31,914,914	32,099,700	32,325,800
Brasil	26,944,064	27,579,400	29,112,000
Alemanha	28,402,772	28,656,300	27,938,000
França	24,373,700	24,516,300	23,341,000
Nova Zelândia	15,618,288	15,216,800	15,400,000
Inglaterra	14,023,000	13,719,000	13,236,500
Polônia	12,096,005	12,425,300	12,447,200
Produção Mundial	571,403,458	580,428,259	583,401,740

Fonte: <http://www.dairyco.net/links.aspx>, acesso 26/06/2011

A produção leiteira brasileira alcançou uma expansão de 86% entre os anos de 1990 a 2008, o que está proporcionando ao país deixar a posição de tradicional importador de leite e derivados para a posição de exportador de produtos lácteos (EMBRAPA, 2010).

O leite bovino é um componente essencial da dieta para crianças, idosos, além de matéria prima para a produção de alimentos industrializados. Assim sendo, deve apresentar qualidade adequada para assegurar a saúde da coletividade. Sendo o leite excretado pelas glândulas mamárias, ele pode conter substâncias xenobióticas (pesticidas, desinfetantes, drogas veterinárias, metais e contaminantes ambientais) contaminando os produtos lácteos derivados. Por essa razão, a avaliação de concentrações residuais de metais em leite pode ser indicador direto do estado higiênico do leite e/ou dos seus produtos, bem como indicador indireto do grau de poluição do ambiente em que o leite foi produzido (LICATA et al., 2004).

De certo modo os progressos tecnológicos, atividades industriais, exploração de minérios, disposição inadequada de resíduos, intensificação de tráfego nas rodovias, além de atividades agrícolas, como o uso de fertilizantes e agroquímicos, práticas de irrigação e manejo, o reúso de águas residuárias, entre outros, tem aumentado significativamente a contaminação do ambiente e, logicamente, é possível esperar a contaminação de produtos alimentares consumidos pelo homem (LICATA et al., 2004).

A questão da segurança dos alimentos vem adquirindo importância mundial e as cobranças são crescentes por parte dos órgãos públicos, das empresas, dos consumidores e da própria sociedade para que os alimentos não ofereçam risco à saúde do consumidor.

A produção de leite em pó é uma das rotas da utilização direta do leite bovino e as prováveis contaminações podem ser do próprio leite *in natura* ou proveniente do processo de produção do leite em pó.

Atualmente, o sistema produtivo agroindustrial está alicerçado em diversas metodologias de produção, variando das mais arcaicas às tecnologias mais modernas. Dessa forma, muitos fatores têm determinado a influência do homem e do agronegócio no meio ambiente. E torna-se fundamental avaliar sob uma visão crítica o grau de contaminações oriundas do uso de técnicas, tecnologias, materiais ou de produtos químicos utilizados, direta ou indiretamente, na produção dos alimentos industrializados.

Os processos produtivos industriais, especialmente as indústrias químicas ligadas ao agronegócio, na ânsia de conquistar mercados continuam a exercer forte pressão sobre a agricultura e o meio ambiente através da disponibilidade de insumos de origem química onde nem sempre são conhecidas suas interferências futuras no homem e no ambiente.

Diante dos interesses e das filosofias econômicas e industriais, os grandes complexos fabris e os países industrializados se tornam na maioria das vezes cúmplices de uma política de interesse mútuo, estando em muitas situações no sentido oposto aos interesses do próprio homem. Um sério agravante destas contaminações é que, nem sempre, são prontamente detectadas e sempre acabam envolvendo problemas de saúde na população.

Como forma de ilustrar a relevância da temática da contaminação apresentada neste estudo são citados, a seguir, alguns casos de contaminações de leite em pó divulgados pela mídia nesses últimos anos.

1) “ANVISA tira leite em pó do mercado”

Brasília - A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) proibiu ontem a comercialização e o uso do leite em pó com ferro da empresa holandesa [REDACTED] das marcas [REDACTED] e [REDACTED]. O produto, indicado para recém-nascidos prematuros ou com deficiências

orgânicas, é suspeito de haver provocado infecção em quatro bebês na França neste mês. Dois deles morreram. "É uma medida preventiva", afirmou o gerente-geral de alimentos da ANVISA, Cleber Ferreira. "Vamos aguardar o laudo da fabricante para verificar se o produto está ou não contaminado". A infecção nos quatro bebês foi provocada pela bactéria *Enterobacter sakasaki*. Usualmente, a contaminação por esse agente infeccioso ocorre durante a manipulação do alimento ou no momento de sua produção. "Se for comprovado que o produto está livre de contaminação, ele será novamente liberado", informou Ferreira. O leite da empresa [REDACTED] é comercializado tanto em hospitais quanto em farmácias. Mas sua indicação é restrita. O produto é importado para o Brasil pela empresa [REDACTED].

(Fonte: PARANA ON LINE; O Estado do Paraná, <http://www.parana-online.com.br/>, 30/12/2004).

2) "Intoxicações de vacas leiteiras por farelo de algodão naturalmente contaminado com aflatoxinas"

O presente trabalho descreve o caso de uma fazenda produtora de leite na região de Itú, São Paulo, onde os animais foram alimentados com farelo de algodão naturalmente contaminado com as aflatoxinas. O leite destes animais foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência e a aflatoxina M1 foi identificada e quantificada. As concentrações encontradas para as aflatoxinas no farelo de algodão e no leite estão acima dos valores permitidos pela legislação brasileira, representando um risco à saúde pública.

(Fonte: GONZALEZ et. al. 2004).

3) "Leite em pó da [REDACTED] tem falta de cálcio e fósforo"

A autoridade do medicamento e alimentação norte-americana (Food and Drug Administration – FDA) advertiu a empresa Nestlé de que deve retirar do mercado o leite em pó [REDACTED] por não possuir níveis suficientes de fósforo e cálcio. Segundo o CM apurou, o produto não está à venda em Portugal, mas pode ser adquirido através da internet.

(Fonte: CORREIO DA MANHÃ; Portugal, 18/12/2006).

4) "DPDC comunica Procons para retirada do mercado de leite em pó adulterado"

BRASÍLIA - O Ministério da Justiça informou por meio de nota, nesta segunda-feira, que o Departamento de Proteção e Defesa do Consumidor (DPDC) comunicou aos Procons que deve ser retirado do mercado o leite em pó integral, produzido ou embalado pela empresa [REDACTED] e [REDACTED]. A empresa distribui as seguintes marcas de leite: [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED], [REDACTED], e [REDACTED]. Segundo a nota, a retirada do leite do mercado deve ser feita obedecendo à determinação da Juíza Federal da 3ª Vara da Seção Judiciária da Paraíba. A empresa é acusada de adulterar leite, falsificar notas fiscais, corromper funcionários públicos e sonegar impostos.

(Fonte: O Globo.com; <http://oglobo.globo.com/economia>, 19/05/2008).

5) “Leite em pó contaminado causa pedras nos rins de 432 bebês chineses”

Cerca de 432 bebês chineses desenvolveram pedras nos rins por causa de um leite em pó contaminado, informou neste sábado o ministro da Saúde, Gao Quiang, que ordenou a interrupção da produção do leite. "Até 12 de setembro foram 432 casos de pedras nos rins das crianças, segundo os boletins nacionais dos serviços de saúde", anunciou o ministro. Gao confirmou informações da imprensa de que os agricultores e os vendedores de leite acrescentaram melamina de tipo químico e industrial ao leite para incrementar o conteúdo de proteína, causando as pedras renais. As autoridades da Província de Hebei ordenaram ao grupo empresarial [REDACTED] a interrupção da produção da bebida e acrescentaram que "as pessoas que atuaram ilegalmente vão ser punidas severamente". Gao acrescentou que o leite em pó [REDACTED] foi exportado a Taiwan para seu processamento, mas não a outros países.

(<http://www1.folha.uol.com.br/folha/mundo, 13/009/2008>)

6)“EUA: empresa encontra besouro em leite em pó e produto será recolhido. Cinco milhões de latas serão recolhidas em todo o país e produção foi paralisada”.

WASHINGTON - A Empresa [REDACTED] anunciou na quarta-feira, 22, a retirada do mercado norte-americano de cinco milhões de latas de leite em pó para bebês da marca [REDACTED], após encontrar um besouro em um dos lotes. A companhia paralisou a produção e o envio do leite infantil e contatou a Administração de Alimentos e Remédios dos EUA (FDA, sigla em inglês) para começar a retirar o produto, segundo a imprensa local. A retirada inclui linhas de produtos em pó da [REDACTED], mas não afeta as formulações líquidas do fabricante. Segundo a porta-voz dos laboratórios, [REDACTED], o recolhimento foi ordenado após ter sido encontrado um pequeno besouro em uma das fábricas, que fica na localidade de Sturgis, no estado do Michigan. A FDA indicou que a ingestão deste tipo de escaravelho poderia "causar mal-estar e irritação" no sistema gastrointestinal, provocando perda de apetite da criança.

(Fonte: <http://www.estadao.com.br/noticias/, 23/09/2010>)

7) “Una farmacéutica deberá pagar 309.000 euros por una leche que causó la muerte de un bebé. La neonata falleció tras consumir leche en polvo contaminada por una bacteria”

O Juizado de Primeira Instância de Barcelona (Espanha) condenou uma empresa farmacêutica a indenizar em 309.000 euros e outros 30.000 euros aos pais e a irmã gêmea pelo falecimento da prematura depois de consumir leite em pó contaminado por bactéria em 2007. A Empresa [REDACTED] distribuiu uma partida de leite em pó contaminado a diversos hospitais de Tarragona, Espanha.

(Fonte: EL Pais, 14/10/2010)

8) “China: Inquérito sobre leite em pó contaminado”

Notícias do Estado informaram, nesta sexta-feira, que agentes da polícia detiveram 96 pessoas sob suspeita de usar ilegalmente leite em pó contaminado que deveria ter sido destruído após um escândalo de alimentos que irritou e

assustou o mundo em 2008. Empresas de laticínios usaram produtos contaminados com melamina, que pode ser tóxico para lactentes; pelo menos seis bebês morreram com problemas renais e cerca de 300.000 crianças adoeceram. Entre as 96 pessoas detidas, 17 foram condenadas em acusações criminais e 2 foram condenadas à prisão perpétua. Trinta e oito pessoas estão à espera de julgamento e 41 estão sendo investigados.

(Fonte: WONG, E., China: inquiry on tainted milk powder, The New York Times, 14/01/2011).

9) “Lotes de leite em pó da [REDACTED] são retirados do mercado”

A Empresa [REDACTED] decidiu retirar do mercado alguns lotes de leite em pó para bebê, das marcas [REDACTED] e [REDACTED], devido a um problema de sobre dosagem de alguns minerais e vitaminas. Em caso de consumo destes produtos, existe um risco (embora diminuto) de surgimento de sintomas de prisão de ventre e, em casos extremos, de vômitos e diarreia. As autoridades luxemburguesas detectaram que alguns dos lotes com problemas foram comercializados no Grão-Ducado, chamando a atenção dos consumidores. Apenas alguns lotes de [REDACTED] e [REDACTED] estão em causa, correspondentes a referências e datas de validades bem específicas.

(Fonte: <http://www.radiolatina.lu/index>, 17/03/2011)

10) “Os casos de Salmonela no leite em pó já são doze. (Los casos de salmonelosis por leche en polvo ya son 12)”

O Departamento de Saúde detectou até o momento 12 casos de contaminações de bebês pela bactéria Salmonela relacionando-os ao de leite em pó da marca [REDACTED], retirados do consumo em 4 de fevereiro por seus fabricantes o laboratório [REDACTED]. O Departamento de Saúde informou que dez dos casos relatados são da província de Alicante e dois de Castellón.

(Fonte: El País, Valencia, 18/03/2011).

Não se objetiva no presente trabalho fazer juízo das informações divulgadas pela mídia nacional e internacional, mas somente propor uma metodologia de análise química para verificação de metais tóxicos em leite em pó, mostrando a possibilidade de contaminações que podem ocorrer durante o processamento industrial do próprio leite em pó.

2 METODOLOGIA

O trabalho em questão procura, interdisciplinarmente, reunir alguns dos conhecimentos necessários e fundamentais no processamento de leite em pó visando conhecer as possíveis contaminações por metais tóxicos que venham causar, direta e indiretamente, problemas de saúde pública alimentar.

Diante desses fatos, os objetivos do trabalho estão centrados, primeiramente, em mostrar que os materiais e equipamentos utilizados no processamento industrial de leite não são imunes aos processos de corrosão e conseqüentemente podem contaminá-lo por íons metálicos. Desenvolver uma metodologia de análise química de metais para leite em pó baseada em equipamento de absorção atômica e finalmente, chamar a atenção dos profissionais da área e dos gestores da importância das contaminações oriundas exclusivamente do processamento industrial de alimentos.

3. O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE LEITE EM PÓ

As principais etapas na produção do leite em pó são apresentadas com base no fluxograma de processamento mostrado, a seguir, na Figura 1.

3.1. RESFRIAMENTO E ESTOCAGEM

Todo o leite recebido é resfriado a uma temperatura que varia de 3°C a 5°C em tanques isotérmicos de aço inoxidável, até que seja enviado ao processo de fabricação.

3.2. PADRONIZAÇÃO E PASTEURIZAÇÃO

O leite é padronizado quanto ao seu teor de gordura, assegurando a composição nutricional adequada ao produto final. Em seguida, o leite é pré-aquecido e pasteurizado a 75°C, durante 15 segundos, sendo, então, estocado nos tanques a uma temperatura que varia de 5°C a 7°C. Com o processo de pasteurização, eliminam-se os microorganismos que podem deteriorar o produto e causar doenças ao homem.

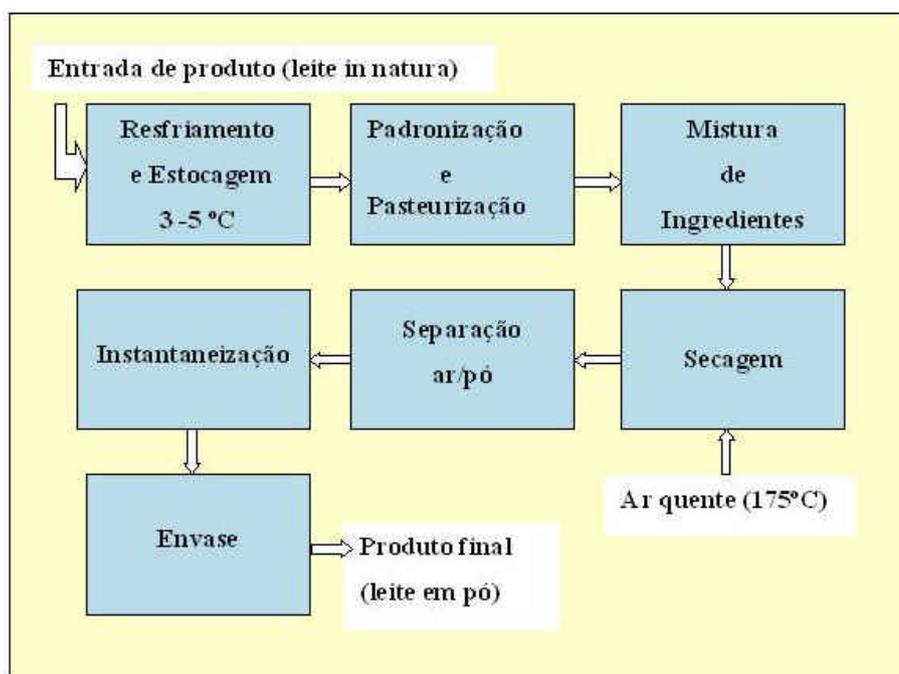


Figura 1 - Fases do processo de produção de leite em pó.

3.3. ADIÇÃO DE VITAMINAS E MINERAIS

Para o leite em pó vitaminado, é adicionado um composto de vitaminas A e D, a fim de aumentar os teores dessas vitaminas já existentes no leite, aumentando, assim, o valor nutricional do produto final. Para o leite em pó instantâneo, além das vitaminas, é adicionada a lecitina de soja, cuja ação emulsionante tem a finalidade de facilitar a dissolução do produto no momento do seu uso.

O leite padronizado e estandardizado segue para a concentração. Passa por um aquecedor tubular e vai para o conjunto de concentrador de três efeitos a vácuo. Nesse momento, ocorre a evaporação de parte da água do leite. O leite possui, em média, 87% de água e, após este processo, essa quantidade fica em torno de 57%. Com isso, evaporam-se a água do leite a uma temperatura de 75°C, evitando, desta forma, danos ao valor nutricional do produto final.

3.4. SECAGEM

O leite concentrado a 43% de sólidos é então bombeado a uma torre de secagem, onde é pulverizado em seu interior em contra corrente em um fluxo de ar quente a 175°C. O ar quente, ao entrar em contato com o leite pulverizado, absorve toda a umidade do mesmo, e o pó cai, em forma de partículas, no fundo da câmara de secagem.

3.5. SEPARAÇÃO AR/PÓ

Para efetuar a retirada do ar é utilizado um sistema de exaustores, que força o ar e o pó a passarem em um equipamento denominado “ciclone” onde, por força centrífuga, ocorre a eliminação do ar no ambiente e o leite em pó é enviado a um sistema de peneiras vibratórias, para retenção de partículas indesejáveis. Posteriormente, o leite em pó é estocado em silos (TAMIME, 2009).

3.6. INSTANTANEIZAÇÃO

Na fabricação do leite em pó instantâneo, o pó proveniente da câmara e dos ciclones é encaminhado para os fluidizadores vibratórios. Nesta etapa é feita a adição da lecitina de soja. Este processo torna o produto mais granulado, o que, juntamente com a lecitina, facilita sua dissolução na água.

3.7. ENVASE

O envase é feito por máquinas dosadoras automáticas, sem nenhum contato manual, em embalagens que podem ser latas de folha de flandres ou de alumínio, sacos de poliéster metalizado ou multifoliado.

3.8. CONTROLE DE QUALIDADE

Na fábrica, o controle de produção é realizado na chegada do leite à fábrica até a estocagem do produto final, com o objetivo de assegurar a qualidade do produto no que se refere ao aspecto, à granulometria, à densidade e às características microbiológicas.

4. POSSÍVEIS FONTES DE CONTAMINAÇÃO POR METAIS TÓXICOS NA INDUSTRIALIZAÇÃO DO LEITE EM PÓ

Os equipamentos e os materiais utilizados em indústrias de processamento de leite, geralmente, são projetados e dimensionados para trabalhos contínuos ou em bateladas. Na maioria das vezes, o regime de trabalho é contínuo, dia e noite, durante muitos meses e submetidos a um regime de sanitização visando manter os níveis de higiene fundamentais ao processamento de produtos de qualidade garantida.

Os equipamentos utilizados no processamento de uma indústria de leite, geralmente, são construídos em aço inoxidável do tipo AISI 304 e AISI 316, embora também seja possível encontrar nessas indústrias outros tipos de aços de menor resistência à corrosão e revestimentos aplicados na proteção anticorrosiva.

Os principais equipamentos utilizados no processamento de leite são: misturadores, trocadores de calor, tanques, pasteurizadores, autoclaves, bombas, filtros, etc. A Figura 2, a seguir, mostra alguns dos equipamentos utilizados no processamento.



Figura 2– Equipamentos da indústria de leite

Segundo Tamime (2009) a higienização é fundamental neste processamento, pois, evita o crescimento de microorganismos entre uma produção e outra de leite conforme mostra o mecanismo da Figura 3. Caso não haja a remoção total das colônias de microorganismos das paredes internas das tubulações ou de equipamentos internos é possível problemas de contaminações com a consequente perda do produto final.

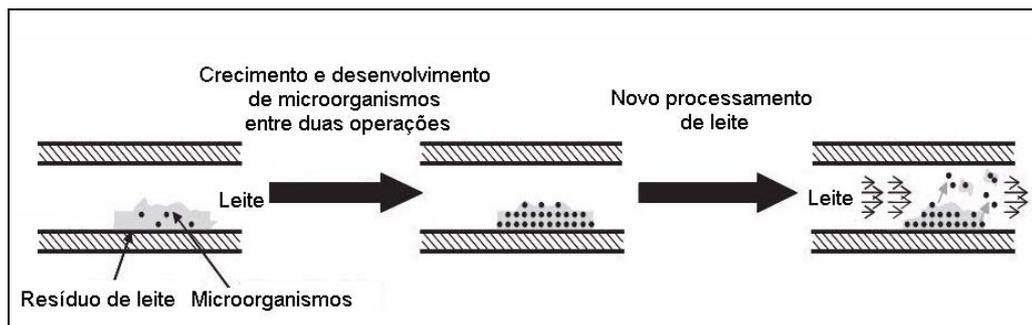


Figura 3 – Mecanismo de contaminação por microorganismo durante uma operação de processamento de leite.
Fonte: Tamime (2009) modificado

Mittelmann (1998) e Barnes *et al.* (1999) relatam a grande possibilidade de formação de biofilmes bacterianos em indústrias alimentícias resultando na formação de depósitos poliméricos indesejáveis, entupimentos, contaminações e conseqüentemente ocorrendo a perda da produção e a queda na receita.

A formação das incrustações que ocorrem nos trocadores de calor na indústria de laticínios é um fenômeno complexo e os mecanismos nem sempre são claros, embora exista uma relação entre a desnaturação das proteínas com a temperatura e a incrustação propriamente dita. Não é possível eliminar completamente as incrustações em trocadores de calor, simplesmente devido ao fato de que desnaturação e reações de agregação se iniciam assim que o leite é submetido ao aquecimento. Entretanto, os depósitos podem ser inibidos ou reduzidos selecionando adequadas condições térmicas e de velocidade de fluxo (BANSAL & CHEN, 2006; BANSAL *et al.*, 2005).

Trabalhos de pesquisa realizados por Daufin *et al.* (1987) revelam que grande parte das incrustações são constituídas de proteínas e fosfato de cálcio e concluem que o controle da temperatura, o fluxo de leite e a ultrafiltração promovem a redução dos depósitos.

Outro ponto que merece destaque são os elementos metálicos construtivos que durante a construção e montagem dos equipamentos industriais podem resultar em frestas, alvéolos, reentrâncias, ressaltos, defeitos nas soldagens conforme mostra a Figura 4.

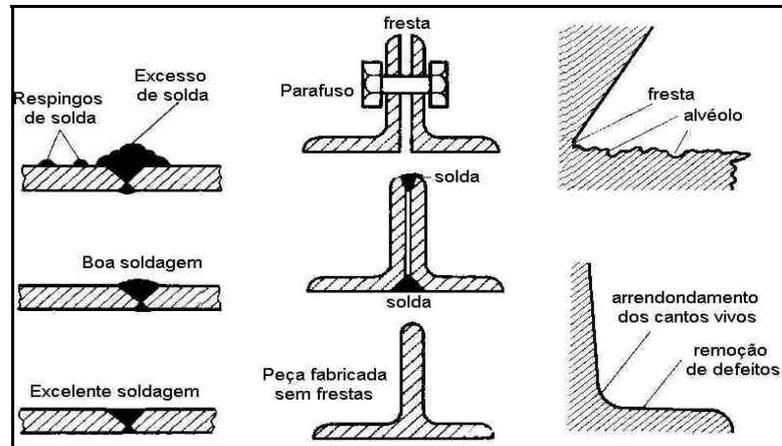


Figura 4 – Elementos construtivos existentes na construção e montagem de equipamentos.
Fonte: PLUDEK, 1977, modificado.

Tais imperfeições ou desgastes propiciam a ancoragem de depósitos inorgânicos e/ou orgânicos que podem ocorrer no interior das tubulações e/ou dos equipamentos, associados ou não aos microorganismos, causando restrição ao fluxo e até entupimentos conforme mostra a seguir a Figura 5.

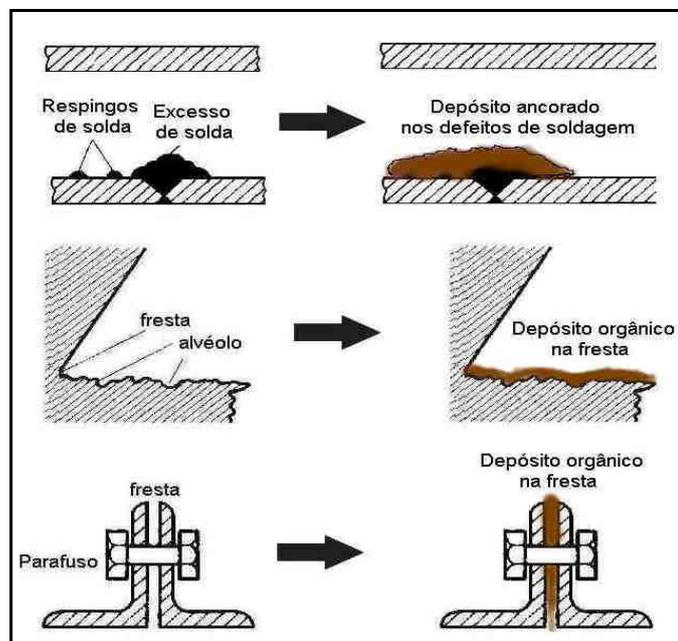


Figura 5 – Elementos construtivos com a ancoragem de depósitos.
Fonte: PLUDEK, 1977, modificado

As operações de limpeza sejam com vapor seco ou saturado, associado ou não aos detergentes e esterilizantes, são utilizadas para remover os depósitos aderentes às superfícies metálicas e desta forma propiciar condições de uso adequadas à industrialização de alimentos lácteos.

A literatura consultada pouco relata sobre problemas de corrosão por considerar que o uso de aço inoxidável nos equipamentos industriais, praticamente, elimina o processo de corrosão o que não é verdade.

Segundo Teles (2000) os aços inoxidáveis são ligas ferrosas, com baixo teor de carbono contendo de 12 a 26 % de cromo e até 22% de níquel além de outros metais para conferir propriedades específicas. Segundo a ASTM (American Society for Testing and Materials) existem mais de 80 tipos diferentes com composições químicas variadas.

Ainda, segundo Telles (2000) os aços inoxidáveis por terem uma camada passivada de óxido de cromo, a sua resistência à corrosão é excelente em meios oxidantes. Esses aços são inertes em relação à água doce, atmosferas em geral, vapor d'água, processos de fabricação de produtos lácteos, etc.

Os aços inoxidáveis apresentam um comportamento diferente dos aços carbono, pois na presença de oxidantes ou de oxigênio ocorre uma fina camada protetora sobre a superfície denominada de passivação, constituída de óxidos de cromo hidratados de natureza contínua, aderente, não-porosa e insolúvel. Para que ocorra a passivação é imprescindível a presença de um oxidante no meio. As condições aeradas são favoráveis a formação da película passivadora enquanto as condições desaeradas são indesejáveis.

A presença de cloretos (Cl^-), brometos (Br^-) e fluoretos (F^-) podem ocasionar danos à película e daí a ocorrência de pites (corrosão puntiforme). Segundo Gentil (2011), a perda ou pequenas dissoluções da camada passivante de óxido de cromo pode acarretar na formação de pites ou alvéolos e estão sujeitos à corrosão fraturante quando a temperatura alcançar valores superiores a 60°C .

Ainda, de acordo com Gentil (2011) a corrosão dos aços inoxidáveis pode ocorrer sob depósitos (nos casos referidos da Figura 5), com auxílio das bactérias redutoras e em meios contendo cloretos. Além disso, os equipamentos sujeitos aos esforços mecânicos (tração, compressão) podem propiciar corrosão do tipo intergranular e transgranular conforme mostram as metalografias apresentadas, respectivamente, na Figura 6.

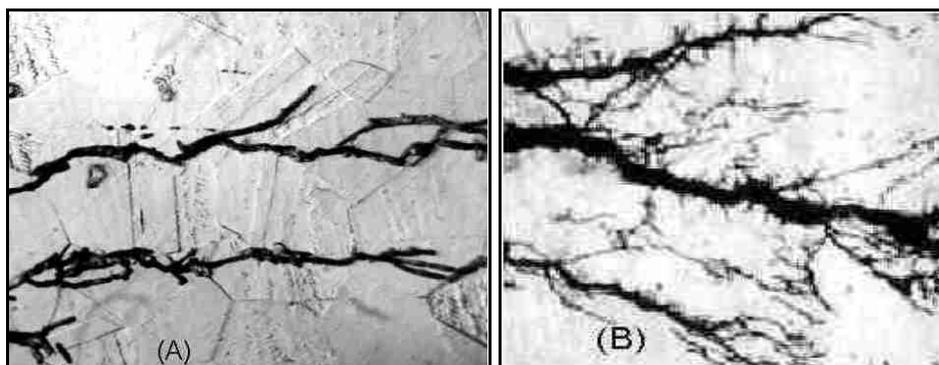


Figura 6 – Corrosão intergranular (A) e transgranular (B)

Outro processo que merece destaque é o caso corrosão-erosão aplicado ao aço inoxidável quando a perda da camada passivante pela erosão propiciada pela velocidade do rotor da bomba que acaba redundando em corrosão localizada intensa como mostra o mecanismo da Figura 7 e o aspecto da corrosão-erosão do rotor de aço inoxidável AISI 304 (Figura 8) que operava em indústria alimentícia.

Com base nos fatos expostos é possível supor a corrosão localizada de um equipamento confeccionado em aço inoxidável associando os possíveis defeitos, as incrustações, as limpezas realizadas com detergentes e soluções desinfetantes oxidantes (hipoclorito de sódio- NaClO) e a possibilidade de cloreto na destruição da camada passivada

no aço inoxidável. Portanto, a corrosão do aço inoxidável pode fornecer como contaminante os seguintes íons: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} e Cr^{3+} .



Figura 7 – Mecanismo de corrosão-erosão de aço inoxidável.



Figura 8 – Corrosão-erosão de rotor de aço inoxidável.

A presença de íons Cd^{2+} pode ser oriunda do desgaste ou corrosão por frestas de parafusos e arruelas confeccionadas em aço com revestimento de cádmio. A Figura 9, a seguir, mostra dois parafusos corroídos em comparação com parafuso que não sofreu um processo de corrosão.



Figura 9 – Parafuso cadmiado corroído

Diante dos fatos, pode-se afirmar que é possível a ocorrência da deterioração dos materiais e equipamentos de um processamento industrial e a industrialização do leite não está imune a corrosão e conseqüentemente a contaminação por metais tóxicos oriundos deste processo.

5. ANÁLISE QUÍMICA DE LEITE EM PÓ

Primeiramente, é importante mostrar que o presente trabalho se limitou a determinar contaminações do leite em pó por níquel, chumbo e cádmio, embora possam existir outras contaminações provenientes de materiais metálicos ou não-metálicos, além disso, formalizar com segurança os níveis de detecção e validação preconizadas pelos órgãos de saúde pública.

A Comissão do Codex Alimentarius (CAC) foi criada em 1962 por decisão Food and Agricultural Organization (FAO,2008) e da OMS (Organização Mundial da Saúde). O Codex Alimentarius é uma coleção de códigos de práticas e padrões para alimentos, que visam a proteger a saúde do consumidor e garantir práticas justas no comércio de alimentos, além de orientação e estímulo ao estabelecimento de definições e exigências para alimentos visando a

promover sua harmonização e a facilitar o comércio internacional. As atividades do Comitê Codex Alimentarius do Brasil (CCAB) são coordenadas pelo INMETRO.

A seguir, a Tabela 2 apresenta os limites máximos de tolerância para presença de alguns metais em leite, de acordo com a legislação brasileira, com destaque para os elementos em estudo.

No Brasil, as legislações vigentes que estabelecem os limites máximos de tolerância para aditivos e contaminantes inorgânicos em alimentos são a Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) do Ministério da Saúde e o Decreto nº 55871 de 26 de março de 1965 (BRASIL, 1965, 1998).

A mencionada Portaria estabelece que, nos casos não contemplados por ela, devem permanecer válidos os limites já estabelecidos na legislação nacional e fixa os limites de chumbo em leite fluído pronto para consumo em 0,05 mg/kg mas segundo o Codex o limite é de 0,02 mg/kg. Para o cádmio, o LMT (limite máximo de tolerância), segundo o Decreto Lei 55871 de 1965, é de 1 mg/kg e segundo o Codex é de 0,1 mg/kg.

Tabela 2 - Limites máximos de tolerância (LMT) para presença de alguns metais em leite, de acordo com a legislação brasileira, com destaque para os elementos em estudo.

Metal	LMT (mg/L)	Legislação
Antimônio (Sb)	2,00	Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965
Arsênio (As)	0,1	Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998
Cádmio (Cd)	1,00	Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965
Chumbo (Pb)	0,05	Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998
Cobre (Cu)	30	Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965
Cromo (Cr)	0,10	Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965
Estanho (Sn)	250	Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965
Mercúrio (Hg)	0,01	Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965
Níquel (Ni)	5,00	Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965
Selênio (Se)	0,05	Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965
Zinco (Zn)	50	Decreto nº 55.871, de 26 de março de 1965

Fonte: SANTOS, 2009, modificada.

Quinze amostras de leite em pó integral, desnatado, fortificado ou não com vitaminas (A, C e D) e minerais (Fe e Ca) de diferentes marcas e lotes, constantes foram adquiridas em supermercados na cidade de Niterói (RJ). Todas as amostras foram calcinadas e digeridas em ácido nítrico bidestilado. Após dissolução e diluição, as amostras foram levadas para leitura em espectrofotômetro de absorção atômica com fonte eletrotérmica apresentado na Figura 10.



Figura 10 – Equipamento de espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

Os parâmetros operacionais utilizados na aferição do equipamento são apresentados, a seguir, na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros operacionais do espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu AA-6300 operando no modo forno de grafite.

Parâmetros do Aparelho	Dados		
	Cd	Pb	Ni
Comprimento de onda (nm)	228,8	283,3	232,0
Corrente da lâmpada (mA)	8	10	12
Largura da fenda (nm)	0,5	0,5	0,2
Modo de lâmpada	BGC-D2	BGC-D2	BGC-D2
Tubo de grafite	Alta densidade	Alta densidade	Pirolítico

A determinação de chumbo e cádmio em amostras de leite deve ser realizada criteriosamente. Durante o processo de validação da metodologia, pode-se identificar e corrigir as perdas por volatilização destes metais durante a abertura da amostra assim como alguma interferência de matriz que afetará o sinal analítico final.

A Tabela 4 apresenta os limites de detecção e quantificação determinados para as condições de análise, assim como a Tabela 5 apresenta a validação da metodologia, realizada através de testes de recuperação dos metais usados como padrão.

Tabela 4 – Limite de detecção e de quantificação para chumbo, cádmio e níquel.

Elemento	LD ($\mu\text{g/L}$)	LQ ($\mu\text{g/L}$)
Pb	0,81	2,71
Cd	0,02	0,07
Ni	0,85	2,83

LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação

Tabela 5 – Recuperação dos padrões de chumbo, cádmio e níquel adicionados à amostra de leite pó.

Temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$)	Recuperação (%)		
	Pb	Cd	Ni
450	95,9 \pm 6,2	91,5 \pm 12,7	95,8 \pm 4,8

6. RESULTADOS DAS AMOSTRAS DE LEITE EM PÓ

Nesta avaliação foram utilizadas 15 amostras de leite em pó integral, desnatado, fortificado ou não com vitaminas (A, C e D) e minerais (Fe e Ca) de diferentes marcas comercializadas e lotes conhecidos adquiridos nos supermercados de Niterói, RJ..

Os valores encontrados para chumbo, níquel e cádmio para todas as 15 amostras de leite analisadas foram inferiores ao limite de detecção da metodologia empregada: Cd < 0,02 $\mu\text{g/L}$, Pb < 0,81 $\mu\text{g/L}$ e Ni < 0,85 $\mu\text{g/L}$, indicando que no processo produtivo do leite em pó não ocorreu nenhum tipo de contaminação significativa destes metais.

7. CONCLUSÕES

O processo produtivo do leite em pó está sujeito a vários tipos de contaminação, seja originada antes do processo de industrialização, por substâncias xenobióticas, seja durante o processo industrial de transformação do leite fluido em leite em pó. Plantas industriais podem teoricamente ser fontes potenciais de liberação de metais tóxicos, através de reações de

oxidação que disponibilizariam estes metais para o meio no qual o alimento se encontra. Apesar da maioria das plantas industriais utilizarem recipientes em aço inox, mais resistentes a processos oxidativos, podem também possuir parafusos revestidos com zinco ou cádmio, conexões, gaxetas e isolamentos confeccionados em materiais com potencialidades tóxicas. Além disto, podem ocorrer contaminações causadas durante manutenções rotineiras e procedimentos de limpeza e desinfecção de equipamentos e tubulações. Deste modo, desenvolver metodologias analíticas para uma rápida identificação de contaminações de metais tóxicos durante o processo produtivo é fundamental para assegurar a qualidade do produto e a saúde da população.

A metodologia empregada mostrou-se adequada para determinar os metais níquel, chumbo e cádmio em leite em pó, indicando que nas amostras analisadas, estes metais encontram-se em níveis, no mínimo, dez vezes menores do que o limite estabelecido pela legislação brasileira.

8. REFERÊNCIAS

BANSAL, B. & CHEN, X. D. A. Critical Review of Milk Fouling in Heat Exchangers, Institute of Food Technologists, Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety, 27, vol. 5, 2006.

BANSAL, B.; CHEN, X. D.; LIN, S.X.Q. Skim milk fouling ohmic heating, ECI Symposium Series, Volume RP2, Proceedings of 6th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning, Kloster Irsee, 5 a 10 junho, Germany, 2005.

BARNES, L. M.; LO,M.F.; ADAMS, M.R.; CHAMBERLAIN, A.H. L. Effect of Milk Proteins on Adhesion of Bacteria to Stainless Steel Surfaces. Applied and Environmental Microbiology. Oct. 1999, Vol. 65, No. 10, 1999, p. 4543–4548.

BRASIL, 1965. Decreto nº 55871, de 26 de março de 1965. Modifica o Decreto nº 50040, de 24 de Janeiro de 1961, referente a normas reguladoras do emprego de aditivos para alimento, alterado pelo Decreto nº 691 de 13 de Abril de 1962. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 09 abr. 1965.

BRASIL, 1998, Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o regulamento técnico: “Princípios gerais para o estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos e seus anexos: “limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos”. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 set. 1998. Seção 1, parte 1.

CORREIO DA MANHÃ, Leite em pó da Nestlé tem falta de cálcio e fósforo, Portugal, 18/12/2006, www.cmjournal.xl.pt, acessado em 13 de junho de 2011.

DAUFIN, G.; LABBÉ, J. P.; QUEMERAIS, A.; BRULÉ, G.; MICHEL, F.; ROIGNANT, M.; PRIOL, M. Fouling of a heat exchange surface by whey, milk and model fluids. An analytical study, France, *Le Lait*, 67 (3), 1987, p.339-364.

EL PAÍS, Los casos de salmonelosis por leche en polvo ya son 12, Valencia, 18/03/2011, <http://www.elpais.com/global/>, acessado em 16 de junho de 2011.

EL PAÍS, Una farmacéutica deberá pagar 309.000 euros por una leche que causó la muerte de un bebé. La neonata falleció tras consumir leche en polvo contaminada por una bacteria, 14/10/2010, <http://www.elpais.com/global/>, acessado em 16 de junho de 2011.

EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de gado de leite. Produção de Leite, Vacas ordenhadas e Produtividade Animal no Brasil, 1980-2008, <http://www.cnpql.embrapa.br>>. Acessado em 16 de junho de 2011.

ESTADÃO, EUA: empresa encontra besouro em leite em pó e produto será recolhido. Cinco milhões de latas serão recolhidas em todo o país e produção foi paralisada, 23/09/2010, <http://www.estadao.com.br/noticias/>, 16 de junho de 2011

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. FAOSTAT database, 2008, <http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx> ; Acesso em: 06 de junho de 2011.

FOLHA DE SÃO PAULO, Leite em pó contaminado causa pedras nos rins de 432 bebês chineses, 13/009/2008, <http://www1.folha.uol.com.br/folha/mundo>, acessado em 16 de junho de 2011.

GENTIL, V. Corrosão, Rio de Janeiro, LTC editora, 2011.

GONÇALEZ, E., PINTO, M. M., MANGINELLI, S., FELICIO, J. D., Intoxicações de vacas leiteiras por farelo de algodão naturalmente contaminado com aflatoxinas, *Ciência Rural*, vol.34, no.1, Santa Maria, Jan./Feb., 2004

GUIMARÃES, M. A.; SANTANA, T. A.; SILVA, E. V.; ZENZEN, I. L.; LOUREIRO, M. E., Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas, *Revista Trópica - Ciências Agrárias e Biológicas*, v. 2, p. 58-68, 2008.

LICATA, P.; TROMBETTA, D.; CRISTANI, M.; GIOFRÈ, F.; MARTINO, D.; CALÒ, M.; NACCARI, F. Levels of “toxic” and “essential” metal in samples of bovine Milk from various dairy farms in Calabria, Italy. *Environment International*, New York, v. 30, p. 1-6, 2004.

MITTELMAN, M. W. Structure and functional characteristics of bacterial biofilms in fluid processing operations. *Journal of Dairy Science*, Vol. 81, No. 10, 1998.

OGLOBO, DPDC comunica Procons para retirada do mercado de leite em pó adulterado 19/05/2008, <http://oglobo.globo.com/economia>, acessado em 13 de junho de 2011.

PARANA ON LINE; ANVISA tira leite em pó do mercado, O Estado do Paraná, 30/12/2004, <http://www.parana-online.com.br/>, acessado em 13 de junho de 2011.

PLUDEK, V. R. Design and corrosion control, New York: John Wiley & Sons, 1977.

RADIOLATINA, Lotes de leite em pó da Milupa são retirados do mercado, 17/03/2011, <http://www.radiolatina.lu/index>, acessado em 10 de junho de 2011.

SANTOS, L. G. C. Confiabilidade metrológica da determinação de elementos tóxicos e essenciais em leite bovino de raças exploradas no Brasil. 2009. 124 p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

TAMIME, A. Y. Milk processing and quality management, Malden, MA: John Wiley & Sons, 2009.

TELLES, P. C. S. Materiais para equipamentos de processo, Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

WHO. World Health Organization. Safety evaluation of certain food additives and contaminants. Sixty-first meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). Geneva, 2004. 563 p. <http://www.whqlibdoc.who.int/publications/2004/924166052X.pdf>, acessado em 21/06/2011.

WONG, E. China: Inquiry on Tainted Milk Powder, *The New York Times*, 14/01/2011, <http://www.nytimes.com>, acessado em 21/06/2011.