



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



**TESE DE DOUTORADO**

**MANOEL PINHEIRO CHAGAS**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS MIGRADOS PARA O  
ALIMENTO PREPARADO EM PANEAS DE BARRO  
EMPREGANDO TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS  
ATÔMICAS**

Salvador, BA

2015

**MANOEL PINHEIRO CHAGAS**

**DETERMINAÇÃO DE METAIS MIGRADOS PARA O  
ALIMENTO PREPARADO EM PANEAS DE BARRO  
EMPREGANDO TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS  
ATÔMICAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal de Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes  
Teixeira

Co-orientador: Prof. Dr. Alaílson Dantas Falcão

Salvador, BA

2015


# FOLHA DE APROVAÇÃO

## TERMO DE APROVAÇÃO

### MANOEL PINHEIRO CHAGAS

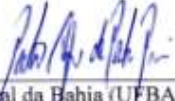
"Determinação de metais migrados para o alimento preparado em panelas de barro empregando técnicas espectrométricas atômicas"

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Alailson Falcão Dantas   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Wilson Araújo Lopes   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Mariangela Vieira Lopes Silva   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Anibal de Freitas Santos Junior   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade do Estado da Bahia

Salvador, 27 de novembro de 2015.

## FICHA CATALOGRÁFICA

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Chagas, Manoel Pinheiro.

Determinação de metais migrados para o alimento preparado em panelas de barro empregando técnicas espectrométricas atômicas. / Manoel Pinheiro Chagas. – 2015.

93 f : il.

Inclui apêndices

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira.

Coorientador: Prof. Alaílson Dantas Falcão

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2016.

1. Alimentos. 2. Alimentos - Contaminação. 3. Panelas de barro. 4. Metais. 5. Chumbo. I. Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Falcão, Alaílson Dantas. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. IV. Título.

CDD – 363.192

CDU – 543.42:543.62

Às minhas famílias:

A minha família de origem, começando com o meu pai (*in memoriam*), que me ensinou que “tamanho não é documento”; à minha mãe, senhora quase centenária, hoje ainda atenta e muito ciente do mundo que a cerca. Pessoas que me ensinaram, com métodos convencionais, a ver o mundo e as pessoas com respeito, atenção e dedicação. Aos irmãos e sobrinhos, primos, cunhados e agregados diversos.

À família que eu constituí, com a companheira Silvane. Esta deu forma, sequência de ideias, imprimindo um aspecto didático à monografia; meus dois filhos André Luis e Luis Felipe, ambos iniciando voos próprios para suas vidas de independência. Estes me ajudaram muito nas questões de formatação e utilização de programas e, às vezes, melhorando o desempenho do meu computador, já que são muito mais DIGITAIS que eu.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Leonardo Teixeira, que me confiou essa empreitada, ajudando a esculpir uma forma para essa joia, a mais valiosa da minha vida. Atenção, pontualidade e rigor nas correções e sugestões foram muito marcantes nessa orientação.

Ao Prof. Alaílson Falcão, que me ajudou a aprimorar, lapidar e trazer essa ideia para a realidade do instituto de química da UFBA.

À Profa. e amiga Mariângela Lopes Silva por ajudar a garimpar a ideia desse trabalho. Pessoa que me ajudou e me influenciou muito, desde o mestrado, desde sempre.

Ao Prof. Amauri Menegário, e sua simpática equipe, da Unesp, Rio Claro, São Paulo, pela acolhida e pelas elucubrações que, com certeza, formaram a base para, quem sabe, um futuro trabalho de parceria.

Ao grupo IDEIA, que consegue produzir num espaço físico tão pequeno, mas tão acolhedor e cooperativo. Aldo (que é Edvaldo), um “paizão” no laboratório; Creuza, ambos transbordando em bom humor. Jorginho, o homem do tamanho de uma gota. Nai e as constantes defesas para as “calúnias” sobre sua cidade, Jequié. Vic, que poderia se chamar Bahia e que me segue desde o laboratório SONOFIA. Morgana, colega farmacêutica, agora “geneticamente duplicada”. Rafael Coelho, também farmacêutico, quando ainda estudante de IC, começou os trabalhos no F AAS, juntamente com Alex. Sem eles, iniciar esse trabalho seria mais difícil. Quelle Alves, “a mineirinha”, que foi esquecida na versão anterior dessa tese. Paloma, Sara, Tainara, Taiana, Érica, Elaine, Elenice,

Odara, Laís e Camila, colegas que, apesar do pouco convívio, pudemos dar muitas risadas com as gozações do momento. Sucesso a todos.

À Profa. Maria das Graças Korn, por suas importantíssimas contribuições.

À Isa Barbosa, figura simpática, paciente e tão solícita, no tratamento dos dados gerados pelos espectrômetros.

A Alex. Foi com ele que tudo começou: juntamente com Rafael, apresentou os números do chumbo, em concentrações espantosas para os olhos incrédulos de qualquer pessoa conhecedora do assunto.

A curiosidade e a persistência são os  
grandes motores do aprendizado

(O autor).



## RESUMO

O preparo de alimentos em utensílios de diversos materiais pode ser uma forma importante de aportar metais para o organismo. O principal objetivo deste estudo foi determinar metais e avaliar a migração dos mesmos em alimentos preparados em panelas de barro. Cu, Fe, Ni, Zn, Mn, Ca, Pb e Cd foram determinados em panelas de barro produzidas em diferentes regiões do Brasil, utilizando o método ASTM C738. Ácidos orgânicos (acético, láctico e cítrico) foram utilizados para a avaliação da lixiviação dos metais em panelas de barro, submetidas a diferentes temperaturas, utilizando espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). A migração de chumbo (Pb) em moqueca de peixe, preparada em panelas de barro produzidas na comunidade de Maragogipinho, Bahia, foi determinada por ICP OES ou por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Panelas de barro produzidas em algumas cidades liberaram Fe e Mn em concentrações relevantes (25,05 e 3,66 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente) quando comparado aos valores de ingestão diária recomendada (IDR) para cada elemento químico. Panelas de barro produzidas na comunidade de Maragogipinho, quando impermeabilizadas com produto à base de Pb (“vidrado”), apresentaram níveis de Pb superiores aos regulamentados pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), variando de 5878 a 30326 mg L<sup>-1</sup>. Amostras da moqueca preparadas em panelas de barro com vidrado, adicionadas ou não de azeite de dendê e leite de coco, foram retiradas em diferentes tempos (logo após o cozimento, 6 e 24h após o cozimento), foram digeridas em forno micro-ondas e o Pb foi determinado. Houve aumento do Pb migrado para o alimento preparado com azeite de dendê e leite de coco (de 6,56 para 25,0 mg kg<sup>-1</sup>), quando comparado à moqueca sem esses ingredientes (de 4,67 para 10,9 mg kg<sup>-1</sup>). As concentrações de Pb foram mais altas nas amostras com maior tempo de armazenamento do alimento na mesma panela que foi feito o cozimento da moqueca. A presença de Pb em panelas de barro com vidrado, produzidas na cidade de Maragogipinho, representa um risco elevado de intoxicação para o homem e aponta para um grave fator de exposição os produtores das panelas (exposição ocupacional), para consumidores e habitantes do local de produção, além de ser um importante problema socioeconômico.

**Palavras-chave:** panelas de barro, metais, chumbo, vidrado, alimentos.

## ABSTRACT

The food preparation in utensils of various materials can be an important way of providing metals for the body. The aim of this study was to determine metals and evaluate the leaching and migration of metals in foods prepared in clay pots. Cu, Fe, Ni, Zn, Mn, Ca, Pb and Cd metals were studied in clay pots produced in different regions of Brazil, using the ASTM C738 method. Organic acids (acetic, lactic and citric) were used to assess the leaching of these metals in clay pots, under different temperatures, using atomic absorption spectrometry with flame (F AAS) and optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP OES). Lead (Pb) migration in “moqueca”, prepared in clay pots, produced in Maragogipinho community, Bahia, was determined by ICP OES and mass spectrometry, with inductively coupled plasma (ICP-MS). In clay pots of some cities, only Fe and Mn presented relevant concentrations (25.05 e 3.66 mg L<sup>-1</sup>, respectively) compared to their respective IDR (Recommended Daily Intake). Clay pots produced in Maragogipinho when coated with Pb-based product (“frit”), presented Pb levels above the levels regulated by ANVISA (National Health Surveillance Agency), ranging from 5878 to 30326 mg L<sup>-1</sup>. Samples of “moqueca” prepared in clay pots coated with “frit”, added or not with palm oil and coconut milk, were taken at different times (immediately after preparation, 6 and 24 hours after preparation). The samples were digested in a microwave oven and Pb was determined using ICP OES. There was an increase of leached Pb in food prepared with palm oil and coconut milk (from 6.56 to 25.0 mg kg<sup>-1</sup>), compared to the “moqueca” without these ingredients (4.67 to 10.9 mg kg<sup>-1</sup>). The Pb concentrations were higher in samples with higher food storage time in clay pots. The presence of lead in clay pots coated with “frit”, produced Maragogipinho community is a high risk of poisoning for humans and points to a serious factor producers of pots (occupational exposure), exposure to consumers and inhabitants of the production site as well as being a major socioeconomic problem.

Keywords: clay pots, metal, lead, “frit”, food.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Panelas de barro do Espírito Santo (pretas) produzidas sem uso do torno. As panelas menores são produzidas na Bahia, com ajuda do torno.....	15
Figura 2 - Mapa do recôncavo baiano, com destaque (círculo laranja) para o município de Aratuípe .....	16
Figura 3 - Oleiro elaborando um utensílio de barro, usando um torno acionado com o pé.....	17
Figura 4 - Forno rudimentar utilizado para queimar panelas de barro em Maragogipinho, BA.....	17
Figura 5 - (a) Mistura da argila com óxido de chumbo; (b) panela impermeabilizada com chumbo, mostrando aspecto vítreo (vidrado) e panela sem impermeabilização.....	18
Figura 6 - (a) Moqueca de camarão, feijão (panela tampada), pirão, arroz e molho de pimenta, servidos em panelas de barro em um restaurante de Maragogipinho, BA; (b) “Paella” servida em panelas de barro em um restaurante de Vilas do Atlântico, Lauro de Freitas, BA .....	20
Figura 7 - Panelas de barro produzidas na comunidade de Maragogipinho, contendo solução de ácido acético .....	35
Figura 8 - Etapas do procedimento para avaliar a migração de Pb e Cd de panelas de barro .....	36
Figura 9 - Panelas de barro tipo cumbuca, usadas para armazenamento da moqueca, após preparo em béquero .....	39
Figura 10 - Materiais e utensílios utilizados no preparo da moqueca de peixe	39
Figura 11 - Filé de merluza “ <i>in natura</i> ” triturado em recipiente de vidro, com pistilo de madeira .....	40
Figura 12 - Filé de merluza pré-temperado .....	41
Figura 13 - a) Filé de peixe triturado em liquidificador doméstico; b) Filé de peixe triturado e adição dos outros ingredientes (temperos).....	42
Figura 14 – Panelas com vidrado (P1 e P2) utilizadas no preparo da moqueca de peixe.....	43

Figura 15 - Esquema de coleta e codificação das amostras do filé de peixe antes da digestão .....	43
Figura 16 - (a) Painéis de barro antes do uso; (b) painéis de barro depois do preparo da moqueca de peixe, mostrando o “vidrado” sem brilho. ....	44
Figura 17 – Esquema completo de codificação e identificação das amostras de moqueca de peixe antes e após o processo da digestão.....	47
Figura 18 - Espaço de exposição e vendas de produtos cerâmicos em uma olaria de Maragogipinho.....	53
Figura 19 - Estruturas químicas dos ácidos acético, láctico e cítrico .....	57
Figura 20 - Esquema mostrando a desnaturação da proteína com formação dos grupos tiólicos e a ligação com o chumbo.....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis de efeitos empiricamente derivados da ingestão de chumbo	10
Tabela 2 - Avaliação da lixiviação e determinação de Pb ( $\text{mg L}^{-1}$ ), em solução de ácido acético, utilizando óxido de chumbo em diferentes fórmulas de vidro.	21
Tabela 3 – Determinação do teor de Pb em soluções ácidas e em alimentos preparados em utensílios cerâmicos diversos.	25
Tabela 4 - Condições operacionais de medidas do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	30
Tabela 5 - Condições operacionais de medidas do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	31
Tabela 6 – Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e comprimento ( $\lambda$ ) de onda, para a determinação dos metais por F AAS e por ICP OES	37
Tabela 7 – Programa de aquecimento (rampa de aquecimento) do forno micro-ondas <sup>(1)</sup>	45
Tabela 8 – Concentração de Pb migrado de panelas de barro com vidro produzidas em Maragogipinho (n=3).	49
Tabela 9 - Determinação de metais ( $\text{mg L}^{-1}$ )a por F AAS, lixiviados de panelas de barro, produzidas em diferentes localidades	51
Tabela 10 – Determinação de cálcio e ferro ( $\text{mg L}^{-1}$ ) lixiviados de panelas de barro produzidas em diferentes localidades	53
Tabela 11– Determinação de Pb lixiviado de panelas de barro com vidro, produzidas em Maragogipinho, utilizando, como agente lixiviante, ácido acético (4% v v-1) sob aquecimento	55
Tabela 12 – Determinação de Pb migrado de panelas de barro com vidro produzidas em Maragogipinho utilizando como agentes lixiviantes os ácidos láctico e cítrico ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ )	56
Tabela 13 - Determinação de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) migrado em amostras de moqueca de peixe, preparadas em panelas de barro, com vidro, produzidas em Maragogipinho.	58
Tabela 14 - Concentração de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) lixiviada do béquer B1	61
Tabela 15 - Comparativo entre a concentração de Pb declarada no material de referência certificado (CRM) DOLT-4® e a concentração encontrada	62
Tabela 16 - Determinação de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) lixiviado de cumbrucas que receberam amostras de moqueca preparadas em recipientes de vidro	62

## LISTA DE ABREVIATURAS

**ALA D:** Ácido Delta Aminolevulínico (do inglês,  $\delta$ -aminolevulínic acid)

**ANVISA:** Agência Nacional de Vigilância Sanitária

**ASTM:** Sociedade Americana para Teste e Materiais (do inglês, American Society for Testing and Materials)

**ATP:** Trifosfato de adenosina (do inglês, Adenosine triphosphat)

**ADP:** Difosfato de adenosina (do inglês, Adenosine diphosphat)

**CDC:** Central de Controle de Doenças (do inglês, Center for Disease Control)

**F AAS:** Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (do inglês, Flame Atomic Absorption Spectrometry)

**FDA:** Órgão americano de controle de Drogas e Alimentos (do inglês, Food and Drug Administration)

**FRX** – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

**GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)

**ICP OES:** Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

**ICP-MS:** Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

**IDR:** Ingestão Diária Recomendada

**ISO:** Organização Internacional de Padronização (do inglês, International Standardization Organization)

**LD:** Limite de detecção

**LOAEL:** Menor nível onde se observa efeito adverso. Menor dose administrada, num estudo de toxicidade, na qual se observa um efeito adverso (do inglês, lowest observed adverse effect level)

**LQ:** Limite de quantificação

**MRC:** Material de Referência Certificado

**NOAEL:** Nível onde não se observa efeito adverso. Maior dose administrada, num estudo de toxicidade, na qual não se observa nenhum efeito adverso (do inglês, No observed adverse effect level)

**OMS:** Organização Mundial da Saúde

**P 450:** Sistema de enzimas oxidativas do fígado

**PTFE:** Politetrafluoretileno

**RDC:** Resolução de Diretoria Colegiada (ANVISA)

## SUMÁRIO

<b>FOLHA DE APROVAÇÃO</b> .....	<b>i</b>
<b>FICHA CATALOGRÁFICA</b> .....	<b>ii</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>iv</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>vii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>xi</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>xii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2 IMPORTÂNCIA DOS METAIS NO CONTEXTO DA ALIMENTAÇÃO E NA FISIOLOGIA HUMANA</b> .....	<b>3</b>
2.1 ELEMENTOS QUÍMICOS ESSENCIAIS .....	4
2.2 ELEMENTOS QUÍMICOS TÓXICOS.....	6
<b>2.2.1 Cádmio</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2.2 Chumbo</b> .....	<b>8</b>
<i>2.2.2.1 Desenho cultural e Antropológico da Exposição ao Chumbo</i> .....	<i>11</i>
<b>3 TIPOS DE PANEAS E A MIGRAÇÃO DE METAIS</b> .....	<b>13</b>
3.1 PANELA DE BARRO .....	13
<b>3.1.1 A Panela de Barro e a Cultura Baiana</b> .....	<b>18</b>
<b>3.1.2 Migração de Chumbo e Outros Metais de Panelas de Barro</b> ..	<b>20</b>
<b>4 OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
4.1 GERAL.....	27
4.2 ESPECÍFICOS.....	27
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>28</b>
5.1 REAGENTES E SOLUÇÕES .....	28
5.2 EQUIPAMENTOS.....	29
5.3 CÁLCULO DO LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E DO LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ).....	31
5.4 EXATIDÃO.....	32
5.5 AQUISIÇÃO DAS PANEAS .....	32



5.6 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO DE METAIS DE PANELA DE BARRO, UTILIZANDO O MÉTODO ASTM C738.....	34
5.7 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO DE METAIS DE PANELA DE BARRO, UTILIZANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	37
5.8 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E CADMIO EM ALIMENTO PREPARADO EM PANELA DE BARRO.....	38
<b>5.8.1 Etapas de preparo e codificação das amostras de moqueca de peixe.....</b>	<b>41</b>
<b>5.8.2 Digestão das amostras de moqueca de peixe.....</b>	<b>44</b>
<b>5.8.3 Codificação e identificação das amostras de moqueca de peixe após digestão.....</b>	<b>45</b>
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>48</b>
6.1 ESTUDO DO TEOR DE CHUMBO EM PANELAS DE BARRO ORIUNDAS DE MARAGOGIPINHO.....	48
6.2 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E CADMIO, EM PANELAS DE BARRO PRODUZIDAS EM MARAGOGIPINHO PELO MÉTODO ASTM C738.....	48
6.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM PANELAS DE BARRO PRODUZIDAS EM DIFERENTES LOCALIDADES.....	50
6.4 MIGRAÇÃO DE METAIS DE PANELA DE BARRO, PRODUZIDAS EM MARAGOGIPINHO, UTILIZANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS.....	55
6.5 MIGRAÇÃO DE CHUMBO EM ALIMENTO (MOQUECA DE FILÉ DE PEIXE).....	58
<b>6.5.1 Determinação de chumbo, por ICP OES, em moqueca de peixe preparada em panelas de barro.....</b>	<b>58</b>
<b>6.5.2 Determinação de chumbo, utilizando ICP-MS.....</b>	<b>61</b>
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>64</b>
<b>8 PERSPECTIVAS.....</b>	<b>66</b>
<b>9 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>68</b>
<b>10 APÊNDICES.....</b>	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Preparar alimentos sem o uso de utensílios de cozinha é tarefa difícil porque o utensílio adéqua o alimento às suas diversas formas de preparo. No contexto deste trabalho, preparar o alimento é entendido como assar, fritar, cozinhar, torrar ou deixar o alimento no utensílio por um determinado tempo, para que haja a impregnação de temperos e outros ingredientes quaisquer, para transformação do alimento. Alimentar-se é uma necessidade fisiológica e, às vezes, um ato cultural, com o intuito de integração e caracterização de indivíduos de uma mesma comunidade. Não existiria a gastronomia nem o ato de cozinhar se não fosse o invento da panela. Desde épocas remotas, o homem utilizava diversos materiais para a confecção deste utensílio. São vários os materiais utilizados para a confecção de panelas: barro, pedra sabão, cerâmica, vidro, cobre, ferro, alumínio, aço inoxidável, ágata e alumínio com película antiaderente (Politetrafluoretileno - PTFE ou teflon). Um fenômeno comum, para quase todos os tipos de panelas, é a migração de metais, do utensílio para o alimento. A extensão da migração de metais, tanto essenciais quanto tóxicos, para os alimentos depende de fatores como temperatura, tempo de cozimento e armazenamento, meio de preparo do alimento, além do tipo de material utilizado na fabricação da panela (AGARWAL et al., 1997; QUINTAIS, 2005b). As panelas fabricadas com vidro, cerâmica e ágata liberam quantidades menos significativas de metais para o alimento. Em todas as regiões do Brasil, as panelas de barro são produzidas e muito utilizadas no preparo de alimentos (CALARESI, 2014). Essas panelas necessitam, antes do uso, passar por uma etapa de “impermeabilização” para evitar vazamentos. Essa impermeabilização pode ser feita, aquecendo óleo, até o ponto de fumaça (“cura”) e deixar esfriar em temperatura ambiente. A elaboração dessas peças de cerâmica em cidades como Maragogipinho, distrito de Aratuípe, no Recôncavo Sul da Bahia, é feita de forma artesanal e parte da produção das panelas sofre um processo de impermeabilização interna, com uma mistura de argila e óxido de chumbo, dando ao utensílio um aspecto vítreo (PINTO NETO, 2008). Neste processo de impermeabilização, o chumbo diminui o ponto de fusão dos esmaltes, aumenta as possibilidades de processamentos, dá brilho e suavidade à superfície, além de reparar defeitos de fabricação, como bolhas e

furos durante o processamento. Pode ser adicionado no vidrado ou diretamente na argila. Quando se adiciona o óxido de chumbo no vidrado, em proporção adequada, o chumbo é quimicamente combinado no vidrado e as quantidades lixiviadas pelas substâncias alimentares ou outros meios ácidos comuns são extremamente baixas. Entretanto, quando a formulação ou o aquecimento do forno não são adequados, altas concentrações desse metal podem ser liberadas das panelas para os alimentos (LEHMAN, 2002). O termo “vidrado” ou “frita” é dado para uma camada vítrea (esmalte), que é colocada em utensílios (de ferro, cerâmico ou alumínio) que entram em contato com alimento. Esse vidrado é composto de óxidos tais como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$  (AKERMAN, 2000; QUINTAES, 2005b).

Vários estudos relacionados ao consumo de alimentos preparados em panelas de barro, com níveis aumentados de chumbo no sangue (plumbemia), são encontrados na literatura (HERNANDEZ AVILA et al., 1991; ABOU-ARAB, 2001; LYNCH et al., 2008; VALLES-MEDINA et al., 2014). A determinação da lixiviação de metais essenciais e de metais tóxicos, em panelas de diversos materiais também tem sido documentada (QUINTAES et al., 2004; QUINTAES, 2005a; VERÍSSIMO; OLIVEIRA; GOMES, 2005, 2006). No Brasil, poucos estudos fazem referência à migração de metais em panelas de barro. Diante da possibilidade da migração de metais tóxicos para alimentos preparados nestes utensílios, o objetivo deste trabalho foi estudar a lixiviação e determinar, por técnicas espectrométricas, a migração de metais em alimentos preparados em panelas de barro, produzidas em diferentes regiões do Brasil.

## **2 IMPORTÂNCIA DOS METAIS NO CONTEXTO DA ALIMENTAÇÃO E NA FISIOLOGIA HUMANA**

De modo geral, os metais são classificados em metais essenciais, que são aqueles necessários para o metabolismo do organismo e em metais tóxicos que, quando incorporados ao organismo, provocam transtornos metabólicos, podendo levar à morte (OGA, 2003; VEGA; FLORENTINO, 2000).

Os metais essenciais são classificados, na fisiologia, como elementos químicos com funções fisiológicas essenciais, que atuam tanto na forma iônica, quanto fazendo parte da constituição química de compostos diversos, como enzimas, hormônios e proteínas (WAITZBERG, 2000). Sobre a essencialidade dos elementos químicos, Crosby (1977), escreveu que não existe um limite entre um metal ser essencial ou não ser essencial. Toda substância química é potencialmente tóxica, dependendo apenas da quantidade ingerida. Em alguns casos, selênio e flúor são essenciais para o homem em outros não; o cobre é essencial para as folhas, mas em algumas situações pode não ser importante, demonstrando que a faixa entre a essencialidade destes elementos e a toxicidade é muito pequena. Segundo este autor, em 1949, apenas cinco ou seis elementos eram definidos como essenciais. Atualmente, muitos elementos são tidos como essenciais para os humanos, no entanto, é possível que, em estudos futuros, dos diversos elementos conhecidos e que não têm ainda função metabólica conhecida, alguns sejam identificados como essenciais.

São considerados tóxicos aqueles metais que causam transtornos metabólicos diversos. Caso haja ingestão excessiva de íons Fe e Cu que, normalmente, fazem parte da síntese de metaloproteínas, pode haver deposição de óxidos de ferro nos neurônios, desencadeando a Doença de Parkinson. Além disso, esses íons são ativos nas rotas metabólicas do sistema redox, induzindo o estresse oxidativo e aumentando o processo inflamatório, o que pode promover doenças crônico-degenerativas. Esse aumento do processo inflamatório pode implicar no desenvolvimento de outras doenças, inclusive o câncer (MUDGAL et al., 2010).

Os metais são chamados de minerais, pois, no alimento, estão sempre associados a espécies químicas diversas, como óxidos, sulfatos, fosfatos e carbonatos, semelhante ao que acontece na crosta terrestre com os minérios. Quando absorvidos para o sangue, os metais estão presentes na forma de

eletrólitos, que são espécies dissociadas na água e que, por isso, têm condutividade elétrica maior que a condutividade da água (AGOSTINHO et al., 2004).

Os metais têm funções sinérgicas entre si, uma vez que, o excesso ou a deficiência de um interfere no metabolismo do outro (WAITZBERG, 2000). Dentre esses sinergismos, tem sido documentado que a absorção do ferro pode ser prejudicada pelo alto teor de cálcio no intestino (YBARRA; COSTA; FERREIRA, 2001).

## 2.1 ELEMENTOS QUÍMICOS ESSENCIAIS

São considerados elementos essenciais, para o homem, aqueles que não podem faltar na alimentação: Ca, Na, K, P e Mg (macrominerais que devem ser ingeridos em quantidades da ordem de grama); há os elementos traço, que devem ser ingeridos na quantidade de miligrama (mg), como Fe, Zn, Cu e Mn; além dos elementos ultra traço, que devem ser ingeridos em níveis de micrograma ( $\mu\text{g}$ ), sendo eles o V, Cr, Mo, Co, Ni, Si, As, Se e B (OGA, 2003).

Esses elementos essenciais devem ser ingeridos na alimentação dentro de uma quantidade diária satisfatória para exercer ação efetiva. Diante disso, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), através da Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) 269, de 2005, seguindo orientações da Organização Mundial da Saúde (OMS), define o que é ingestão diária recomendada (IDR) para proteínas, vitaminas e minerais, além de estabelecer as quantidades diárias de cada nutriente:

Ingestão Diária Recomendada (IDR) é a quantidade de proteína, vitaminas e minerais que deve ser consumida diariamente para atender às necessidades nutricionais da maior parte dos indivíduos e grupos de pessoas de uma população sadia (BRASIL, 2005).

Os elementos essenciais atuam na forma iônica ou como constituintes de material biológico em enzimas, hormônios e estruturas diversas dos tecidos orgânicos. Assim, esses elementos essenciais exercem funções bastante diversificadas.

O cálcio (IDR 1000 mg), de modo geral, atua no processo de coagulação sanguínea, excitabilidade neuromuscular e transmissão dos impulsos nervosos, contração muscular, mineralização óssea e da dentição, ativação enzimática e secreção hormonal. É ainda responsável pelo transporte de vitamina B<sub>12</sub> pelo trato gastrointestinal. O sódio é o principal íon no espaço extracelular, é essencial na transmissão do impulso nervoso e tem as funções de equilibrar o líquido extracelular, manter a pressão osmótica do sangue, distribuir homogeneamente a água orgânica e o volume sanguíneo, além de ser importante no equilíbrio ácido básico. Não há IDR para o Na. Considerando que a presença do íon Na<sup>+</sup> em excesso no sangue, é um dos principais fatores de aumento da pressão arterial e que o sódio é ingerido principalmente na forma de sal de cozinha (NaCl), a OMS sugere uma drástica redução no consumo de sal, com ingestão máxima de 5 g de NaCl, o que é correspondente a 2000mg de Na<sup>+</sup> por dia (WHO, 2006). O potássio é o principal íon intracelular e atua na síntese de proteínas e no metabolismo dos carboidratos, é essencial na transmissão do impulso nervoso, na contração muscular cardíaca, na tonicidade intracelular e na função renal (IDR não determinada). O fósforo (IDR 700 mg) funciona como cofator em muitos sistemas enzimáticos, componente do ATP<sup>1</sup>, que é um fosfato de alta energia, atua também como componente de sistema tampão fosfato, no equilíbrio ácido básico do plasma, importante na mineralização óssea, síntese do colágeno e equilíbrio do metabolismo do cálcio. O zinco (IDR 7 mg) funciona como componente de enzimas, estabilizador de polissomos na síntese proteica, auxilia na mobilização hepática da vitamina A, na replicação celular, função fagocitária e imunitária. O cobre (IDR 900 mg) atua, junto com o ferro, na produção de hemácias (eritropoiese) e é também componente de enzimas do grupo citocromoxidasas. O manganês (IDR 2,3 mg) é cofator das enzimas superóxido dismutase e piruvato carboxilase, é elemento essencial para o metabolismo do colesterol e reprodução e auxilia a síntese de protrombina (WAITZBERG, 2000; BRASIL, 2005; WHO, 2006).

---

<sup>1</sup> ATP – Molécula que fornece energia aos organismos, se transformando em ADP + P (MURRAY et al., 2006)

Finalmente, o ferro, também metal essencial, tem a função de formar o grupo heme que compõe a mioglobina, a hemoglobina (LORENZI, 2006) e muitas enzimas do sistema P450<sup>2</sup> do fígado, que agem na biotransformação de muitas substâncias (medicamentosas e tóxicas), tornando-as mais solúveis, para ajudar na excreção do agente tóxico. O grupo heme faz parte também de enzimas chamadas citocromos da cadeia respiratória, para transporte de elétrons na produção de ATP na mitocôndria (MURRAY et al., 2006). A falta do íon ferro no organismo leva à anemia ferropriva (IDR 14 mg).

## 2.2 ELEMENTOS QUÍMICOS TÓXICOS

São considerados elementos tóxicos aqueles que não pertencem ao grupo de elementos necessários ou benéficos e são capazes de causar efeitos indesejáveis ao metabolismo, mesmo em baixas concentrações (VEGA; FLORENTINO, 2000). Existem muitos elementos considerados tóxicos para os humanos. Alguns são metais e têm forte utilização industrial e, conseqüentemente, são mais estudados do ponto de vista toxicológico (TAVARES; CARVALHO, 1992).

Há metal que, mesmo sendo essencial como elemento traço, dependendo da espécie química, pode ser considerado um metal tóxico. É o caso do cromo, que, na forma de íon Cr<sup>3+</sup>, é um elemento essencial; já na forma Cr<sup>6+</sup>, é cancerígeno (BLAUROCK-BUSH, 2009).

Os metais tóxicos mais estudados são o mercúrio, o chumbo, o cádmio e, mais recentemente, o alumínio. Dentre estes metais, o chumbo e o cádmio são os metais que devem sempre ser estudados em materiais cerâmicos (BOUDENE, 1986 apud GONZÁLEZ-SOTO et al., 2000).

O chumbo tem sido reportado com mais frequência em contaminação de alimentos preparados em panelas de barro (SPILHOLTZ; KAPLAN, 1980; MOHAMED; CHIN; POK, 1995; MEJIA; CRAIGMILL, 1996; ABOU-ARAB, 2001; VALLES-MEDINA et al., 2014). Já em utensílios de porcelana, com e sem pigmentos para ornamentação, o cádmio, e outros metais também aparecem

---

<sup>2</sup>O sistema P-450 é o nome dado a um grupo de proteínas com características de pigmento (hemoproteínas), com perfil específico de absorção em 450 nanômetros (nm). Essas enzimas são produzidas em muitos tecidos, mas a produção predominante é no fígado (COSTA et al., 2004).

(SHEETS, 1999; GONZÁLEZ-SOTO et al., 2000; VALADEZ-VEGA et al., 2011; DEMONT et al., 2012).

### 2.2.1 Cádmio

O cádmio (Cd) é um elemento que tem comportamento químico semelhante ao zinco. É um metal divalente e está sempre complexado com outros elementos. Na crosta terrestre, é encontrado como impureza, nos depósitos de zinco e chumbo. Na indústria, é um elemento largamente utilizado como componente de telas de televisão, baterias, pigmentos, cosméticos, além de ser usado junto com o zinco, em soldas para tubos (BERNHOF, 2013).

A exposição do homem ao Cd pode acontecer por ingestão de alimentos, água, poeira ou pelo contato com solo contaminado. Podem estar expostos também indivíduos fumantes (fumaça do tabaco contém Cd) e trabalhadores que exercem atividades em ambiente propício à inalação de poeiras e fumos de Cd. Para indivíduos não fumantes, ingerir alimentos contaminados é a forma mais comum de exposição (PAOLIELLO; CHASIN, 2001a).

Muitas plantas acumulam altas concentrações de Cd, a partir do solo contaminado. O tabaco e cereais, a exemplo de arroz e trigo, concentram uma grande quantidade de Cd, numa faixa de 10 a 150  $\mu\text{g kg}^{-1}$  (LIU; GOYER; WAALKES, 2008).

Uma pessoa exposta a altas concentrações de Cd, por longo tempo, apresenta sintomas como disfunção renal, osteomalácia (enfraquecimento dos ossos), anemia e dores fortes generalizadas. “*Itai-itai*” é uma expressão japonesa utilizada para designar esse conjunto de sintomas, que quer dizer “doi-doi”. Muitas mulheres que comeram arroz contaminado por cádmio, em algumas regiões do Japão, numa fase mais avançada dessa síndrome, repetiam muito esse termo (HORIGUCHI et al., 1994; YOSHIDA, 1999).

A exposição aguda ao cádmio causa uma irritação local e, após a ingestão, os principais efeitos são náusea, vômito e dor abdominal. A exposição, pela via inalatória, causa edema pulmonar e pneumonia química. A exposição crônica é preocupante, pois a excreção do Cd é muito lenta e, pequenas quantidades, por longo tempo de exposição, resultam em grande



acúmulo de Cd. O órgão mais afetado por esse acúmulo é o rim. O Cd é filtrado no glomérulo renal e reabsorvido para o tecido renal, onde causa lesão tecidual (HODGSON, 2004).

Bjermo e colaboradores (2013) fizeram um estudo, incluindo questionário e determinação de metais no sangue e na urina de suecos adultos e encontraram altos níveis de Cd nos participantes da pesquisa, principalmente em mulheres fumantes.

### **2.2.2 Chumbo**

O chumbo apresenta uma concentração na crosta terrestre da ordem de 10 a 20 mg kg<sup>-1</sup>. As maiores fontes naturais de Pb são as emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas. Em comparação com o alumínio e com o ferro, o chumbo é relativamente incomum na crosta terrestre. Raramente está presente no estado fundamental. Está presente em diversos minerais, com o estado de oxidação Pb<sup>2+</sup>. Os principais minerais contendo o Pb são: galena (PbS), anglesita (PbSO<sub>4</sub>) e cerusita (PbCO<sub>3</sub>). O teor de Pb no solo é influenciado por atividades antropogênicas. A exposição humana ao chumbo é comum e se deve ao largo uso desse metal na indústria, principalmente na fabricação de baterias para automóveis, soldas diversas e na indústria de tintas (PAOLIELLO; CHASIN, 2001b).

Desde o século VI a.C. (no império romano), há suposição de envenenamento de pessoas por exposição ao Pb. Apesar de decorrido tanto tempo, até hoje ainda existe esse tipo de exposição (TROTTER, 1990).

A exposição ao chumbo acontece em pessoas que trabalham em minas, indústrias ou que moram em áreas próximas a locais que exploram o chumbo. As vias de penetração desse metal são: inalatória, dérmica e oral. Essa última via é a mais frequente forma de contaminação na população em geral (SILVA, 2002). A presença de chumbo nos alimentos acontece, principalmente, pela contaminação do meio ambiente por este metal ou no processamento dos alimentos (FAO/WHO, 2011). Um importante exemplo de exposição ao chumbo está no município de Santo Amaro, na Bahia, onde uma empresa metalúrgica de chumbo esteve em atividade de 1960 até 1993. O legado que essa empresa deixou para aquele município foi um passivo ambiental de cerca de 500000

toneladas de escória industrial espalhada por todo o município. Estudo realizado, com objetivo de determinar Pb em crianças moradoras das vizinhanças dessa metalúrgica, encontrou níveis de Pb no sangue (plumbemia), acima de  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$  em 88% das crianças, sendo que 32% apresentaram plumbemia acima de  $20 \mu\text{g dL}^{-1}$  (TAVARES; CARVALHO, 1992; CARVALHO et al., 2003).

O  $\text{Pb}^{2+}$ , em baixas concentrações (em torno de  $0,1 \mu\text{molL}^{-1}$ ), induz a exposição das hemácias à fosfatidilserina. Essa exposição aumenta o sequestro e destruição de hemácias pelo baço, outro importante fator de aparecimento da anemia (WON-HEE et al., 2001). O chumbo é capaz de atravessar a barreira placentária por difusão passiva. Os níveis de chumbo no recém-nascido são geralmente de 80 a 90% do nível venoso da mãe no momento do parto (FAO/WHO, 2011). Bergkvist e colaboradores (2010) citam que não existe nível seguro de exposição ao Pb, por menor que seja esse nível, sem o risco de efeitos tóxicos para jovens e crianças.

No Brasil, não há legislação específica para o controle de plumbemia em crianças. São utilizados os índices propostos pelo CDC (Centro de Controle e Prevenção de Doença), órgão do governo americano. Desde 1992, o CDC considera tóxica, concentração de chumbo no sangue acima de  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$  (CDC, 2012).

A toxicidade do Pb se dá pela ligação com os resíduos tiólicos das proteínas, da glutatona e de enzimas diversas, comprometendo vários sistemas metabólicos. O Pb pode substituir o Zn, na enzima ácido  $\delta$ -aminolevulínico desidratase (ALAD), que é uma enzima dependente de Zn, comprometendo a síntese do grupamento heme e, conseqüentemente a produção de hemoglobina e mioglobina, além da inibição das enzimas do sistema citocromo P450 (OGA, 2003). O sistema citocromooxidases faz parte das enzimas que utilizam o oxigênio, no processo respiratório, para transformá-lo em energia na forma de ATP na mitocôndria e pode ser inibido a partir de uma plumbemia de  $0,2$  a  $0,4 \text{ mg Kg}^{-1}$  (VEGA; FLORENTINO, 2000; HODGSON, 2004). Os efeitos mais graves da exposição ao Pb são os que acontecem no sistema nervoso, principalmente de crianças. Com plumbemia acima de  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ , a criança já apresenta alterações neurocomportamentais, como déficit no desenvolvimento psicológico, déficit de cognição e distúrbios

hematológicos (DASCANIO; do VALLE, 2008). O Pb, quando ligado com a glutathiona, inibe os sistemas imunológico e antioxidante do corpo. Além disso, o chumbo é incorporado no osso, substituindo patologicamente o  $\text{Ca}^{2+}$ , fragilizando o sistema ósseo (OGA, 2003; VEGA; FLORENTINO, 2000).

Dessa forma, é importante fazer monitoramento dos níveis de metais em alimentos e bebidas para detectar possível contaminação durante o preparo dos alimentos e verificar a presença de metais potencialmente tóxicos (MUDGAL et al., 2010). Apesar da existência do chumbo nas duas formas (orgânica e inorgânica), apenas a forma inorgânica tem sido detectada nos alimentos (FAO/WHO, 2011). Mesmo assim, não basta detectar o chumbo inorgânico total para atestar a toxicidade desse metal. É preciso determinar a espécie química do Pb na amostra analisada. As espécies químicas tóxicas e potencialmente biodisponíveis são os íons livres hidratados e os íons fracamente complexados. Os íons de Pb fortemente complexados ou associados a partículas coloidais não são tóxicos (PESCIN et al., 2012).

Em geral, os níveis de ingestão de Pb são relativamente baixos. É necessário fazer uma correlação entre a exposição e os níveis sanguíneos (plumbemia). Para isso, são estabelecidos fatores de conversão para fazer a previsão dos níveis de plumbemia a serem atingidos, após ingestão de doses conhecidas de chumbo. Esses fatores de conversão servem para avaliar o risco de uma pessoa, nesse caso, exposta ao chumbo e estabelecer parâmetros de segurança como o NOAEL (do inglês *no observed adverse effect level*) e LOAEL (do inglês *lowest observed adverse effect level*). Assim sendo, para cada  $\mu\text{g Pb dia}^{-1}$  ingerido, o fator de conversão, para crianças é 0,16 e, para adulto, é de  $0,04 \mu\text{g dL}^{-1} \text{ Pb}$  (OGA, 2003). A Tabela 1 apresenta uma correlação entre a ingestão de Pb por dia (exposição) e a correspondente plumbemia para crianças, mulheres grávidas e adultos.

Tabela 1 - Níveis de efeitos empiricamente derivados da ingestão de chumbo

<b>População exposta</b>	<b>Plumbemia (<math>\mu\text{g dL}^{-1}</math>)</b>	<b>Fator de conversão</b>	<b>Exposição (mg Pb/dia)</b>
Criança	10	0,16	60
Mulher grávida	10	0,04	250
Adulto	30	0,04	750

Fonte: OGA, 2003

Plumbemias de  $10\mu\text{g dL}^{-1}$  (para crianças e mulheres grávidas) e  $30\mu\text{g dL}^{-1}$  (para adultos) são parâmetros tido como NOAEL para o Pb. Acima desses valores, os efeitos tóxicos começam a aparecer. A maior dose ou concentração de um composto químico em um estudo simples, determinado por um experimento ou uma observação, que não causa efeito adverso à saúde, é definido como NOAEL (WHO, 2004).

Apesar destes valores, vários estudos têm mostrado deficiências neurológicas em crianças com plumbemia abaixo de  $10\mu\text{g dL}^{-1}$  (BEALE; CRAIGMILL; WETZLICH, 1991; MOODIE et al., 2013).

### *2.2.2.1 Desenho cultural e Antropológico da Exposição ao Chumbo*

Trotter (1990) fez um desenho cultural de fontes de exposição ao chumbo e descreveu quatro fontes principais na sociedade humana: fontes tecnológicas passadas e atuais (modernas), hábitos alimentares, crenças na medicina popular, culturalmente definida, e práticas da beleza (uso de cosméticos). As diversidades e as crenças culturais, além de comportamentos culturalmente associados, geram variáveis importantes no reconhecimento e no controle dos riscos ambientais, como é o caso da exposição ao chumbo. O ambiente cultural de uma determinada sociedade projeta o tipo de risco a que os indivíduos serão expostos, como consequência de suas crenças, adaptação tecnológica e considerações sociais gerais. A subsistência é a base tecnológica para a sobrevivência cultural. Assim sendo, a exposição e a intoxicação por chumbo acontecem devido a crenças e comportamentos que surgem à revelia dos parâmetros do conhecimento científico.

Trotter (1990) cita dois tipos de utensílios de barro, utilizados pela população de uma cidade do México, fronteira com os Estados Unidos: a jarra e a casuela, ambos impermeabilizados internamente com óxido de chumbo. Entrevista realizada com moradores daquela cidade mexicana, com objetivo de verificar se os moradores tinham ciência do risco de intoxicação por Pb, com o uso desses utensílios, revelou que eles reconheciam o risco, mas que também sabiam como evitar os utensílios “contaminados”, dando as mais diversas formas de “escolher” os utensílios (na base da crença) considerados “seguros” para fazer alimentos: cheirar, bater no utensílio para ouvir o som etc. Segundo o autor, apesar dos conselhos dados por populares, para a escolha de

utensílios livre de chumbo, há a certeza de que estes conselhos não reduzem o risco da exposição ao chumbo, mas podem reduzir o medo do risco.

Muitas das características de produção e utilização das panelas impermeabilizadas com chumbo e do comportamento do povo mexicano, citadas por Trotter (1990), aparecem na dissertação de mestrado de Pinto Neto (2008). Esse autor fez uma entrevista com um dos oleiros da comunidade de Maragogipinho (distrito de Aratuípe, Bahia) e demonstrou que o senso comum também norteia o uso do chumbo nas olarias dessa comunidade.

De acordo com entrevista realizada [...] um oleiro disse: “... não sei ao certo quando o pessoal começou a usar o chumbo, eu só sei que aprendi com eles, é barato, me ensinaram como usar, e hoje todo mundo usa, eu não tenho nada, nem conheço ninguém que já adoeceu por isso, mas o povo de fora que vem aqui fala que dá um bocado de doença...” – entrevista realizada no 2º. trabalho de campo (PINTO NETO, 2008, p. 103).

### 3 TIPOS DE PANELAS E A MIGRAÇÃO DE METAIS

As panelas são utensílios imprescindíveis no preparo de alimentos. De todas as panelas, fabricadas com os diversos materiais, apenas as panelas de vidro, cerâmica e ágata não liberam metais, de maneira significativa, para o alimento. Deve-se ressaltar que, em alguns casos, a liberação de metais para o alimento é benéfica. Por exemplo, as panelas de ferro já foram e, em alguns locais, continuam sendo usadas com o propósito de suplementação de íons ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) para o alimento, para corrigir a falta desse metal na dieta, em comunidades de baixa renda, com o objetivo de evitar a anemia ferropriva em crianças (QUINTAES, 2000, 2005a).

Por outro lado, existem migrações de metais para o alimento que podem ser prejudiciais à saúde. As panelas mais antigas, fabricadas nas décadas de 70 e 80, por exemplo, eram produzidas sem nenhum critério legal, decoradas internamente com pigmentos à base de metais tóxicos, como o chumbo e o cádmio. Quintaes (2005b) cita estudos que descrevem a utilização de cerâmicas vitrificadas, fabricadas antes de 1985, com liberação de chumbo em concentrações acima de 1000 ppm.

Panelas de liga metálica (ligas de alumínio, aço inoxidável, ferro e cobre) podem ter seus elementos lixiviados, liberando seus respectivos metais, no momento do cozimento dos alimentos (ISKANDER, 1990; KOLIGOWISKI; HALPERIN, 1992; BI, 1996; SCANCAR; STIBILJ; MILACIC, 2004; VERÍSSIMO; OLIVEIRA; GOMES, 2005; TURHAN, 2006; NI; LI, 2008; AL JUHAIMAN, 2010). Essa lixiviação será maior ou menor, conforme o pH do meio de preparação, tempo de cozimento e quais os ácidos orgânicos presentes no alimento que está sendo preparado. A variação da lixiviação, em diferentes pH e na presença de ácidos orgânicos é devido à ação dos ânions desses ácidos, numa interação direta com o íon metálico da periferia da liga metálica, removendo esse metal para o meio líquido (AGARWAL et al., 1997).

#### 3.1 PANELA DE BARRO

A panela de barro é produzida de forma artesanal, vendida e utilizada em todo território nacional, como uma forma de manter ou resgatar determinados valores da culinária regional. Obviamente, não só no Brasil, mas

em todo o mundo, a panela de barro é utilizada, desde épocas remotas e uma prova disto é a quantidade de cacos de panelas e utensílios, descobertos pela arqueologia, que mostram os caminhos e os costumes do homem ancestral pelos quatro cantos do planeta (RICE, 1999; DIOGO, 2000; GULMINI et al., 2006; NAUM, 2012; GRAVE et al., 2013).

O termo cerâmica é derivado do grego *kerameikos*<sup>3</sup>, significa feito de terra, compreendendo todos os materiais inorgânicos, não-metálicos, normalmente obtidos após tratamento térmico a temperaturas elevadas (CRQ, 2011; VELAYUDHAN, 2013). É preciso fazer a diferença entre o barro “*in natura*”, queimado a céu aberto ou em temperaturas não controladas (processo de manufatura da panela de barro) e o barro elaborado (argila), com misturas de substâncias naturais e sintéticas, controle de tempo e temperatura no processo de produção, dando origem ao material cerâmico de diversas naturezas, dentre elas, a panela de cerâmica e os utensílios de porcelana (VELAYUDHAN, 2013).

No Brasil, a atividade ceramista é desenvolvida em olarias, desde épocas remotas, costume herdado dos índios pré-colonização. A cerâmica mais antiga, com decoração semelhante à cerâmica marajoara, produzida pelos índios da Ilha de Marajó, no Estado do Pará, tem datação de mais de 1 500 anos. As panelas de barro, produzidas em Vitória, Espírito Santo (ES), tem mais de 200 anos, legado dos índios tupi-guarani. Assim, essa atividade tem sido desenvolvida ainda hoje em vários estados brasileiros sendo que as panelas capixabas são as mais propagadas. Elas são produzidas pelas paneleiras do bairro de Goiabeiras, na cidade de Vitória, ES (DUTRA, 2005).

As panelas de barro capixabas são elaboradas de forma artesanal, enquanto que em alguns outros estados, que produzem esses utensílios, usam, no máximo, um torno manual, onde o barro é colocado e modulado de acordo com a preferência da forma do utensílio.

A panela de barro produzida no Espírito Santo (Figura 1), uma das principais expressões da cultura popular capixaba, é rústica e não tem vitrificação interna (QUINTAES, 2005b). As paneleiras locais fazem os

---

<sup>3</sup>Keramikos (Grécia: Κεραμικός) é uma área de Atenas, na Grécia, que inclui um importante cemitério, com esculturas funerárias. Essa área da cidade de Atenas derivou a palavra em inglês "ceramic" (cerâmica), pois ali os gregos antigos faziam e vendiam a cerâmica.

utensílios de barro, quase que da mesma forma que os índios faziam (BORLINE; CARANASSIOS, 2007).

Figura 1 – Panelas de barro do Espírito Santo (pretas) produzidas sem uso do torno. As panelas menores são produzidas na Bahia, com ajuda do torno



Fonte: o autor.

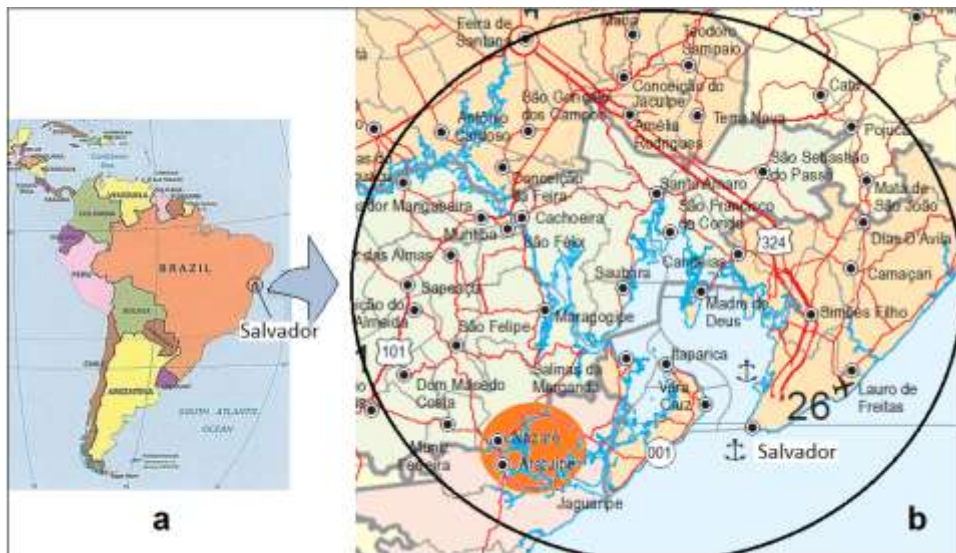
Para a elaboração das panelas capixabas é usada a técnica da cerâmica indígena, que resulta da modelagem manual, queima a céu aberto e aplicação de tintura de tanino. O processo produtivo dessas panelas emprega matéria-prima do meio natural. A argila é extraída da jazida e a tintura de tanino é obtida de cascas de arbustos do mangue da própria região. A argila é uma rocha finamente dividida, com elevado teor de partículas abaixo de  $2\mu\text{m}$  de tamanho, chamadas de argilominerais. São denominados de argilominerais silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas (COELHO; SANTOS, 2007). As argilas são compostas de caulinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ). A caulinita dá plasticidade à argila em mistura com água e ainda apresenta comportamento refratário de queima. O quartzo é uma impureza natural das argilas e atua como um material não plástico no sistema água/argila. A microclina tem à ação fundente nos processos cerâmicos durante o estágio de queima (LUCAS; CARANASSIOS; BORLINI, 2007)

Na Bahia, a produção de panelas de barro é feita em diversos municípios. Dos municípios baianos, a maior produção de utensílios de barro é no distrito de Maragogipinho, que faz parte do município de Aratuípe, localizado



no Recôncavo Sul da Bahia, às margens do rio Jaguaripe, uma região estuarina (Figura 2).

Figura 2 - Mapa do recôncavo baiano, com destaque (círculo laranja) para o município de Aratuípe



Fonte: Adaptados de: a) Portal Brasil; b) SEI - Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais do Estado da Bahia.

Apesar da elaboração das peças de cerâmica em Maragogipinho, BA, ter muita semelhança com a elaboração das peças preparadas em Vitória, ES, algumas diferenças podem ser notadas. Os oleiros de Maragogipinho utilizam um torno, movido com o pé e moldam o barro para formar as peças, dando as mais diversas formas (Figura 3).

Figura 3 - Oleiro elaborando um utensílio de barro, usando um torno acionado com o pé



Fonte: FERRAZ, 2009.

Outras diferenças são a forma de queimar as panelas que, em Maragogipinho, é realizada em fornos rudimentares (Figura 4), além da ausência da impermeabilização com o tanino de arbustos do manguezal.

Figura 4 - Forno rudimentar utilizado para queimar panelas de barro em Maragogipinho, BA



Fonte: o autor.

Os oleiros de Maragogipinho produzem panelas de barro e dividem a produção em duas partes: uma parte das panelas é processada sem impermeabilização e a outra parte com impermeabilização interna. Essa impermeabilização é feita com a aplicação de uma mistura à base de chumbo,

supostamente óxido de chumbo, que os oleiros chamam de “vidrado” (PINTO NETO, 2008). Depois da aplicação do vidrado, a panela volta para o forno e, depois de queimada, fica com o aspecto interno vitrificado (Figura 5).

Figura 5 - (a) Mistura da argila com óxido de chumbo; (b) panela impermeabilizada com chumbo, mostrando aspecto vítreo (vidrado) e panela sem impermeabilização.



Fonte: a) PINTO NETO, 2008; b) o autor.

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), órgão de regulamentação do Ministério da Saúde, faz referência a elementos contaminantes em alimentos, através de duas Portarias: i) de número 27, de 18 de março, de 1996, que se refere à migração de chumbo e cádmio, a partir de embalagens e equipamentos de vidro e cerâmica em contato com alimentos. Esta portaria estabelece limites de migração entre 0,8 a 4,0 mg kg<sup>-1</sup> de chumbo e 0,1 mg kg<sup>-1</sup> de cádmio (BRASIL, 1996); ii) Resolução RDC 42, de 29 de outubro, de 2013, através do “Estabelecimento de níveis máximos de contaminantes químicos em alimentos”. Essa RDC estabelece limite máximo de 0,3 mg kg<sup>-1</sup> de Pb em peixe cru (congelado ou refrigerado) (BRASIL, 2013).

### 3.1.1 A Panela de Barro e a Cultura Baiana

A Bahia é um estado brasileiro que recebe muitos turistas, do Brasil e do mundo inteiro, atraídos pelo folclore, pela música, pelo carnaval, musicalidade, receptividade e também pela gastronomia.

Além das questões alimentares e gastronômicas, relacionadas à comida baiana, há ainda aspectos religiosos envolvidos. Farolli e Silva (1997) descreveram a importância da comida, na oferta dos orixás, no livro intitulado “Comida de Santo”, descrevendo a relação entre homens e divindades.

A cozinha ritual, cheia de panelas de barro, de pedras de ralar, com suas noviças e cozinheiras é ponto fundamental do terreiro de nação. Osaniin (Ossae), Ogun, Osóssi (Oxóssi), Xangô, enfim, todos os de Orum recebem dali, da cozinha ritual, seu néctar e ambrosia, suas ofertas devidas. A comida é um dos pontos que liga o AIÊ ao ORUM (a terra ao céu) (FAROLLI; SILVA, 1997, p. 30).

Baseado nesse aspecto místico da cultura baiana, muito ligada às crenças africanas, uma aliança entre o profano e o sagrado, faz da Bahia, um estado nação, onde o povo cultua suas divindades com oferendas repletas de comida, muitos sabores, odores e ritual específico para cada orixá (FAROLLI; SILVA, 1997). Atrelada aos rituais das oferendas, surgiu a culinária baiana, que tem raízes nativas indígenas, europeias (principalmente portuguesa) e africanas.

Um dos utensílios mais importantes da culinária baiana é a panela de barro. Muitas famílias baianas utilizam panelas de barro no preparo dos seus alimentos. Muitos restaurantes, de diversas categorias, também utilizam panelas de barro, para simular um ambiente aconchegante, com aromas e sabores aproximados aos pratos das cozinheiras nativas. Dentre os pratos típicos servidos nos restaurantes baianos, se destacam a feijoada, a maniçoba, a mariscada e as moquecas de pescados (peixe, camarão, etc.), todos preparados e servidos em utensílios de barro. O prato da moqueca chega à mesa do cliente ainda em ebulição, dada a capacidade da panela em reter e manter a temperatura de cozimento por alguns minutos, depois de retirada do fogo. Além dos pratos citados, é costume dos restaurantes baianos especializados servirem outros alimentos também em utensílios de barro (Figura 6).

Figura 6 - (a) Moqueca de camarão, feijão (panela tampada), pirão, arroz e molho de pimenta, servidos em panelas de barro em um restaurante de Maragogipinho, BA; (b) “Paella” servida em panelas de barro em um restaurante de Vilas do Atlântico, Lauro de Freitas, BA



Fonte: o autor.

### 3.1.2 Migração de Chumbo e Outros Metais de Panelas de Barro

Enquanto as panelas metálicas tendem a migrar metais, de acordo com a composição da liga metálica, a panela de barro pode liberar metais, na dependência da composição do solo de onde a argila está sendo retirada (o barreiro). Essa liberação pode se dá também a partir de componentes intencionalmente colocados na produção das panelas. O óxido de chumbo (PbO) é um dos componentes utilizados em misturas (argilas e pigmentos) para melhorar as propriedades do barro durante o aquecimento das panelas. Segundo Lehman (2002), o óxido de chumbo é ideal para compor misturas em argilas e, quando devidamente formulado, a liberação de Pb, para o alimento, é consideravelmente baixa, abaixo do teor regulamentado pela FDA (*Food and Drug Administration*), órgão americano de controle para alimentos e medicamentos, pela ISO (*International Standardization Organization*) ou por qualquer outra agência regulatória. Porém, quando o Pb não é devidamente formulado e quando o aquecimento dos fornos não é adequado, altas concentrações de Pb podem ser liberadas das panelas para os alimentos (MOHAMED; CHIN, POK, 1995; LEHMAN, 2002).

Lehman (2002) fez um estudo da lixiviação do Pb, formulando três misturas na elaboração de vidro (Fórmulas 1, 2 e 3), para aplicação em peças cerâmicas. Dentre outros óxidos, foi utilizado óxido de chumbo em diferentes proporções, nas três fórmulas do vidro. O autor utilizou o forno em três diferentes temperaturas (uma para cada fórmula), para vitrificar as peças.

Depois dessas peças foram expostas a uma solução de ácido acético (4% v v<sup>-1</sup>) para a determinação de Pb no lixiviado. A menor concentração encontrada foi de 0,02 mgL<sup>-1</sup>, para a peça da fórmula 2, com proporção de PbO de 15,65%, em temperatura de 1154°C (Tabela 2).

Tabela 2 - Avaliação da lixiviação e determinação de Pb (mg L<sup>-1</sup>), em solução de ácido acético, utilizando peças de cerâmica vitrificadas com óxido de chumbo em diferentes fórmulas de vidro.

<b>Componentes do vidro</b>	<b>Fórmula 1 (%)</b>	<b>Fórmula 2 (%)</b>	<b>Fórmula 3 (%)</b>
K <sub>2</sub> O	1,72	2,48	1,52
Na <sub>2</sub> O	3,06	1,63	1,60
CaO	7,64	9,50	–
PbO	16,07	15,65	23,10
CaF <sub>2</sub>	18,33	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,57	9,57	6,48
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,03	7,33	10,70
SiO <sub>2</sub>	55,90	53,84	37,30
ZrO <sub>2</sub>	0,98	–	–
Total	100,00	100,00	100,00
Temperatura do forno (°C)	1196	1154	999
Pb lixiviado (mg L <sup>-1</sup> ), 24 h, ácido acético 4%, 22°C,	0,16	0,02	0,11

**Fonte:** Adaptado de LEHMAN, 2002.

Trotter (1990) realizou estudo da lixiviação de Pb em utensílios (casuelas) usados em uma cidade na fronteira entre o México e os Estados Unidos. A determinação do Pb foi feita por espectrometria de absorção atômica por chama – F AAS, após contato das casuelas com uma solução de ácido acético 6% (v v<sup>-1</sup>) por 18 h. Foram analisados 36 utensílios e a menor concentração encontrada foi de 0,33 mg L<sup>-1</sup> e a maior de 3620 mg L<sup>-1</sup>.

Mejia e Craigmill (1996) fizeram análise de migração de chumbo em panelas adquiridas também do México. Segundo estes autores, os utensílios eram de produção artesanal, queimados em fornos à lenha, com temperatura inadequada para “selar” corretamente o Pb e evitar a lixiviação. Durante o experimento, foram realizadas vinte repetições, enchendo completamente os utensílios com ácido acético (4%, v v<sup>-1</sup>) que foram deixados em repouso por 24

h. As determinações foram feitas por F AAS. Os resultados mostraram concentrações de chumbo muito variadas e foram decrescentes ao longo das repetições. Para quatro panelas analisadas, a primeira extração apresentou uma concentração mínima de 230 mg L<sup>-1</sup>, em uma panela, enquanto que a maior concentração lixiviada foi de 2004,7 mg L<sup>-1</sup>, em outra panela. Na vigésima extração, a menor concentração, foi 10,8 mg L<sup>-1</sup>, em uma das panelas e a maior foi 50 mg L<sup>-1</sup>, em outra panela. Os autores calcularam os teores (mínimo e máximo) de chumbo total migrado de cada panela: 365 mg e 2446 mg, respectivamente. Além disso, cada panela apresentou fortes sinais de erosão após os experimentos. Os mesmos autores também cozinharam feijão em água destilada, por uma hora, deixaram em repouso à temperatura ambiente, durante a noite, em 10 repetições. Depois de cozido, o feijão foi triturado, digerido com ácidos sulfúrico e nítrico concentrado e ácido perclórico a 70% e colocado em autoclave a 121 °C, por 45 min. Foi observado uma concentração mínima de 3,2 mg L<sup>-1</sup> e uma concentração máxima de 9,2 mg L<sup>-1</sup> de chumbo no material analisado. Segundo os autores, foi observado uma diminuição da quantidade de Pb migrado do feijão, em relação à lixiviação com ácido acético no procedimento descrito anteriormente, por causa do pH (7,5) do feijão, próximo da neutralidade (MEJIA; CRAIGMILL, 1996). Esse experimento mostra que o pH é um fator importante no processo de lixiviação do metal do utensílio para o alimento.

Abou-Arab (2001) descreveu que, em diversas regiões do Egito, muitos utensílios de barro são elaborados utilizando materiais com chumbo silicatados. A análise desses utensílios, após tratamento com ácido acético e em diferentes condições: (i) em temperatura ambiente, (ii) com ácido acético nas concentrações de 2, 4, 6 e 8% (v v<sup>-1</sup>), (iii) cozinhando alguns alimentos, em fogão convencional (fervura por 45 min) e em forno micro-ondas, demonstrou que a maior lixiviação do chumbo ocorreu com o ácido acético 4%. As análises das panelas adquiridas em várias localidades foram feitas em 20 extrações sequenciadas. As concentrações de Pb encontrada foram determinadas por F AAS e variaram desde 149 mg L<sup>-1</sup> de chumbo, em utensílios de uma localidade, até 3156 mg L<sup>-1</sup> de Pb em panelas de outra cidade produtora. A lixiviação de chumbo em pasta de tomate e feijão (alimento ácido e alimento neutro, respectivamente) preparados nos utensílios citados acima e utilizando fogão

convencional e forno micro-ondas, demonstrou que a taxa de extração do chumbo foi maior na pasta de tomate, quando o fogão convencional foi usado ao invés do forno micro-ondas. O autor sugere que essa maior lixiviação foi consequente do tempo de cozimento da pasta de tomate no fogão convencional (45 min), quando comparado com o tempo de 20 min de cozimento no forno micro-ondas. A taxa de lixiviação de chumbo também foi maior na pasta de tomate quando comparada à amostra de feijão, confirmando as expectativas de que alimentos ácidos lixiviam mais chumbo do que os alimentos neutros.

Na mesma linha de pesquisa, Lynch e colaboradores (2008) analisaram 25 panelas de barro adquiridas de uma comunidade hispânica da cidade de Oklahoma, nos Estados Unidos e obtiveram concentrações de Pb variáveis, porém bastante preocupantes. Alimentos enlatados (pasta de tomate, pH 4,1; feijão preto, pH 6,0 e canjica, pH 6,3), preparados nas referidas panelas de barro, foram analisados. As concentrações de Pb foram determinadas em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Os autores analisaram ainda cada panela de barro com a técnica da fluorescência de Raio-X, para a determinação de Pb. Para os testes com a fluorescência de Raio-X, os autores encontraram uma concentração mínima de chumbo de 170 mg kg<sup>-1</sup> e concentração máxima de 126000 mg kg<sup>-1</sup>. Nos experimentos com o ácido acético, a concentração mínima de chumbo foi 170 µg L<sup>-1</sup> e a concentração máxima foi 260000 µg L<sup>-1</sup>. Para os ensaios com os alimentos enlatados, foram encontradas as seguintes concentrações de chumbo: i) pasta de tomate, mínima de 112 µg L<sup>-1</sup>; máxima de 36000 µg L<sup>-1</sup>; ii) feijão preto, mínima de 8 µg L<sup>-1</sup>; máxima de 1280 µg L<sup>-1</sup>; iii) canjica, mínima de 8 µg L<sup>-1</sup>; máxima de 416 µg L<sup>-1</sup>.

Villalobos e colaboradores (2009) realizaram um estudo com o objetivo de identificar a fonte de exposição ao chumbo, em imigrantes mexicanos, que moravam em Seaside, Califórnia, Estados Unidos. Os autores concluíram que esses imigrantes costumavam importar, do México, produtos alimentícios feitos pelas próprias famílias. Descobriram que a fonte da exposição ao chumbo, para os mexicanos que moravam em Seaside, estava na cidade de Zimatlan, no México. O preparo dos alimentos nesta cidade era a causa da exposição ao



chumbo. As famílias, em Zimatlan preparavam os alimentos em utensílios de barro impermeabilizados com chumbo, a casuela, citada anteriormente no trabalho de Trotter (1990). Um dos alimentos importados pelos imigrantes mexicanos, o *chapulin* (uma espécie de gafanhoto frito), apresentou concentração de chumbo acima de 2300 mg kg<sup>-1</sup>.

Valadez-Vega e colaboradores (2011) analisaram panelas de barro, impermeabilizadas com chumbo, produzidas em quatro diferentes cidades do estado de Hidalgo, no México. Foram feitas análises do material utilizado para a impermeabilização da panela (o vidrado, que os mexicanos chamam de *greta*), do barro (matéria-prima da panela) e de dois tipos de alimentos preparados nessas panelas: pasta de tomate (pH 4,2) e o purê de grão de bico, preparado com água (pH 6,0). Os metais determinados foram cádmio, cobalto e chumbo. O vidrado ou *greta* foi identificado como sendo óxido de chumbo; o barro analisado apresentou maior quantidade óxido de silício, seguido de outras substâncias como silicatos, alumina, feldspato e caulim. A análise do barro, para os metais descritos acima, foi feita em ICP OES e identificou concentrações muito elevadas de Cd, Co e Pb. A menor concentração detectada de Pb foi de 607,5 mg kg<sup>-1</sup>; enquanto a maior concentração de Pb foi de 805,3 mg kg<sup>-1</sup>. Segundo os autores, os oleiros das regiões estudadas misturavam a *greta* (óxido de chumbo) ao barro para melhorar as características do barro, diminuindo a temperatura de cozimento (< 990°C).

Vários estudos determinaram o teor de chumbo em utensílios variados (desde copos de barro até recipientes de porcelana) todos manufaturados ou industrializados com argila. A Tabela 3 resume alguns desses estudos, apresentando a matriz analisada, os teores máximos e mínimos de Pb e as respectivas técnicas utilizadas.

Tabela 3 – Determinação do teor de Pb em soluções ácidas e em alimentos preparados em utensílios cerâmicos diversos.

Matriz	Concentração de Pb	Técnica	Autor / Ano
Ácido cítrico 4% (v v <sup>-1</sup> ) em panela de barro com vidrado e papel umedecido com ácido rodizônico	Teste qualitativo Acima de 2 mg L <sup>-1</sup>	Teste colorimétrico (modificado do FDA*)	BEALE; CRAIGMILL; WETZLICH, 1991
Ácido acético 4% (v v <sup>-1</sup> ); molho de tomate em panela de barro com vidrado	93,6 a 35 mg L <sup>-1</sup> 25,6 a 47,5 mg kg <sup>-1</sup>	F AAS F AAS	MOHAMED; CHIN; POK, 1995
Ácido acético 4% (v v <sup>-1</sup> ) e um alimento derivado de leite, em utensílios de barro com vidrado, decorados com vários pigmentos	Ácido acético 28,81 µg mL <sup>-1</sup> (cores branca e verde) e 51 µg mL <sup>-1</sup> (cores amarela e verde) No alimento, 5 µg mL <sup>-1</sup>	Voltametria de redissolução anódica	BELGAIED, 2003
Ácidos acético 4%, cítrico 0,5% e málico 0,5% em panela de barro decorada com vários pigmentos	0,14 a 10,01 mg L <sup>-1</sup>	ICP OES	DEMONT et al., 2012
Ácido acético 4% (v v <sup>-1</sup> ) em utensílios de porcelana decorados com vários pigmentos	Máximo 2,1 mg kg <sup>-1</sup>	F AAS	HASHEMI-MOGHADDAM, 2012

\* FDA – Food and Drug Administration

Apesar da variabilidade das técnicas utilizadas, todos os autores detectaram níveis elevados de Pb nas amostras analisadas. Chamam a atenção os estudos de Belgaied (2003), Demont e colaboradores (2012) e Hashemi-Moghaddam (2012) que, utilizando o ácido acético, como agente lixiviante, detectaram variadas concentrações de Pb em utensílios cerâmicos ornamentados com pigmentos diversos. Belgaied (2003) detectou Pb em um alimento muito utilizado na Tunísia, um derivado de leite que é consumido em caneca de barro com vidrado. O autor comenta que apesar do baixo teor de Pb encontrado (5 µg mL<sup>-1</sup>) no derivado de leite (armazenado por 24 h) e lixiviado

em uma caneca de barro de 240 mL, o teor de Pb total consumido por dia, excede 1407  $\mu\text{g}$  quando a caneca é utilizada no preparo do derivado lácteo.

Muitos estudos têm reportado a preocupação com a relação do uso de panelas de barro e o nível de chumbo no sangue, principalmente em crianças (AVILA et al., 1991; MATTE et al., 1994; ROMIEU et al., 1995; NTP, 2012; VALLES-MEDINA et al., 2014). Existem fortes evidências da relação entre o nível de Pb no sangue de mulheres grávidas ( $\text{Pb} < 5\mu\text{g dL}^{-1}$ ) e a redução do crescimento fetal, com consequente baixa do peso do bebê ao nascer e redução da capacidade cognitiva (NTP, 2012).

Outros estudos têm mostrado a determinação da lixiviação de metais em panelas de diversos materiais em vários países, inclusive no Brasil (ISKANDER, 1990; KOLIGOWISKI; HALPERIN, 1992; AGARWAL et al., 1997; QUINTAES, 2004; VERÍSSIMO; OLIVEIRA; GOMES, 2005; 2006; AL JUHAIMAN, 2010; NI; LI, 2008). Até o momento, no Brasil, nenhum estudo fez referência à migração de chumbo de panela de barro para o alimento.

Reconhecendo a importância da contaminação de alimentos preparados em utensílios cerâmicos e, considerando que, até o presente momento, não foi encontrado nenhum estudo realizado no Brasil, descrevendo a liberação de metais para alimentos preparados em panelas de barro, surgiu a ideia de fazer o estudo da lixiviação de metais, a partir do preparo de alimentos em panelas de barro. Esta ideia resultou do forte apelo gastronômico da comida baiana e da expressão popular que diz: “a comida preparada em panela de barro é mais saborosa”. Isso sugere que algum componente da panela de barro (que não existiria em outro tipo de panela), reagindo com compostos do alimento, provocaria um sabor diferente. É possível também que seja apenas mais um fator de cunho psicológico, relativo a tudo que circunda o ambiente simples e aconchegante.

Assim, este estudo teve como objetivo determinar metais essenciais e tóxicos lixiviados para ácidos orgânicos e para alimentos preparados em panelas de barro, produzidas em diferentes regiões do país, utilizando técnicas espectrométricas.

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 GERAL

Determinar metais (Cu, Fe, Ni, Zn, Mn, Pb, Cd e Ca) migrados em soluções de ácidos orgânicos e em alimentos preparados em panelas de barro utilizando espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de emissão óptica, com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa, com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

### 4.2 ESPECÍFICOS

- Determinar metais e avaliar a migração dos mesmos em panelas de barro produzidas em diferentes regiões do Brasil, utilizando o método da ASTM<sup>4</sup> C738.
- Determinar metais e avaliar a migração dos mesmos em panelas de barro produzidas em diferentes regiões do Brasil, utilizando ácidos acético, láctico, e cítrico, à temperatura ambiente e sob aquecimento, utilizando F AAS e ICP OES.
- Determinar, por ICP OES e ICP-MS, a migração de chumbo em alimento (moqueca de peixe, com e sem azeite de dendê e leite de coco), preparado em panelas de barro produzidas na comunidade de Maragogipinho, Bahia.

---

<sup>4</sup> ASTM - *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2011)

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de lixiviação ácida para determinação de metais foram desenvolvidos no Laboratório de Bromatologia da UNIME (União Metropolitana de Educação e Cultura), Lauro de Freitas, BA. Os experimentos para as determinações por espectrometria atômica e para digestão de amostras, assistida por forno com radiação micro-ondas, foram realizados no Departamento de Química Analítica, do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA), junto ao grupo GPQA (Grupo de Pesquisa em Química Analítica) e ao grupo IDEIA (Grupo de Investigação, Desenvolvimento e Inovação Analítica).

### 5.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico utilizando água ultra-pura, com resistividade específica de  $18,2\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$ , obtida de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA).

Para processar os experimentos de lixiviação com os ácidos acético, cítrico e láctico, foram preparadas soluções aquosas desses ácidos orgânicos, conforme descrição a seguir:

Ácido acético 4% (v v<sup>-1</sup>): Uma alíquota de 40 mL do ácido acético (Merck, Alemanha), medida em proveta graduada de 50 mL, foi transferida para um balão de 1000 mL. O volume do balão foi completado com água.

Ácido cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> (~1,9%): uma massa de 19,21 g do ácido cítrico (Dinâmica, Brasil), foi dissolvida e diluída para 1000 mL com água.

Ácido láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup>: Uma alíquota de 6,4 mL do ácido láctico 85% (Synth, São Paulo) foi diluída para 1000 mL com água.

Para a determinação dos metais nas soluções ácidas, lixiviados das painelas de barro em estudo, foram utilizadas soluções estoque, contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> (*Quemis High Purity*) de cada um dos metais

Os reagentes utilizados no procedimento de digestão das amostras, para determinação do chumbo foram: peróxido de hidrogênio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v v<sup>-1</sup>) (Merck, Alemanha), HNO<sub>3</sub> 65% (m m<sup>-1</sup>) (Merck, Alemanha), purificado em destilador de ácidos (Milestone, *sub-boiling distillation*) e HCl 37% (m m<sup>-1</sup>)

(Merck, Alemanha) e uma solução estoque elementar, contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (*Quemis High Purity*) do elemento Pb.

## 5.2 EQUIPAMENTOS

No procedimento de digestão das amostras, assistido por radiação micro-ondas, foi empregado forno de micro-ondas com cavidade, modelo ETHOS EZ (Milestone, Sorisole, Itália). O equipamento tem capacidade para 10 frascos de 100 mL, confeccionados em TMF (PTFE, politetrafluoretileno modificado). O equipamento possui ainda sensor de temperatura e pressão, que possibilita uma maior segurança no processo de digestão. Para descontaminação, os frascos de TMF foram aquecidos em estufa por um período de 4 h a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo em seguida colocados em banho de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  10% v v<sup>-1</sup>), por 24 h.

As determinações de cobre, ferro, níquel, zinco, manganês, chumbo e cádmio foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama (F AAS) e fonte contínua de alta resolução, Analytik Jena (Berlim, Alemanha), modelo ContrAA 700, equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio da XBO301, monocromador *double-echelle* de alta resolução e detector de dispositivo de carga acoplada (CCD), com uma resolução de cerca de 2 pm por pixel na região do ultravioleta distante. As medições foram realizadas nos seguintes comprimentos de onda: Cu (324 nm), Fe (248 nm), Ni (232 nm), Zn (213 nm), Mn (279 nm), Pb (217 nm) e Cd (228 nm). O número de pixels do detector utilizado foi igual a 3 (pixel central 1).

Para a determinação dos metais que apresentaram resultados abaixo do limite de detecção (LD) do F AAS, foi empregado um espectrômetro de emissão óptica, com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), simultâneo com visão axial (Vista Pro, Varian, Melbourne, Austrália), com tocha de quartzo de corpo único, equipado com arranjo óptico Littrow, rede Echelle e detector de estado sólido com arranjo CCD (*Charge Coupled Device*). O sistema de introdução de amostras era constituído por uma câmara de nebulização do tipo *Sturman-Masters* de PTFE e um nebulizador com ranhura em V, *V-Groove*. As condições operacionais do ICP OES estão descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições operacionais de medidas do espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Parâmetro	Condições
Radiofrequência do gerador (MHz)	40
Detector sólido CCD	(167-785 nm)
Sistema óptico – Policromador	Grade de difração <i>Echellee</i> prisma de dispersão de CaF <sub>2</sub>
Câmara de nebulização	<i>Sturman-Masters</i>
Nebulizador	Ranhura em V ( <i>V-Groove</i> )
Potência de medida (W)	1200
Tempo de integração do sinal (s)	2,0
Gás do plasma (L min <sup>-1</sup> )	15
Gás auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	1,5
Gás de nebulização (L min <sup>-1</sup> )	0,80
Bombeamento da amostra (mL min <sup>-1</sup> )	0,70
Elementos, comprimentos de onda (nm) e tipo de linha	
	Cu 324,754 (I)    Cu 327,395 (I)    Cu 213,598 (II)
	Fe 238,204 (II)    Fe 259,940 (II)    Fe 234,350 (II)
	Mn 257,610 (II)    Mn 259,372 (II)    Mn 260,568 (II)
	Zn 213, 857 (I)    Zn 202,548 (II)    Zn 206,200 (II)

(I) = linha de átomo

(II) = linha do íon

Para determinação do chumbo, em concentrações traço, foi empregado o espectrômetro de massas, com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), de baixa resolução (quadropolo), modelo XSeries II (*Thermo Electron Corporation*). A configuração do instrumento utilizou uma câmara de nebulização, resfriada por sistema Peltier, com pérola de impacto, tocha de quartzo de parte única com injetor de 1,5mm e nebulizador concêntrico. Foram escolhidos os isótopos do chumbo: <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb e <sup>208</sup>Pb, porém só foram considerados os resultados do isótopo <sup>208</sup>Pb. As condições operacionais do ICP-MS estão descritas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições operacionais de medidas do espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

Parâmetro	Condições
Potência de RF (W)	1300
Extração, V	-184
Tempo de parada, MS	10
Vazões dos gases:	
Plasma (L min <sup>-1</sup> )	13
Auxiliar (L min <sup>-1</sup> )	0,7
Nebulizador (L min <sup>-1</sup> )	0,89
Fluxo gás cela colisão/reação (L min <sup>-1</sup> )	0,18
Condições	<sup>140</sup> Ce <sup>16</sup> O <sup>+</sup> / <sup>140</sup> Ce <sup>+</sup> <2% e <sup>137</sup> Ba <sup>++</sup> / <sup>137</sup> Ba <sup>+</sup> <3%
Fenda diferencial (DA), V	- 40,8
Medições, <i>scans</i>	3 – 30
Modo de análise	<i>Peak Jump</i>
<i>Dwell time</i> (ms)	10
<i>Replicatas</i>	3
<i>Sweeps</i>	100
Inclinação Hexapole, V	- 4,0
Sinal <sup>115</sup> IN (1 mg L <sup>-1</sup> )	> 40 kcps
Gás CCT	H <sub>2</sub> /He
Fluxo do Gás CCT (L min <sup>-1</sup> )	6,5

### 5.3 CÁLCULO DO LIMITE DE DETECÇÃO (LD) E DO LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)

Há vários conceitos para limite de detecção (LD). Em um deles, Thompson, Ellison e Wood (2002), dizem que “limite de detecção (LD) é a menor concentração ou quantidade do analito, na amostra teste, que pode ser, de forma confiável, diferente de zero”. Outros autores dizem que o limite de detecção (LD) é um parâmetro que indica a menor concentração de um analito em um determinado método, sem necessariamente quantificá-lo. O LD é muito importante, principalmente quando são analisadas amostras com um teor muito baixo do analito, como em análise de traços. Já o limite de quantificação (LQ) é a menor concentração que pode ser quantificada, dentro dos limites de precisão e exatidão do método utilizado (RIBEIRO et al., 2008; INMETRO, 2003).



Os LD e LQ utilizados no presente estudo foram calculados baseados nos parâmetros da curva analítica, segundo as fórmulas:

$$LD = 3x \frac{SD}{b}$$

$$LQ = 10x \frac{SD}{b}$$

onde SD é o desvio padrão dos brancos e b é o coeficiente angular da curva analítica.

#### 5.4 EXATIDÃO

A exatidão de um método é “a concordância entre o resultado de um ensaio e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro”. Para avaliar a exatidão de um método, são utilizados materiais de referência certificados (MRC), comparação de resultados entre laboratórios (interlaboratoriais) ou métodos e ensaios de recuperação de analito (INMETRO, 2003).

No presente estudo foi utilizado o material de referência certificado (MRC), fígado de tubarão (*Squalus acanthias*), da *National Council Research Canada*, DOLT-4®. A concentração certificada de Pb nesse MRC é de 0,16 (± 0,04) mg Kg<sup>-1</sup>. Esse material foi digerido, em forno micro-ondas.

#### 5.5 AQUISIÇÃO DAS PANELAS

Foram utilizadas panelas de barro adquiridas dos seguintes locais: Vitória (ES), Porto Real do Colégio (AL) e Itabaiana (SE). Da Bahia, as panelas foram adquiridas dos municípios de Irará (comunidade de Caboranga), Itatim (comunidade da Lagoa do Canto), Maragogipe (comunidade de Coqueiros), Aratuípe (no distrito Maragogipinho), além dos municípios de Santo Estêvão e Antônio Cardoso.

A escolha dos locais para aquisição das panelas foi feita em função da aptidão manufatureira e/ou da cultura gastronômica do local. Em algumas

comunidades produtoras (Lagoa do Canto, Caboranga e Maragogipinho), a compra foi feita no local da produção das panelas (olaria), para acompanhar o processo de elaboração das peças. Essa visita “*in loco*” serviu também para fazer um comparativo das diferentes técnicas de produção das panelas: com ou sem aditivo sintético, uso ou não do torno e forma de elaborar a matéria-prima (o barro). Das outras localidades produtoras das panelas, foram obtidas apenas informações sobre a maneira de elaborar os utensílios.

As panelas produzidas em Vitória (ES) foram adquiridas na comunidade de Maragogipinho. Segundo informações dos vendedores, existe um intenso intercâmbio comercial entre estas duas regiões produtoras. O mesmo transporte que traz as peças de Vitória para Maragogipinho leva as peças de Maragogipinho para Vitória.

De cada localidade, foram adquiridas seis unidades de tamanho uniforme e que variaram, em capacidade de volume, de 200 a 2500 mL.

Da comunidade de Maragogipinho (BA), foram adquiridas panelas de barro, com as seguintes características:

- a. Com impermeabilização interna (“vidrado”) - 18 panelas com volume aproximado de 900 mL,
- b. Sem impermeabilização interna - 12 panelas de barro com a mesma capacidade (900 mL),
- c. Panelas tipo cumbuca, com “vidrado” - 24 unidades e capacidade aproximada de 200 mL.

Maragogipinho é a única localidade que produz panelas de barro com e sem vidrado, quando comparado às outras localidades produtoras de panela de barro, que fizeram parte deste estudo.

Todos os experimentos foram realizados com panelas de primeiro uso. Antes da utilização, as panelas de barro passaram por um procedimento de higienização e de “impermeabilização” interna, denominado “cura” (QUINTAES, 2005b). Durante esse procedimento, as panelas foram lavadas com água da torneira e detergente neutro, em seguida, foram adicionadas três colheres de sopa de óleo de soja dentro das panelas. O óleo de soja foi distribuído em toda a superfície interna da panela que, em seguida, foi aquecida até a formação de fumaça. Posteriormente, as panelas foram retiradas do aquecimento e

colocadas na bancada para resfriar a temperatura ambiente. As panelas de Maragogipinho não sofreram o processo de cura, pois já tinham o vidrado.

Béqueres de vidro foram utilizados para a preparação dos ensaios em branco dos experimentos (ASTM C738, 2011). Estes béqueres são fabricados à base de borossilicato e, portanto, não contem chumbo na sua estrutura (BUNKER; ARNOLD, 1986; PEDESSEAU; ISPAS; KOB, 2014).

#### 5.6 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO DE METAIS DE PANELA DE BARRO, UTILIZANDO O MÉTODO ASTM C738.

Foram escolhidas, aleatoriamente, duas unidades de panela de barro, produzidas na comunidade de Maragogipinho: uma panela sem vidrado (Psv1), capacidade de 890 mL e uma panela com vidrado (impermeabilização interna), Pcv2, com capacidade de 850 mL. Ácido acético (4% v v<sup>-1</sup>) foi colocado nas panelas, estas foram tampadas e deixadas à temperatura ambiente por 24 h. Depois desse tempo, foram retiradas alíquotas de 30 mL, em triplicata, para a determinação de Pb por F AAS. Esta análise preliminar foi realizada antes da utilização do método ASTM C738.

Depois dos testes preliminares, foi feita a avaliação da migração de metais em panelas de barro produzidas em Maragogipinho e em outras regiões do Brasil, utilizando ácido acético como simulante de alimentos<sup>5</sup>, baseado no método ASTM C738. Esse método é específico para determinação de cádmio e chumbo, lixiviados de utensílios de cerâmica, com superfície vitrificada. A determinação dos metais foi feita por espectrometria de absorção atômica por chama (F AAS).

Segundo o método, um volume de ácido acético 4% (v v<sup>-1</sup>), deve ser utilizado para preencher a panela até que o volume final da solução ácida alcance 7 mm abaixo da borda de cada panela. O experimento foi realizado em seis panelas similares e, nesse caso, empregou-se 800 mL da solução de ácido acético em cada panela. As panelas foram tampadas e mantidas à temperatura ambiente, em contato estático, por 24 h (Figura 7).

---

<sup>5</sup> Simulante de alimentos “é um produto que imita o comportamento de um grupo de alimentos que tem características semelhantes” (BRASIL, 2001).

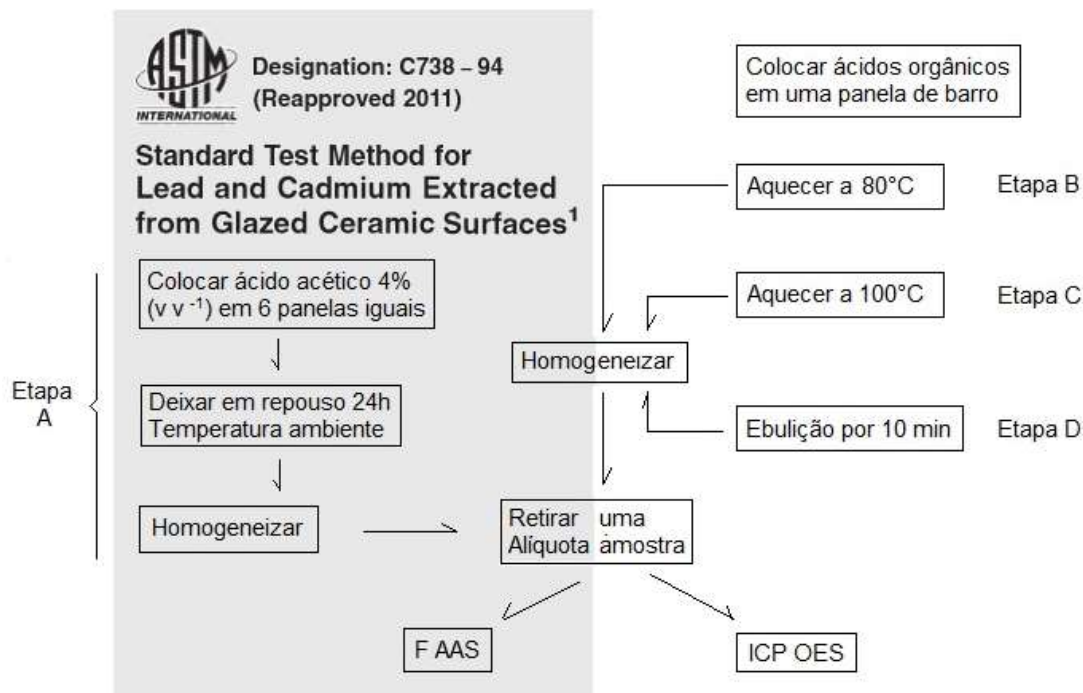
Figura 7 - Panelas de barro produzidas na comunidade de Maragogipinho, contendo solução de ácido acético



Fonte: o autor

Ao final do tempo estabelecido, foi feita uma agitação branda na solução ácida (de cada panela), sem tocar nas paredes (Figura 8, Etapa A, destaque cinza) e retiradas alíquotas de 30 mL (triplicata) de cada panela, para a determinação de cádmio e chumbo.

Figura 8 - Etapas do procedimento para avaliar a migração de Pb e Cd de painéis de barro



Painéis impermeabilizadas com vidro, produzidas em Maragogipinho, denominadas de PM1, PM2, PM3, PM4, PM5 e PM6, foram submetidas ao procedimento para determinação de chumbo e cádmio. Este último metal foi pesquisado por ser um elemento naturalmente presente em minérios, junto com o chumbo (JÄRUP, 2003).

O método da ASTM C738, com determinação por F AAS, foi repetido utilizando painéis de Vitória (ES), Itabaiana (SE), além de painéis produzidas nas localidades baianas de Maragogipinho (sem vidro), Caboranga, e Coqueiros (seis unidades de cada). As soluções ácidas obtidas após contato com as painéis foram analisadas para a determinação de Pb, Cd, Zn, Fe, Cu, Ni, Ca e Mn. Para os elementos metálicos que apresentaram concentração abaixo do LD do F AAS, empregou-se ICP OES (Figura 9, etapa A). Nesta etapa, foram utilizadas ainda amostras obtidas de painéis produzidas em Itabaiana (SE), Porto Real de Colégio (AL), Caboranga, Santo Estevão, Antônio Cardoso, Itatim e Coqueiros. As painéis foram identificadas com os nomes das próprias localidades produtoras. Para este ensaio, o limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e o comprimento de onda ( $\lambda$ , nm) para cada elemento estão descritos na Tabela 6.

Tabela 6 – Limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e comprimento ( $\lambda$ ) de onda, para a determinação dos metais por F AAS e por ICP OES

Metais	$\lambda$ (nm)		LD (mg L <sup>-1</sup> )		LQ (mg L <sup>-1</sup> )	
	F AAS	ICP OES	F AAS	ICP OES	F AAS	ICP OES
Cd	228,802	226,5	0,06	0,108	0,02	0,36
Cr	*	267,716	*	0,031	*	0,105
Fe	248,327	238,204	0,77	0,012	0,26	0,063
Ni	232,003	216,555	0,12	0,042	0,39	0,14
Mn	279,482	257,61	0,11	0,036	0,38	0,122
Pb	217,001	220,353	0,09	0,055	0,31	0,186
Zn	213,857	213,857	0,20	0,038	0,67	0,126
Cu	324,754	327,395	0,07	0,032	0,22	0,107
Ca	422,673	318,127	*	0,016	*	0,055

\* Parâmetro não analisado

### 5.7 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO DE METAIS DE PANELA DE BARRO, UTILIZANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS

A migração de metais também foi avaliada na presença de diferentes ácidos orgânicos. Nessa etapa do trabalho, foram utilizadas outras novas panelas de barro de Maragogipinho com vidro (cinco unidades): duas panelas foram utilizadas para as análises com ácidos orgânicos sem aquecimento e três com os ácidos em aquecimento. As panelas foram lavadas com água e detergente neutro (antes do procedimento) e deixadas para secar à temperatura ambiente.

A coleta das soluções para determinação de metais lixiviados com ácidos orgânicos (ácido acético, láctico e cítrico) à temperatura ambiente foi realizada segundo procedimento descrito no item 5.6 (Figura 8, etapa A). Esses ácidos foram escolhidos, pois são encontrados com frequência em muitos alimentos.

Para coleta das soluções ácidas com aquecimento, foi utilizada uma panela para cada ácido: 800 mL dos ácidos acético 4% (v v<sup>-1</sup>), láctico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e cítrico 0,1 mol L<sup>-1</sup>, preenchendo o volume total de cada panela. As panelas com os referidos ácidos foram aquecidas em placa aquecedora até 80°C (Figura 8, Etapa B) e, nessa temperatura, 3 alíquotas de 30 mL foram retiradas e colocadas em tubos de centrífuga. Posteriormente, o volume das panelas foi

novamente completado com as soluções ácidas para o volume inicial (7 mm abaixo da borda) e a temperatura aumentada até 100 °C (Figura 8, Etapa C). Nessa temperatura, foram colhidas mais três alíquotas, de 30 mL de cada experimento e colocados em tubos de centrífuga. Novamente o volume da panela foi completado com as soluções ácidas e depois de 10min de ebulição (Figura 8, Etapa D), mais 3 alíquotas, de 30 mL, foram coletadas. Os tubos foram armazenados em geladeira, para posterior determinação dos metais. As amostras coletadas com ácido acético 4% (v v<sup>-1</sup>) foram analisadas por F AAS e apresentaram, para a maioria dos metais, concentrações abaixo dos limites de detecção do método. Para aumentar a sensibilidade das determinações, as amostras coletadas com os outros ácidos foram determinadas por ICP OES. A Figura 8 resume os procedimentos descritos nos tópicos 5.6 e 5.7.

#### 5.8 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA A AVALIAÇÃO DA MIGRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E CADMIO EM ALIMENTO PREPARADO EM PANELA DE BARRO

A análise da migração e determinação de chumbo e cádmio em amostras de alimentos cozidos em panelas de barro (com vidrado) produzidas na comunidade de Maragogipinho, BA, foi realizada por ICP OES. As amostras que apresentaram concentrações traço do metal foram analisadas em ICP-MS. A moqueca de peixe foi preparada em condições reais, com e sem a adição de azeite de dendê e leite de coco. O peixe utilizado foi o filé de merluza que, junto com outros ingredientes (cebolinha, pimentão, tomate, coentro, hortelã, limão, sal, extrato de tomate, óleo de soja, azeite de dendê e leite de coco), foram adquiridos em um mercado da cidade de Feira de Santana, Bahia, Brasil. Duas panelas de barro impermeabilizadas com vidrado e identificadas como P1 e P2 (panelas novas e de primeiro uso) foram utilizadas. A moqueca foi preparada em panelas com capacidade volumétrica de 970 e 850 mL, respectivamente. Dois béqueres de vidro (capacidade de 800 mL), identificados como B1 e B2 foram utilizados para o ensaio em branco. Duas panelas menores, tipo cumbucas (Figura 9), também impermeabilizadas com vidrado, (novas e de primeiro uso) com capacidade volumétrica de 200 mL, foram utilizadas para armazenar a moqueca que foi imediatamente preparada nos béqueres B1 e B2.

O objetivo da transferência da moqueca de um recipiente (béquer) para outro (cumbuca) foi simular condições de preparo e o costume de restaurantes especializados, onde o alimento é cozido em panelas de alumínio ou aço inoxidável, mas é servido em panelas de barro vitrificadas.

Figura 9 - Panelas de barro tipo cumbuca, usadas para armazenamento da moqueca, após preparo em béquer



Fonte: O autor

Outros materiais utilizados no preparo da moqueca foram: balança, liquidificador e fogão domésticos, termômetro, recipientes plásticos (copo descartável), colher de pau e fita para determinação de pH. Foram utilizados ainda recipientes de plástico para acondicionar as amostras e caixa de isopor com gelo, para transporte das amostras, do local do preparo, até o laboratório. Alguns desses materiais estão mostrados na Figura 10.

Figura 10 - Materiais e utensílios utilizados no preparo da moqueca de peixe



Fonte: o autor



O preparo da moqueca foi feito em domicílio e a chefe de cozinha preparou as porções da moqueca de peixe, segundo sua própria fórmula (receita), (APÊNDICE A) sofrendo influência apenas com relação aos critérios de separação de cada utensílio (P1 e P2; B1 e B2), para evitar a contaminação química, por manipulação inadequada.

Inicialmente, uma pequena porção do filé de merluza (50g) foi triturada, com pistilo de madeira, em recipiente de vidro (Figura 11) para avaliar a concentração de Pb e Cd na amostra “*in natura*”. Esta amostra foi homogeneizada, acondicionada em recipiente de plástico, identificada (Peixe “*in natura*” - PN) e posteriormente colocada em congelador.

Figura 11 - Filé de merluza “*in natura*” triturado em recipiente de vidro, com pistilo de madeira



Fonte: o autor

### 5.8.1 Etapas de preparo e codificação das amostras de moqueca de peixe

Depois da retirada de uma porção do filé de merluza para análise da amostra “*in natura*” (PN), foi adicionado, no restante da amostra, sal de cozinha (NaCl), suco de limão e alho triturado. Este material ficou descansando por uma hora em cuba de plástico (Figura 12).

Figura 12 - Filé de merluza pré-temperado



Fonte: o autor

Após o tempo de descanso da amostra pré-temperada, todo o conteúdo foi triturado em liquidificador (Figura 13a). Os outros ingredientes (tempero verde, composto de tomate, pimentão, cebolinha, coentro e hortelã) foram adicionados ao peixe triturado (Figura 13b). Posteriormente, foi realizada a distribuição homogênea das porções nas panelas (P1 e P2) e nos copos tipo béquer (B1 e B2), antes do cozimento. O extrato de tomate e o óleo de soja (gotas) foram colocados antes do cozimento. Durante o processo de preparo da moqueca e imediatamente antes do término do cozimento, foram adicionados, apenas em B1 e P1, azeite de dendê (CEPERA®, SP) e leite de coco (SOCOCO®, FRUTEB, São Cristóvão, SE). As amostras em B2 e P2 não foram tratadas com azeite de dendê e leite de coco.

Figura 13 - a) Filé de peixe triturado em liquidificador doméstico; b) Filé de peixe triturado e adição dos outros ingredientes (temperos)



Fonte: o autor

As etapas de preparo das amostras nos béqueres (B1 e B2) são descritas a seguir:

**a.** Depois de cozida e resfriada, uma porção da moqueca (50g) de cada béquer, foi transferida para recipiente de plástico, envolvida em filme plástico e armazenada no freezer. Essa porção correspondeu ao tempo zero ( $t=0$ ) do armazenamento após o preparo e identificado com a letra X. Logo, estas amostras B1 e B2 foram identificadas com o código B1-X e B2-X.

**b.** Após a retirada dessas primeiras porções (B1-X e B2-X), o restante da moqueca que sobrou nos béqueres, ficou armazenado nos próprios béqueres à temperatura ambiente por 6h. Depois deste período, foram colocadas algumas gotas de água de torneira e levados a fogo brando, até à fervura ( $100^{\circ}\text{C}$ ). Depois de resfriado, outra porção de 50g foi coletada de cada copo béquer, identificada com a letra Y, correspondendo ao tempo de 6 h de armazenamento ( $t=6$ ). Estas amostras foram codificadas como B1-Y e B2-Y.

**c.** Mais duas porções da moqueca, que ficou armazenada à temperatura do ambiente por 24h, ( $t=24$ ) foram retiradas de cada béquer, e identificadas com a letra Z. Estas amostras foram codificadas como B1-Z e B2-Z.

Logo após o preparo das amostras de moqueca nos copos (B1 e B2), foram preparadas as amostras, utilizando as panelas de barro com vidrado (P1 e P2) como observado na Figura 14.

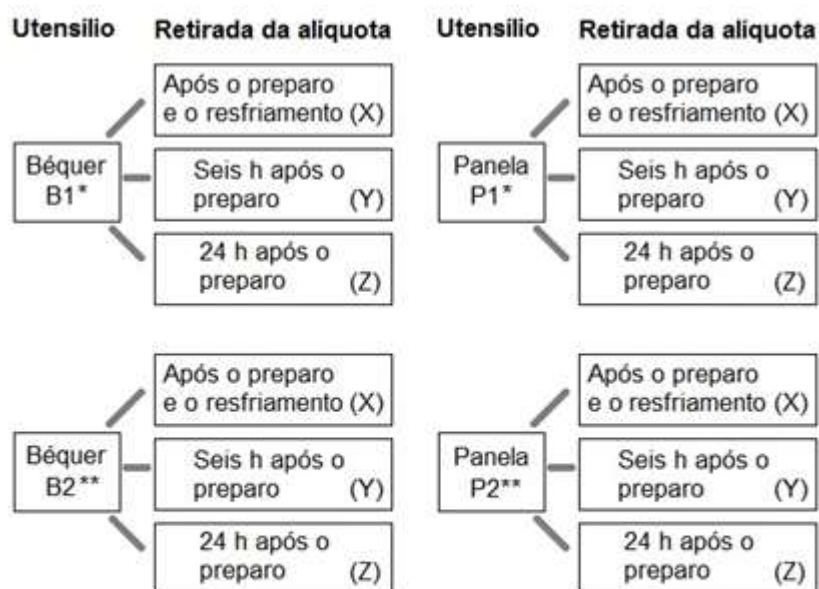
Figura 14 – Panelas com vidro (P1 e P2) utilizadas no preparo da moqueca de peixe



Fonte: o autor

Todas as etapas utilizadas no preparo das amostras em B1 e B2 foram repetidas para P1 e P2. As amostras das panelas P1 foram identificadas como P1-X, P1-Y e P1-Z de acordo com os tempos de armazenamento da moqueca após o preparo:  $t=0$ ,  $t=6$  e  $t=24$  h. A mesma codificação foi utilizada para P2, identificadas como P2-X, P2-Y e P2-Z (Figura 15).

Figura 15 - Esquema de coleta e codificação das amostras do filé de peixe antes da digestão



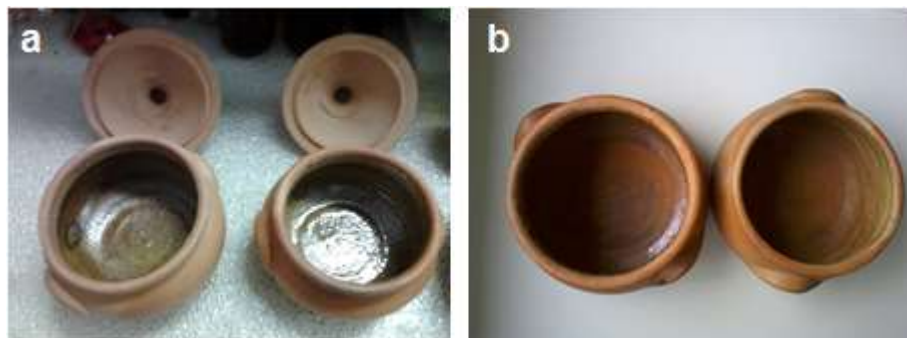
\* B1 e P1 - com azeite de dendê e com leite de coco

\*\* B2 e P2 - sem azeite de dendê e sem leite de coco

Após a retirada total da moqueca das panelas (P1 e P2), estas foram lavadas com detergente e bucha macia e colocadas para secar à temperatura

ambiente. Notou-se que o aspecto brilhoso do vidrado interno das panelas (Figura 16a) sofreu desgaste na superfície interna, pois houve perda do brilho, tornando-se fosca (Figura 16b).

Figura 16 - (a) Panelas de barro antes do uso; (b) panelas de barro depois do preparo da moqueca de peixe, mostrando o “vidrado” sem brilho.



Fonte: o autor

A última porção de cada béquer foi colocada nas cumbucas de barro vitrificadas e identificadas como: B1 CSA e B2 CSA (amostras oriundas do béquer B1 e B2 respectivamente e colocadas nas cumbucas sem aquecimento). Estas cumbucas não sofreram aquecimento, apenas armazenaram amostras quentes por aproximadamente 15min. Após resfriamento, o conteúdo de cada cumbuca foi retirado, colocado em recipiente plástico, envolvido com filme plástico, identificado e colocado no freezer. Como descrito anteriormente, a transferência da amostra de recipientes (béqueres B1 e B2) para outros (cumbucas) teve como objetivo avaliar a migração de metais na moqueca preparada em panelas livres de Pb, sob aquecimento e posterior armazenamento em panelas de barro vitrificadas, sem aquecimento em um intervalo de tempo curto.

Em todos os recipientes, antes da retirada das porções para congelamento, o pH foi medido com fita indicadora de pH e este se manteve em torno 6,5 em todas as amostras.

### **5.8.2 Digestão das amostras de moqueca de peixe**

Aproximadamente 300 mg de cada amostra de moqueca de filé de peixe preparada em béquer, panela ou transferida para cumbuca, além de uma massa de 300 mg da amostra certificada, DOLT-4®, foi pesada em balança

analítica (*Denver Instrument APX - 200*), em triplicata, diretamente no frasco digestor do forno micro-ondas para digestão. Foram acrescentados, a esse frasco, um volume de 4 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, 3mL de H<sub>2</sub>O e 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, finalizando um volume total de 8 mL. A acidez da mistura ficou em 8,1 mol L<sup>-1</sup>. O forno micro-ondas foi programado para uma temperatura de 180 °C, durante 34 min e mais um tempo de resfriamento de 10 min. A programação de aquecimento do forno micro-ondas está descrito na Tabela 7.

Tabela 7 – Programa de aquecimento (rampa de aquecimento) do forno micro-ondas <sup>(1)</sup>

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Temperatura (°C)
1	5	500	120
2	3	500	120
3	6	1000	180
4	20	1000	180

<sup>(1)</sup> Ventilação por 10 min

Depois da digestão, cada solução do digerido das amostras foi transferido para um tubo cônico e o volume completado para 20 mL com água ultra pura para diminuir a acidez, que ficou em aproximadamente 3,2 mol L<sup>-1</sup>. As soluções das amostras digeridas foram guardadas em refrigerador até a determinação dos metais no ICP OES ou ICP-MS. Para atestar a eficiência do processo de digestão das amostras de moqueca de peixe (com e sem dendê), as amostras digeridas foram analisadas, quanto à medida do teor de carbono residual, apresentando um percentual máximo de 6,32%.

### 5.8.3 Codificação e identificação das amostras de moqueca de peixe após digestão

O esquema de codificação e identificação das amostras, apresentado na Figura 15, serviu de base para a elaboração do esquema de codificação e identificação das amostras da moqueca de peixe, após processo de digestão para as análises espectrométricas. As amostras (triplicata) preparadas em béquer, panela ou transferidas para cumbuca foram pesadas em balança analítica. Assim, cada amostra X, Y ou Z, preparada em béquer (B1 e B2) ou em panela de barro (P1 e P2), originou 03 amostras: 1, 2 e 3. As amostras preparadas em B1 (moqueca com dendê e leite de coco) foram identificadas

com os números de 1 a 9. Para cada série de 9 amostras, um ensaio em branco foi preparado, correspondendo ao número 10 (branco da primeira série). As amostras preparadas em B2 (moqueca sem dendê e leite de coco) foram identificadas de 11 a 19. O branco desta série correspondeu ao número 20. As amostras preparadas em P1 (com dendê e leite de coco) foram identificadas com os números de 21 a 29. O número 30 representou o branco desta série. As amostras de P2 (sem dendê e leite de coco) foram identificadas de 31 a 39. O número 40 representou o branco desta série.

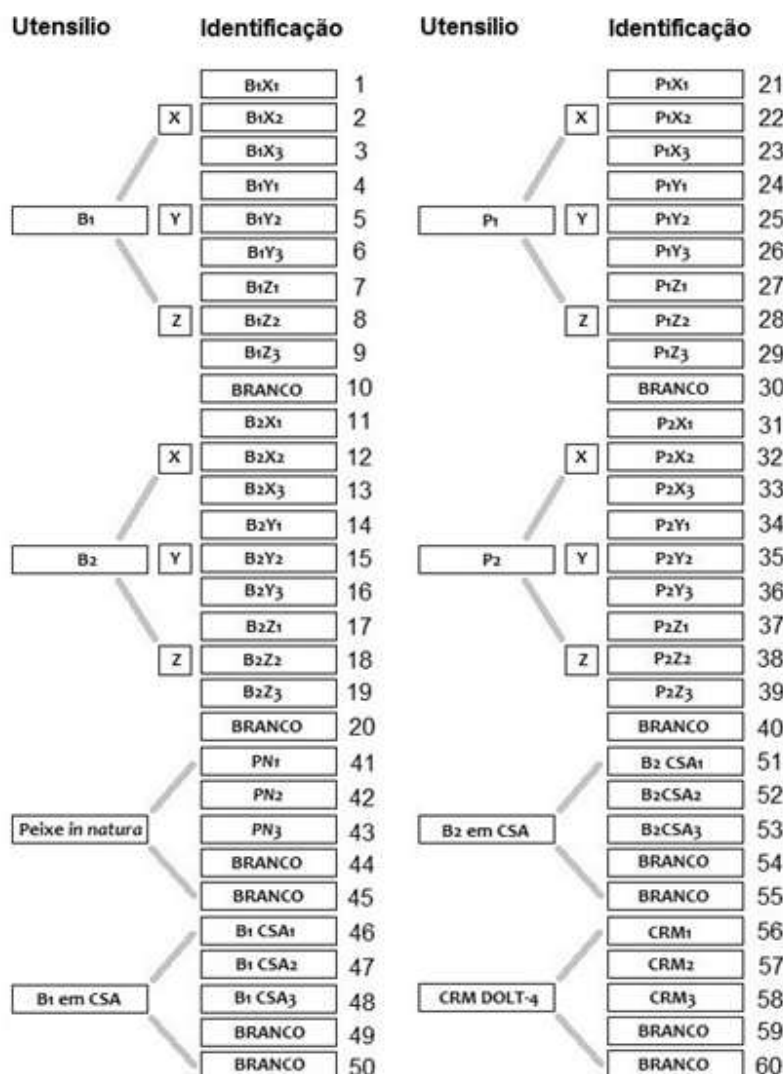
A partir da amostra 41, até a amostra de número 60, foram identificadas as amostras, em triplicata, do filé de peixe “in natura” (PN), as amostras de B1 transferidas para cumbuca sem aquecimento (B1 CSA), amostras de B2 transferida para cumbuca sem aquecimento (B2 CSA) e as amostras do material certificado (CRM DOLT-4<sup>®</sup>). Nesta sequência, para cada amostra, dois ensaios em branco foram preparados.

As triplicatas das amostras do filé de peixe *in natura* foram numeradas de 41 a 43. Os números 44 e 45 representaram os dois brancos desta série. As triplicatas das amostras de B1 CSA foram numeradas de 46 a 48 e os números 49 e 50 representaram os brancos desta série. As amostras de B2 CSA receberam a numeração de 51 a 53. Para esta série, foram preparados dois brancos que receberam os números 54 e 55. A triplicata da amostra de material certificado (CRM DOLT-4<sup>®</sup>) foi identificada com os números de 56 a 58. Os números 59 e 60 representaram os brancos desta série.

A Figura 17 resume, em esquema geral de codificação e identificação das amostras de moqueca de peixe antes e após digestão. Após codificação e identificação, as amostras digeridas foram colocadas na geladeira (4°C), para a determinação e avaliação da migração de metais por ICP OES e ICP-MS.



Figura 17 – Esquema completo de codificação e identificação das amostras de moqueca de peixe antes e após o processo da digestão



**B1:** Moqueca cozida com azeite de dendê e leite de coco em bquer de vidro

**B2:** Moqueca cozida sem azeite de dendê e sem leite de coco em bquer de vidro

**P1:** Moqueca cozida com azeite de dendê e leite de coco em panela de barro com vidrado

**P2:** Moqueca cozida sem azeite de dendê e sem leite de coco em panela de barro com vidrado

**B1 em CSA:** Moqueca cozida com azeite de dendê e leite de coco em bquer de vidro e transferido para cumbuca de barro sem aquecimento

**B2 em CSA:** Moqueca cozida sem azeite de dendê e sem leite de coco em bquer de vidro e transferido para cumbuca de barro sem aquecimento

**CRM DOLT – 4:** Material certificado



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 ESTUDO DO TEOR DE CHUMBO EM PANEAS DE BARRO ORIUNDAS DE MARAGOGIPINHO

Análises preliminares foram realizadas para avaliar a suspeita de que uma determinada comunidade produzia painelas de barro com um tipo de impermeabilização interna, supostamente, à base de chumbo. Essa suspeita foi gerada a partir da divulgação da dissertação de Pinto Neto (2008), mostrando a degradação ambiental no distrito de Maragogipinho, em função da produção de artefatos cerâmicos artesanais, dentre eles, as painelas de barro, que exige a retirada de grandes quantidades de barro e consumo de lenha da região.

Resultados prévios das concentrações de chumbo do lixiviado de uma painela de barro sem vidrado e outra com vidrado, utilizando ácido acético 4% (v v<sup>-1</sup>), armazenado por 24 h, à temperatura ambiente e determinadas por F AAS, mostraram que a concentração de Pb, migrada da painela com vidrado, foi muito elevada (4442 mg L<sup>-1</sup>), enquanto que a concentração de Pb na painela sem vidrado foi muito menor (0,54 mgL<sup>-1</sup>). Vale ressaltar que a concentração de Pb liberada da painela sem vidrado estava dentro do teor legal normatizado pela Portaria 27, da ANVISA (BRASIL, 1996). No entanto, a painela com vidrado liberou uma concentração de Pb bem superior ao teor de Pb normatizado por esta Portaria, que estabelece o limite máximo de migração de 4,0 mgkg<sup>-1</sup>. Este resultado sugeriu uma contaminação por Pb, em decorrência do material utilizado (vidrado) para impermeabilizar a painela. Esses resultados serviram de base para dar continuidade aos estudos com o objetivo de avaliar a lixiviação de chumbo em painelas de barro, utilizando método específico, ASTM C738.

### 6.2 DETERMINAÇÃO DE CHUMBO E CADMIO, EM PANEAS DE BARRO PRODUZIDAS EM MARAGOGIPINHO PELO MÉTODO ASTM C738

A partir dos dados do ensaio preliminar, as análises foram repetidas, seguindo o método da ASTM C738, com o objetivo de confirmar os dados do experimento anterior. Foi analisada a lixiviação e determinada a concentração

de chumbo e de cádmio, uma vez que o método é específico para estes metais. Painéis com vidro, produzidas em Maragogipinho, identificadas de PM1 a PM6, foram submetidas ao mesmo método de lixiviação com determinação por F AAS. Dos dois elementos pesquisados, somente o Pb foi detectado, enquanto que as concentrações de Cd ficaram abaixo do limite de detecção ( $LD = 22 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Os resultados da determinação do Pb estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentração de Pb migrado de painéis de barro com vidro produzidas em Maragogipinho (n=3).

<b>Painel</b>	<b>Pb mg L<sup>-1</sup></b>
PM1	5878 ± 101
PM2	30326 ± 4786
PM3	12555 ± 435
PM4	12270 ± 806
PM5	13538 ± 119
PM6	17745 ± 672

Concentrações muito elevadas de Pb foram observadas, com uma variação de 5878 a 30326 mg L<sup>-1</sup>. Todas as painéis (de PM1 a PM6) foram painéis novos e com vidro interno. A variação entre a menor e a maior concentração observada foi de aproximadamente seis vezes. O LD para o Pb neste experimento foi calculado em 55  $\mu\text{g L}^{-1}$  e o LQ em 182  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Não foi observada erosão na superfície interna dessas painéis, apenas perda do brilho original.

A variação nas concentrações de Pb de painéis produzidas na mesma região, pode ser o resultado da falta de padronização no processo de impermeabilização das painéis. É possível que os oleiros não realizem uma homogeneização criteriosa da suspensão impermeabilizante (vidro) durante o tempo em que estão aplicando a mistura nas painéis. No início do processo, a suspensão tem um aspecto mais homogêneo, mas com o passar do tempo, há uma tendência de sedimentação do sólido em suspensão, o que diminuiria a concentração do Pb na parte superior do recipiente, enquanto o oleiro continua pincelado a suspensão na superfície interna das painéis. Conseqüentemente,

as painelas que tiveram a aplicação da suspensão, no início do processo de homogeneização do vidro, apresentariam uma concentração de Pb maior do que aquelas que tiveram a aplicação do impermeabilizante, com a suspensão sedimentada. Essa variação na concentração de Pb, no lixiviado de painelas de barro, está de acordo com resultados descritos por diversos autores (TROTTER, 1990; MEJIA; CRAIGMILL, 1996; LYNCH et al., 2008; VILLALOBOS et al., 2009; VALLES-MEDINA, et al., 2014).

Outro fator que poderia justificar a variação da concentração do Pb nessas amostras é o calor empregado nos fornos das olarias. Este não é uniforme nem adequado para a queima das peças e isso pode implicar em diferenças na deposição do vidro, resultando na lixiviação muito variável de lote para lote dos utensílios produzidos (ABOU-ARAB, 2001).

### 6.3 DETERMINAÇÃO DE METAIS EM PAINELAS DE BARRO PRODUZIDAS EM DIFERENTES LOCALIDADES

Baseado nos resultados dos experimentos anteriores, que mostraram concentrações de Pb muito elevadas nas painelas de Maragogipinho com vidro, foi feita a análise da lixiviação desse e de outros metais em painelas de barro produzidas em diferentes localidades. O procedimento de lixiviação descrito no método ASTM C738 foi mantido e estendido para a determinação de Cu, Zn, Fe, Ni e Mn, além do Pb e Cd. Foram analisadas painelas de barro produzidas em Vitória (ES), Itabaiana (SE), além de painelas produzidas nas localidades baianas de Maragogipinho (painela sem vidro), Caboranga (Irará) e Coqueiros (Maragogipe). As soluções ácidas coletadas destas painelas foram analisadas por F AAS.

As painelas foram identificadas com os nomes das próprias localidades produtoras, conforme mostrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Determinação de metais ( $\text{mg L}^{-1}$ )<sup>a</sup> por F AAS, lixiviados de panelas de barro, produzidas em diferentes localidades

Origem da panela <sup>b</sup>	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
Vitória (ES)	0,159 ( $\pm 0,005$ )	25,05 ( $\pm 0,89$ )	3,25 ( $\pm 0,20$ )	1,97 ( $\pm 0,05$ )	< 0,20
Itabaiana (SE)	< 0,07	0,14 ( $\pm 0,01$ )	0,15 ( $\pm 0,04$ )	< 0,09	< 0,20
Maragogipinho (BA)	0,305 ( $\pm 0,008$ )	18,68 ( $\pm 0,18$ )	3,66 ( $\pm 0,09$ )	0,19 ( $\pm 0,13$ )	1,55 ( $\pm 0,03$ )
Caboranga (BA)	< 0,07	0,230 ( $\pm 0,009$ )	< 0,11	< 0,09	< 0,20
Coqueiros (BA)	< 0,07	0,32 ( $\pm 0,07$ )	< 0,11	< 0,09	< 0,20

<sup>a</sup> Valores expressos em média e desvio padrão das triplicatas

<sup>b</sup> Todos os experimentos foram realizados em panelas de barro sem vidro

Com relação aos elementos químicos essenciais, determinados nessa fase do experimento, os dados da Tabela 9 mostram que o Fe foi liberado, em maior concentração, a partir das panelas de Maragogipinho e de Vitória. A migração de Fe, a partir das panelas de Vitória, alcançou quase o dobro do valor da IDR para o Fe (14 mg). A migração do Fe, a partir das panelas de Maragogipinho, ficou um pouco acima da citada IDR. Por outro lado, para as panelas das outras localidades, os teores de ferro migrados foram bem menores que a IDR. Existem poucos artigos reportando a determinação de metais essenciais em panelas de barro. Alguns estudos fazem referência à determinação de Fe, na forma de óxido de ferro férrico, na argila preparada para a elaboração da panela. O  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é chamado de hematita e é o composto que dá a cor avermelhada à peça cerâmica depois de queimada no forno. Borline e Caranassios (2007) utilizaram espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e analisaram a argila do Vale do Mulembá<sup>6</sup> e encontraram um teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de 6,40% ( $\text{m m}^{-1}$ ). Xavier e Menor (2014) também analisaram argila de uma comunidade próxima à cidade de Caruaru, no agreste de Pernambuco (Brasil) e também encontraram uma média de 6,31% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no

<sup>6</sup> O Vale do Mulembá é o local onde tradicionalmente as paneleiras de Goiabeiras (periferia de Vitória - ES) fazem as panelas de barro capixaba (BORLINE; CARANASSIOS, 2007).

barro utilizado para fazer as peças de cerâmica. Vale ressaltar que os autores acima citados determinaram o teor de ferro total em amostras de argila e não em amostras de lixiviado. Até o presente momento nenhum estudo fez referência à determinação de Fe nas panelas de barro produzidas em Maragogipinho. Do ponto de vista biológico, a migração de Fe de panelas de barro para o alimento, é um fator benéfico, uma vez que diminui o risco de anemia ferropriva (QUINTAIS, 2005a).

Com relação à lixiviação do Mn, as panelas de Maragogipinho e Vitória liberaram esse metal em maior quantidade do que as panelas dos outros municípios. Por ser um elemento traço importante, a lixiviação do Mn é benéfica para humanos, principalmente levando em conta a IDR que é de  $2,3 \text{ mg dia}^{-1}$ . A lixiviação de Zn e Cu ficou abaixo do LD do método ou foi baixa em todas as amostras, quando comparada aos valores de IDR de cada elemento.

O teor de Pb nas amostras lixiviadas, das panelas da maioria dos municípios produtores, ficou abaixo do LD do método. Entretanto, nas panelas de Maragogipinho e Vitória foram encontradas concentrações baixas de Pb, porém pouco acima do permitido pela legislação. Esses resultados sugerem uma contaminação por chumbo, uma vez que as panelas de Vitória foram adquiridas também em Maragogipinho, onde as olarias expõem as peças próximo do ambiente de produção (Figura 18). No momento da venda das panelas, não existia nenhum critério de manuseio na escolha das peças, confirmando a tendência de contaminação vinda do processo de aplicação do vidrado nas panelas, já descrito anteriormente. Vale ressaltar que as panelas ensaiadas, nessa etapa do experimento, não continham o vidrado. Esses resultados reforçam que a mistura usada no processo de vitrificação adicionado às panelas de barro de Maragogipinho contém efetivamente um composto à base de chumbo.

As amostras também foram analisadas para Cd e Ni, porém a concentração desses metais ficou abaixo do LD da técnica utilizada.

Figura 18 - Espaço de exposição e vendas de produtos cerâmicos em uma olaria de Maragogipinho



Foto: o autor

Considerando que, a maioria dos metais essenciais possivelmente migrados das panelas após aplicação do procedimento descrito no método da ASTM C738 não foram detectados pela técnica do F AAS, foi utilizado a espectrometria de emissão óptica, com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), para aumentar a sensibilidade das análises, em relação à detecção dos metais de interesse.

Utilizando amostras obtidas de panelas produzidas em Itabaiana (SE), Porto Real de Colégio (AL), Caboranga (Irará), Santo Estevão, Antônio Cardoso, Lagoa do Canto (Itatim) e Maragogipe (Coqueiros) só foram detectados, por ICP OES, apenas Fe e Ca. Os outros elementos minerais investigados não foram detectados pela técnica utilizada (Tabela 10).

Tabela 10 – Determinação de cálcio e ferro ( $\text{mg L}^{-1}$ ) lixiviados de panelas de barro produzidas em diferentes localidades

<b>Origem da Panela</b>	<b>Fe</b>	<b>Ca</b>
Itabaiana (SE)	$0,20 \pm 0,08$	$< 0,016$
Colégio (AL)	$0,49 \pm 0,09$	$< 0,016$
Caboranga (BA)	$0,25 \pm 0,03$	$< 0,016$
Santo Estêvão (BA)	$1,32 \pm 0,09$	$0,59 \pm 0,17$
Antônio Cardoso (BA)	$1,12 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$
Coqueiros (BA)	$0,32 \pm 0,07$	$< 0,016$

O lixiviado das panelas produzidas em Itatim apresentou concentrações abaixo dos limites de detecção, quando empregou-se o ICP OES, para todos os metais ensaiados e, por isso, os resultados das soluções das panelas produzidas, nesse município, não estão apresentados na Tabela 10. De todos os metais ensaiados, apenas Fe e Ca foram quantificados, mas apresentaram teores baixos, quando comparados com os respectivos valores de IDR de elementos essenciais.

Os resultados observados, desde o início dos experimentos, até os dados apresentados na Tabela 10, têm mostrado que as concentrações da maioria dos metais essenciais migrados das panelas produzidas nas localidades citadas nesse trabalho, ficaram abaixo dos LD das técnicas empregadas. Apenas o Fe e Mn, migrados das panelas produzidas em Vitória (ES) e das panelas sem vidro de Maragogipinho (BA), apresentaram concentrações um pouco mais elevadas, em relação aos valores respectivos de IDR. Os resultados mostraram que as argilas das regiões produtoras das panelas, que fizeram parte deste trabalho, apresentaram baixas concentrações de metais essenciais nos lixiviados analisados e, conseqüentemente, frustraram o interesse em continuar avaliando a migração desses elementos.

Um ponto importante nos resultados da lixiviação dessas panelas é que, apesar das baixas concentrações de metais essenciais determinadas nos lixiviados deste experimento, também não foram detectados metais tóxicos como Pb ou Cd.

Por outro lado, altas concentrações de Pb foram migradas das panelas impermeabilizadas com vidro, produzidas em Maragogipinho. Considerando que o método ASTM C738 faz referência ao uso do ácido acético como agente lixiviante em armazenamento estático à temperatura ambiente, por 24 h, foi avaliada a possibilidade da migração do Pb nestas panelas, utilizando, além do ácido acético, outros ácidos orgânicos (lático e cítrico), aquecidos e na temperatura ambiente.

#### 6.4 MIGRAÇÃO DE METAIS DE PANELA DE BARRO, PRODUZIDAS EM MARAGOGIPINHO, UTILIZANDO ÁCIDOS ORGÂNICOS

Baseado nas altas concentrações de Pb migradas das painéis impermeabilizadas com vidro, produzidas em Maragogipinho e, considerando a importância da exposição desse elemento tóxico, para a saúde pública, nessa etapa do trabalho, as análises foram direcionadas exclusivamente para o estudo da migração do Pb nestas painéis. Inicialmente, a avaliação da lixiviação e determinação do Pb foi feita por F AAS, utilizando ácido acético (4% v v<sup>-1</sup>) sob aquecimento. Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11– Determinação de Pb lixiviado de painéis de barro com vidro, produzidas em Maragogipinho, utilizando, como agente lixiviante, ácido acético (4% v v<sup>-1</sup>) sob aquecimento

<b>Meio Lixiviante</b>	<b>Pb (mg L<sup>-1</sup>)</b>
Ácido acético 80°C	442 ± 8
Ácido acético 100°C	646 ± 36
Ácido acético 100°C por 10 min	848 ± 32

Foi observado um aumento da concentração de Pb na solução, com a elevação da temperatura do ácido (de 80 e 100°C, por 10min), alcançando concentrações bem elevadas. Esses resultados ratificam a presença e a lixiviação de Pb, presente no vidro, onde o Pb é facilmente liberado das paredes das painéis, com o aquecimento do ácido. As concentrações de Pb observadas nas painéis de barro com vidro descritas na Tabela 11 são bem menores, do que as concentrações apresentadas na Tabela 7 (resultado da análise da migração com o ácido acético à temperatura ambiente por 24 h). É provável que a menor migração de Pb decorra do menor tempo de contato entre o ácido acético e a painela (apenas alguns minutos). Além disso, deve-se considerar a falta de uniformidade na aplicação artesanal do vidro na painela, que pode acarretar em diferentes quantidades de chumbo nas paredes das painéis.

Após avaliar a migração de Pb utilizando ácido acético (4% v v<sup>-1</sup>) aquecido, como agente lixiviante, foi realizada a análise com os ácidos cítrico e



lático ( $0,1\text{mol L}^{-1}$ ), sob aquecimento e à temperatura ambiente, utilizando a técnica do ICP OES para determinação do metal. Os resultados estão apresentados na Tabela 12. Esses ácidos foram utilizados pelo fato de serem encontrados com frequência na composição de diversos alimentos. Além disso, muitos alimentos são tratados com limão, rico em ácido cítrico, (principalmente pescados e aves) antes do cozimento.

Tabela 12 – Determinação de Pb migrado de panelas de barro com vidro produzidas em Maragogipinho utilizando como agentes lixiviantes os ácidos lático e cítrico ( $0,1\text{mol L}^{-1}$ )

<b>Meio Lixivante (Ácido)</b>	<b>Pb (<math>\text{mg L}^{-1}</math>)</b>
Lático, 24h*	$1837 \pm 236$
Lático, 80°C	$2319 \pm 116$
Lático, 100°C	$4518 \pm 135$
Lático, 100°C, 10min	$6977 \pm 113$
Cítrico, 24h*	$1226 \pm 63$
Cítrico, 80°C	$1950 \pm 194$
Cítrico, 100°C	$2148 \pm 214$
Cítrico, 100°C, 10min	$2580 \pm 95$

\* Temperatura ambiente por 24 h

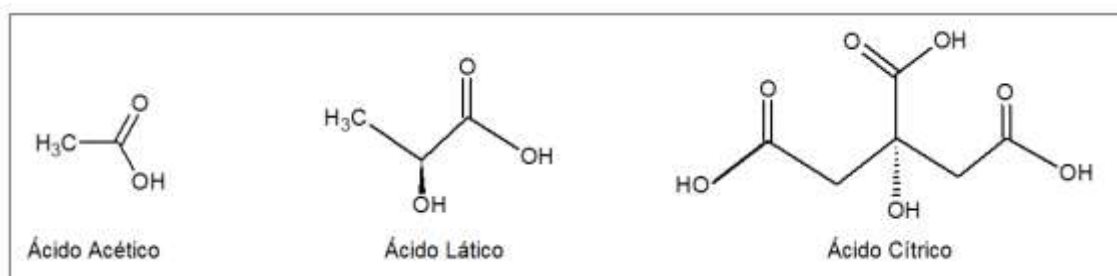
Após 24 h de contato com ácido lático ( $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ) à temperatura ambiente, o teor de Pb alcançou uma concentração elevada ( $1837\text{ mg L}^{-1}$ ). Quando o ácido foi aquecido, foi observado uma migração crescente de Pb e, quando a temperatura atingiu  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a concentração de Pb foi maior do que a concentração lixiviada nas 24 h, com o mesmo ácido. A concentração de Pb continuou aumentando, com o aumento da temperatura do ácido. Quando a temperatura da solução ácida atingiu  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , houve um aumento de quase 100% na concentração de Pb lixiviado. Estes valores atingiram a concentração máxima de  $6977\text{ mg L}^{-1}$  na temperatura de  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 10 min.

A lixiviação do Pb com ácido cítrico  $0,1\text{ mol L}^{-1}$  (Tabela 12), no geral, foi menor, quando comparado à lixiviação com o ácido lático. À temperatura ambiente, por 24 h, a concentração de Pb alcançou  $1226\text{ mg L}^{-1}$  e aumentou com a temperatura de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1950\text{ mg L}^{-1}$ ). A concentração de Pb continuou

aumentando e, após 10 min de ebulição, esta concentração chegou a 2580 mg L<sup>-1</sup>, apresentando um percentual de aumento, na concentração lixiviada, bem menor em relação à lixiviação com o ácido láctico.

A lixiviação de Pb, utilizando os ácidos láctico e cítrico (0,1 mol L<sup>-1</sup>), foi mais efetiva do que a lixiviação com o ácido acético 4% (v v<sup>-1</sup>), talvez pela diferença nas estruturas químicas dos ácidos: o ácido acético e o ácido láctico são monocarboxílicos e o ácido cítrico é tricarboxílico. Apesar de ser monocarboxílico, o ácido láctico possui uma hidroxila, além do grupamento carboxílico, o que favorece a característica quelante na molécula (Figura 19).

Figura 19 - Estruturas químicas dos ácidos acético, láctico e cítrico



Sabe-se que o ácido cítrico apresenta maior potencial de lixiviação, pois esse composto tem maior caráter ácido e maior capacidade quelante, em relação aos ácidos láctico e acético (SHEETS, 1999). A discrepância na capacidade de lixiviação observada com estes ácidos pode ter sido gerada também pela falta de critério no processo de produção dessas panelas, como a falta de uniformização na aplicação da camada de vidro.

Sheets (1999) analisou pratos decorados com pigmento à base de Pb, Cd e Zn, utilizando os ácidos acético, cítrico e láctico, para avaliar a capacidade de lixiviação de cada um desses ácidos fazendo sucessivas repetições. Os resultados das análises mostraram uma efetividade de lixiviação maior para o ácido cítrico, depois para o ácido láctico e, por fim, para o ácido acético. Deve ser levado em consideração que o estudo de Sheets (1999) foi feito em utensílios pigmentados, onde o metal era constituinte do pigmento.

A observação de altos teores de Pb lixiviado de panelas de barro com vidro, após utilização de ácidos orgânicos como simulante de alimentos, serviu de base para o estudo da lixiviação e determinação desse metal em alimentos.

## 6.5 MIGRAÇÃO DE CHUMBO EM ALIMENTO (MOQUECA DE FILÉ DE PEIXE)

Os dados apresentados até aqui mostram altas concentrações de Pb, lixiviadas de panelas de barro com vidrado, produzidas em Maragogipinho, utilizando ácidos orgânicos como simulante de alimentos. A lixiviação de metais tem relação com o pH: maior acidez, maior teor lixiviado (DONG; LU; LIU, 2015) e os alimentos podem apresentar pH ácido ou básico. Assim sendo, outras panelas de barro com vidrado, (denominadas P1 e P2), novas e de primeiro uso, foram utilizadas no preparo de moqueca de filé de merluza, simulando condições reais de cozimento da iguaria. Conforme descrito em Materiais e métodos (item 5.8.1), o pH das amostras da moqueca foi de aproximadamente 6,5.

### 6.5.1 Determinação de chumbo, por ICP OES, em moqueca de peixe preparada em panelas de barro

A Tabela 13 demonstra as concentrações de Pb, determinadas por ICP OES (LD = 0,0154 mg kg<sup>-1</sup> e LQ = 0,0512 mg kg<sup>-1</sup>), nas amostras de moqueca, preparadas em panelas de barro, com vidrado, produzidas em Maragogipinho.

Tabela 13 - Determinação de Pb (mg kg<sup>-1</sup>) migrado em amostras de moqueca de peixe, preparadas em panelas de barro, com vidrado, produzidas em Maragogipinho

Tempo de contato (h)	Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	
	P1*	P2**
Logo após o preparo (t=0)	6,56 ± 0,61	4,67 ± 0,01
6h após (t=6)	15,9 ± 1,4	9,81 ± 1,74
24h após (t=24)	25,0 ± 1,4	10,9 ± 0,6

\* Com azeite de dendê e leite de coco

\*\* Sem azeite de dendê e sem leite de coco

É evidenciado, nestes dados, um aumento crescente da lixiviação, em função do tempo de contato (armazenamento) da moqueca com as paredes da panela. Observa-se que, quanto maior o tempo de contato, maior é a migração de Pb da panela para o alimento. A concentração de chumbo, na P1 (moqueca preparada com azeite de dendê e com leite de coco), aumentou mais de duas vezes nas primeiras 6h de armazenamento. O contato da moqueca por 24h (se

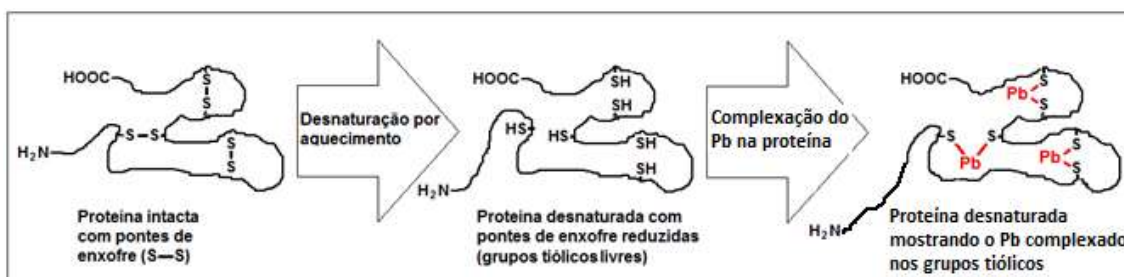
o alimento ficar em repouso na mesma panela do preparo, para consumir no outro dia), aumentou o teor de Pb lixiviado em mais de duas vezes, relacionado ao teor de Pb lixiviado do mesmo alimento preparado no dia anterior (Tabela 13).

Com relação à P2 (moqueca preparada sem azeite de dendê e sem leite de coco), foi observado também aumento da concentração de Pb lixiviado com o aumento do tempo de contato. Os teores de Pb lixiviados tanto de P1, quanto de P2, nos três intervalos de tempo de armazenamento, foram extremamente mais elevados que o limite legal estabelecido pela ANVISA, máxima de 4,0mg L<sup>-1</sup> (BRASIL, 1996). Apesar da panela P2 ter liberado menores concentrações de Pb, o teor do metal liberado, na amostra da moqueca, retirada logo após o cozimento, ainda está maior que o limite legal. Quando considerada a amostra preparada em P2, que ficou armazenada 24h após o preparo, a concentração de chumbo migrada chegou a ser mais que o dobro da concentração máxima recomendado pela ANVISA.

É provável que as maiores migrações de Pb observadas em P1 decorram das características químicas estruturais dos lipídeos usados no preparo da moqueca. O azeite de dendê é um óleo extraído da polpa do fruto do dendezeiro (*Elaeis guineenses*), na forma bruta (TRIGUEIRO; PENTEADO, 1993; EDEM, 2002), enquanto que o leite de coco (*Cocos nucifera*) é uma emulsão aquosa extraída do endosperma do coco maduro (BRASIL, 2000). Ambos, leite de coco (emulsão 20%) e azeite de dendê, são ricos em triglicerídeos contendo ácidos graxos saturados e insaturados (MURRAY et al., 2006; DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). Na forma de triglicerídeo, o lipídeo se torna menos reativo. A reatividade do triglicerídeo acontece devido à hidrólise, ao aumento do calor e à oxidação (MALACRIDA; JORGE, 2002). A hidrólise dos triglicerídeos é um fenômeno que acontece em meio ácido ou é catalisado por enzimas (lipases) e, conseqüentemente, os ácidos graxos são liberados dos triglicerídeos. Na presença de metais, a ressonância do grupamento carboxílico do ácido graxo, gera um caráter ácido fraco no ácido graxo, possibilitando a formação de sais insolúveis dos metais. O ácido graxo, como lixiviante, sofre ionização e o ânion do ácido graxo reage com o íon metálico, até a formação de um complexo neutro (SANTANA, 2008).

Com relação à lixiviação de Pb, durante o cozimento do filé do peixe, sem azeite de dendê e sem leite de coco, em P2, é possível que a migração do metal siga os mesmos princípios físico-químicos dos alimentos ricos em proteínas. O filé de merluza cru tem 16,6% de proteína (TACO, 2011). A grande maioria das proteínas sofre desnaturação quando aquecidas. As proteínas intactas (filé de merluza cru) têm grande quantidade de pontes dissulfeto (S – S), formadas pela reação de dois aminoácidos cisteína. Cada dupla de cisteínas forma uma ponte dissulfeto. Com a mudança de conformação dessas proteínas, no processo de desnaturação, as pontes dissulfeto, são reduzidas e desfeitas, formando os respectivos resíduos tiólicos na molécula de proteína desnaturada (NELSON; COX, 2011). Com isso, os grupamentos tiólicos, formados pela desnaturação, tornam-se alvos preferidos do Pb (FAO/WHO, 2011), conforme ilustrado na Figura 20. Seguindo essa linha de raciocínio, a ligação nos grupamentos tiólicos das proteínas pode acontecer com qualquer alimento proteico, como pescados, carnes e derivados, ovos, produtos da soja, feijões etc.

Figura 20 - Esquema mostrando a desnaturação da proteína com formação dos grupos tiólicos e a ligação com o chumbo



Fonte: Adaptado de NELSON; COX, 2011

A técnica de ICP OES mostrou-se eficiente para determinação de Pb lixiviado em amostras de moqueca de peixe preparadas em panelas de barro com vidro. Com relação às concentrações de Pb liberadas nas amostras do filé do peixe *in natura*, amostras preparadas nos béqueres (B1 e B2), amostras do material certificado (CRM DOLT-4®) e nas amostras preparadas no béquer e transferidas para as cumbucas (B1CSA e B2CSA), todas ficaram abaixo do LD da técnica. Por isso, foi utilizada a técnica do ICP-MS, para análise dessas amostras.

### 6.5.2 Determinação de chumbo, utilizando ICP-MS

A avaliação do teor de chumbo no filé de merluza *in natura*, utilizando a técnica de ICP-MS, reproduziu o resultado observado com a técnica do ICP OES, onde as concentrações de Pb permaneceram abaixo do limite de detecção (LD = 0,0582  $\mu\text{g kg}^{-1}$  e LQ = 0,1294  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para o ICP-MS). Os resultados obtidos por ICP OES e ICP-MS confirmaram que a amostra de peixe analisada, no presente trabalho, não apresentava contaminação por Pb, até esse LD. Desta forma, o filé de merluza *in natura* serviu como o branco da moqueca e corroborou com o achado de que o chumbo encontrado na moqueca preparada na panela de barro com vidrado foi exclusivamente liberado desse utensílio.

A Tabela 14 apresenta os resultados da análise da lixiviação de Pb apenas para o béquer B1, nos mesmos intervalos de tempo (t= 0, t= 6 e t= 24 h). Não foi observado aumento da lixiviação de Pb, ao longo dos tempos de exposição da amostra com o béquer. As concentrações de Pb, lixiviado do béquer B2, ficaram abaixo do LD, nos dois primeiros intervalos (t= 0 e t= 6 h). Para as amostras coletadas 24h após o preparo da moqueca, no mesmo béquer B2, as concentrações de Pb ficaram abaixo do LQ.

Tabela 14 - Concentração de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) lixiviada do béquer B1

		Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
<b>Tempo de contato (h)</b>		<b>B1*</b>
Logo após o preparo	(t=0)	0,07 $\pm$ 0,01
6h após	(t=6)	0,07 $\pm$ 0,02
24h após	(t=24)	0,07 $\pm$ 0,003**

\* Com azeite de dendê e com leite de coco

\*\* Neste caso, a redução do número de casas decimais, em relação aos algarismos significativos, induziria não variação.

Considerando que o béquer é fabricado com vidro borossilicato e que este não deve apresentar chumbo na composição do vidro, os dados da Tabela 14 parecem estar relacionados a erros indeterminados. As concentrações de chumbo nesse béquer ficaram próximas do LQ e não variaram em função do tempo, (diferente das concentrações de Pb migradas das panelas P1 e P2), se

mantiveram em  $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ . Assim, esses béqueres foram utilizados como brancos da lixiviação do Pb a partir dos utensílios (B1 e B2).

Para atestar a exatidão do estudo, foi feita a análise do material certificado, fígado de tubarão (DOLT-4<sup>®</sup>), em ICP-MS e os resultados comparativos estão apresentados na Tabela 15. Utilizando o teste t, para o nível de confiança de 95%, os dois valores foram estatisticamente semelhantes.

Tabela 15 - Comparativo entre a concentração de Pb declarada no material de referência certificado (CRM) DOLT-4<sup>®</sup> e a concentração encontrada

DOLT-4 <sup>®</sup>	Valor certificado <sup>(1)</sup>	Valor encontrado <sup>(1)</sup>
Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$0,16 \pm 0,04$	$0,14 \pm 0,08$

<sup>(1)</sup> Valores semelhantes para o nível de confiança de 95%

Finalmente, os resultados referentes às análises das amostras transferidas para as cumbucas, após o preparo em recipientes de vidro (béqueres B1CSA e B2CSA) estão apresentados na Tabela 16. O contato da moqueca com a cumbuca foi de 15min.

Tabela 16 - Determinação de Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) lixiviado de cumbucas que receberam amostras de moqueca preparadas em recipientes de vidro

Amostra	Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$ )
B1CSA*	$0,58 \pm 0,08$
B2CSA**	$0,51 \pm 0,13$

\* Com azeite de dendê e leite de coco

\*\* Sem azeite de dendê e leite de coco

As concentrações de Pb migradas das cumbucas frias (B1CSA e B2CSA), que receberam amostras de moqueca imediatamente após o cozimento em B1 e B2, foram muito baixas, quando comparadas a concentração de Pb descrita na legislação ( $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). É possível que essa baixa lixiviação do Pb tenha ocorrido em função do curto espaço de tempo (15 min) de exposição da moqueca dentro da cumbuca de barro sem aquecimento. Outro fator que pode ter contribuído para a pouca lixiviação do Pb das cumbucas de barro foi a pequena quantidade da porção de moqueca

transferida de B1 e B2 (somente 50 g), em relação ao volume da cumbuca (200mL).

Os resultados demonstrados na Tabela 16 sugerem que a transferência do alimento preparado em panelas de outros materiais (vidro, alumínio ou inox) e servido em utensílios de barro com vidrado (costume comum em muitas residências e restaurantes), liberam pequenas quantidades de Pb (abaixo do teor regulamentado pela ANVISA), quando este alimento é mantido por um curto período de tempo (15 min). Porém, é importante ressaltar que a intoxicação crônica por chumbo pode acontecer devido à exposição constante e repetida de pequenas quantidades desse metal, por longo período de tempo. Adicionalmente, lembrar que não existe nível seguro de exposição ao Pb, por menor que seja esse nível, sem o risco de efeitos tóxicos para jovens e crianças (BERGKVIST et al., 2010; MOODIE et al., 2013).

Considerando os altos teores de Pb encontrados em panelas de barro, com vidrado, produzidas na comunidade de Maragogipinho e levando em consideração que o Estado da Bahia tem grande aptidão gastronômica para o consumo de alimento preparado e/ou servido em panelas de barro, o preparo de alimentos, nesse tipo de panelas é um risco constante de contaminação por Pb. As consequências para a saúde humana e para o meio-ambiente continuam presentes, de forma silenciosa, mas que podem ter um desfecho negativo para a comunidade local e para os consumidores dos alimentos produzidos nessas panelas. Todos os esforços devem ser direcionados no sentido de informar os perigos da utilização deste produto e conscientizar estas comunidades para a não utilização de produtos à base de Pb como forma de tornar o utensílio mais atraente (aspecto vitrificado).



## 7 CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados, pode-se concluir que as panelas de barro sem vidrado, produzidas nas diferentes localidades citadas neste estudo, não apresentaram lixiviação de metais essenciais na quantidade da ingestão diária recomendada (IDR), exceto para as panelas de Maragogipinho (com vidrado) e Vitória que liberaram quantidades apreciáveis de ferro. Um dado positivo, em relação às panelas sem vidrado, produzidas nas comunidades desse estudo, é que não apresentaram lixiviação dos metais tóxicos, Pb e Cd. Por outro lado, foi observado que, somente nas panelas produzidas na comunidade de Maragogipinho, que recebiam a impermeabilização à base de chumbo (vidrado), houve lixiviação de altos teores de chumbo para o alimento, quando comparado aos limites legais.

Também foi observado que:

- Utilizando soluções de ácidos orgânicos (acético, láctico e cítrico), aquecidas, em panelas com vidrado, houve crescente migração de chumbo, com o aumento da temperatura. A maior migração do chumbo se deu com o uso do ácido láctico, talvez pela falta de uniformidade na aplicação da película do vidrado na panela, pois a literatura afirma que o ácido cítrico é um agente lixiviante mais eficiente.
- Panelas de barro, com vidrado, utilizadas para o preparo de moqueca de peixe (com e sem azeite de dendê e leite de coco) mostraram teores de chumbo muito altos, quando comparados aos limites estabelecidos pela ANVISA. A migração do chumbo foi maior na moqueca com azeite de dendê e leite de coco, quando comparada com a moqueca sem esses ingredientes. A migração de Pb aumentou também com o tempo de armazenamento do alimento na mesma panela do preparo.
- Em alimento (moqueca de peixe) preparado em béquer de vidro, a amostra do material certificado DOLT-4® e a amostra do filé do peixe *in natura*, apresentaram concentrações de Pb abaixo do LD das técnicas utilizadas (ICP OES e ICP- MS).

- Apesar do alimento (moqueca de peixe) preparado em béquer de vidro e transferido para cumbucas (com vidrado), apresentar lixiviação de Pb abaixo do limite estabelecido pela AVISA, é reconhecido que o perigo da intoxicação por chumbo reside na exposição a pequenas doses do metal, por tempo prolongado (intoxicação crônica).

## 8 PERSPECTIVAS

Dada a importância tóxica do chumbo, as painéis de barro impermeabilizadas com vidro, produzidas na comunidade de Maragogipinho, representam um grande risco à população, especialmente para as crianças, por serem mais vulneráveis a produtos tóxicos. A produção de painéis de barro com vidro representa ainda um risco ambiental, uma vez que Maragogipinho localiza-se em uma região estuarina, às margens do rio Jaguaripe, e não existe critério de descarte dos resíduos produzidos pela aplicação desse material nestas painéis.

Vale ressaltar que a comunidade de Maragogipinho, por ser reconhecida como grande produtora de artefatos cerâmicos pode produzir suas painéis de barro sem a adição desse impermeabilizante tóxico, sem comprometer a produtividade e o sustento dos oleiros locais. Os utensílios podem ser manufaturados de forma a melhorar a segurança toxicológica e a imagem da localidade. Para isso, é necessário implementar, nesta comunidade, projetos multidisciplinares capazes de garantir a continuidade da produção cerâmica. Análises para avaliar o grau de comprometimento ambiental (análise de solo, do pescado, de sedimento e das águas do rio) e a análise do grau de exposição e comprometimento da população local (avaliar o nível de Pb no sangue e no cabelo de crianças e adultos) serão necessárias. Estes projetos devem ter como objetivo a melhoria do processo produtivo das olarias, além de fornecer segurança toxicológica para o consumidor das painéis de barro produzidas na comunidade de Maragogipinho e, indiretamente, melhorar o turismo local e a credibilidade de aquisição de um produto artesanal livre de metais tóxicos.

Apesar dos dados apresentarem altas concentrações de chumbo nas painéis de barro com vidro, produzidas em Maragogipinho, deve ser considerado que o chumbo determinado, neste estudo, foi chumbo total e este não é totalmente absorvido pelo organismo. São necessários experimentos que determinem as espécies químicas do chumbo (espeiação), pois são as espécies efetivamente biodisponíveis ( $Pb^{2+}$ ), que devem ser quantificadas. Os estudos de espeiação devem priorizar principalmente os alimentos, por

constituírem matrizes complexas (contendo água e lipídeos), com possibilidade muito variada de reações químicas.

## 9 REFERÊNCIAS

- ABOU-ARAB, A. A. K. Release of lead from glaze-ceramicware into foods cooked by open flame and microwave. **Food Chemistry**, 73, 163 – 168, 2001.
- AGARWAL, P. et al. Studies on leaching of Cr and Ni from stainless steel utensils in certain acids and in some Indian drinks. **The Science of the Total Environment**, 199, 271 – 275, 1997.
- AGOSTINHO, S. M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, 27, 813 – 817, 2004.
- AKERMAN, M. **Natureza, Estrutura e Propriedades do Vidro**. CETEV - Centro técnico de elaboração do vidro, Saint Gobain, vidros Brasil, 2000.
- AL JUHAIMAN, L. A. Estimating Aluminum leaching from Aluminum cook wares in different meat extracts and milk. **Journal of Saudi Chemical Society**, 14, 131 – 137, 2010.
- ASTM. Designation: C738 – 94 (Reapproved 2011). **Standard Test Method for Lead and Cadmium Extracted from Glazed Ceramic Surfaces**, Pennsylvania 19428-2959, United States.
- AVILA, M. H, et al. Lead-Glazed Ceramics As Major Determinants of Blood Lead Levels in Mexican Women. **Environmental Health Perspectives**, 94, 117 – 120, 1991.
- BEALE, A. M.; CRAIGMILL, A. L.; WETZLICH, S. A Rapid Lead Test: Public Outreach and Testing to Detect Leachable Lead in Ceramic Ware. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 20, 423 – 426, 1991.
- BELGAIED, J. E. Release of heavy metals from Tunisian traditional earthenware. **Food and Chemical Toxicology**, 41, 95 – 98, 2003.
- BERGKVIST et al. Assessment of early-life lead exposure in rural Bangladesh. **Environmental Research**, 110, 718–724, 2010.
- BERNHOF, R. A. Cadmium Toxicity and Treatment. **The Scientific World Journal**, 1 – 7, Article ID 3946522013, 2013.
- BI, S. A Model describing the complexing effect in the leaching of aluminum from cook utensils. **Environmental pollution**, 92, 1, 85 – 89, 1996.
- BJERMO et al. Lead, mercury, and cadmium in blood and their relation to diet among Swedish adults. **Food and Chemical Toxicology**, 57, 161 – 169, 2013.
- BORLINE, M. C.; CARANASSIOS, A. **Caracterização química, mineralógica e física da argila do Vale do Mulembá, ES, utilizada na fabricação de painéis de barro**. CETEM, Centro de tecnologia mineral, Ministério da Ciência, tecnologia e inovação, 2007.

BLAUROCK-BUSH, E. The toxicit of metals. **The Original Internist**, 16, 185 – 187, 2009.

BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Portaria nº 27, de 18 de março, de 1996.

BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC Nº. 83, de 15 de setembro, de 2000.

BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução – RDC nº 91, de 11 de maio de 2001.

BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC nº 269, de 22 de setembro, 2005.

BRASIL, Ministério da Saúde, Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Resolução RDC nº 42, de 29 de outubro, 2013.

BUNKER, B.C.; ARNOLD, G.W. The Effect of Molecular Structure on Borosilicate Glass Leaching. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 87, 226-253, 1986.

CALARESI, A. C. M. A. Argila: Matéria-prima para Cerâmica Popular. Três casos – Rio Real (BA), Apiaí (SP) e Taubaté (SP). Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2014.

CARVALHO, F. M. et al. Chumbo no sangue de crianças e passivo ambiental de uma fundição de chumbo no Brasil. **Revista Panamericana de Salud Publica**, 13, 2003.

CENTER FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION (CDC). In: CDC response to advisory committee on childhood lead poisoning prevention (ACCLPP). Recommendations in “Low Level Lead Exposure Harms Children: A Renewed Call of Primary Prevention”, 2012.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, 30, 146 – 152, 2007.

COSTA, E. M. B. et al. Citocromos P 450 e biotransformação microbiana. **Revista de Patologia Tropical**, 33, 21 – 31, 2004.

CRQ – CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA. In: Química viva, 2011.

Disponível em:

<<http://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=ceramicasquimicaviva>>. Acesso em: 31 out. 2015.

CROSBY, N. T. Determination of Metals in Foods: A review. **Analyst**, 112, 226 – 267, 1977.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Química de alimentos de Fennema**. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2010.

DASCANIO, D; do VALLE, T. G. M. A associação entre variáveis sócio-demográficas e plumbemia em crianças. **Paidéia**, 18, 541-553, 2008.

DEMONT, M. et al. Migration of 18 trace elements from ceramic food contact material: Influence of pigment, pH, nature of acid and temperature. **Food and Chemical Toxicology**, 50, 734 – 743, 2012.

DONG, Z.; LU, L.; LIU, Z. Migration model of toxic metals from ceramic food contact materials into acid food. **Packaging Technology and Science**, 28, 545–556, 2015;

DIOGO, A. M. Cerâmicas de barro vermelho encontradas em entulhos do terremoto de 1531, na intervenção arqueológica da rua dos correios, Lisboa. **Revista Portuguesa de Arqueologia**, 3, 201 – 235, 2000.

DUTRA, E. **Da cerâmica arqueológica indígena à cerâmica artística contemporânea: uma questão de identidade cultural na formação e ação de professores**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, 2005.

EDEM, D.O. Palm oil: Biochemical, physiological, nutritional, hematological, and toxicological aspects: A review. **Plant Foods for Human Nutrition**, 57, 319 – 341, 2002.

FAO/WHO WORLD HEALTH ORGANIZATION, FOOD AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA). June 2011. Disponível em: [ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/JECFA\\_74\\_Summary\\_Report\\_4July2011.pdf](ftp://ftp.fao.org/ag/agn/jecfa/JECFA_74_Summary_Report_4July2011.pdf) >. Acesso em 01 nov. 2015.

FAROLLI, M. H.; SILVA, N. P. **Comida de Santo: também cozinha baiana**. 8. ed. Rio de Janeiro: Pallas, 1997.

FERRAZ, I. Maragogipinho e a tradição do barro. Rio de Janeiro: IPHAN, CNFCP, sala do artista popular, 155, 2009.

GONZÁLEZ-SOTO, E. et al. Migration of Lead and Cadmium from Ceramic Materials Used in Food Preparation. **Bulletin of Environmental Contamination Toxicology**, 65, 598–603, 2000.

GRAVE, P. et al. Cultural dynamics and ceramic resource use at Late Bronze Age/Early Iron Age Troy, northwestern Turkey. **Journal of Archaeological Science**, 40, 1760 – 1777, 2013.

GULMINI, M. et al. Composition and technological features of glazed pottery from Italy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 386, 1815 – 1822, 2006.

HASHEMI-MOGHADDAM, H. Investigation of Released Cadmium and Lead from Different Colors of Over Glaze Designs to Food Stuff in Different Conditions. **Journal of Chemical Health Risks**, 2, 19 – 21, 2012.

HERNANDEZ AVILA, M., et al. Lead-Glazed Ceramics As Major Determinants of Blood Lead Levels in Mexican Women. **Environmental Health Perspectives**, 94, 117 – 120, 1991.

HODGSON, E. **A Textbook of Modern Toxicology**. 3.ed. USA: John Wiley & Sons, inc. 2004.

HORIGUCHI, H. et al. Hypoproduction of erythropoietin contributes to anemia in chronic cadmium intoxication: clinical study on Itai-itai disease in Japan. **Archives of Toxicology**, 68, 632 – 636, 1994.

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQCGCRE – 008, 2003.

ISKANDER, F. Aluminium Content of Egyptian Breads. **Food Chemistry**, 35, 197 – 208, 1990.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, 68, 167–182, 2003.

KOLIGOWISKI, J.; HALPERIN, K. M. Stainless steel cookware as a significant source of nickel, chromium and iron. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 23, 211 – 215, 1992.

LEHMAN, R. L. **Lead Glazes for Ceramic Foodware**. USA: The International Lead Management Center, 2002.

LIU, J.; GOYER, R. A.; WAALKES, M. P. Toxic effects of metals. In: KLAASEN, C.D. **Casarett & Dull's Toxicology**. The basic science of poisons. 7. ed. New York: Mc. Graw Hill, 931 – 979, 2008.

LORENZI, T. F. **Manual de Hematologia Propedêutica e Clínica**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2006.

LUCAS, E. F. A.; CARANASSIOS, A.; BORLINI, M. C. Estudos preliminares de caracterização da argila do Vale do Mulembá – ES. XV Jornada de Iniciação Científica do CETEM, 2007. Disponível em: [www.cetem.gov.br/...de.../659\\_152a4f3b865bf9db6bdad68c71004a4f](http://www.cetem.gov.br/...de.../659_152a4f3b865bf9db6bdad68c71004a4f) >. Acesso em: 15 de Dezembro, de 2015.

LYNCH, R. et al. An assessment of lead leachability from lead-glazed ceramic cooking vessels. **Journal of Environmental Health**, 70, 36 – 40, 2008.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Alterations of Soybean Oil and a Mixture of “Dendê” Oil and Soybean Oil (1:1) During the Discontinuous Frying of Chips. **Brazilian Journal of Technology**, 6, 245 – 249, 2002.



- MATTE, T. D. et al. Acute high-dose lead exposure from beverage contaminated by traditional Mexican pottery. **Lancet**, 344, 1060 – 1065, 1994.
- MEJIA, E. G.; CRAIGMILL, A. L. Transfer of lead from lead glaze ceramics to food. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, 31, 581 – 584, 1996.
- MOHAMED, N.; CHIN, Y. M.; POK, F. W. Leaching of lead from local ceramic tableware. **Food Chemistry**, 54, 245 – 249, 1995.
- MOODIE, S. et al. The conjoint influence of home enriched environment and lead exposure on children's cognition and behaviour in a Mexican lead smelter community. **NeuroToxicology**, 34, 33 – 41, 2013.
- MUDGAL, V. et al. Effect of toxic metals on human health. **The Open Nutraceutical Journal**, 3, 94 – 99, 2010.
- MURRAY, R. K. et al. **Harper: Bioquímica ilustrada**. 26 ed., São Paulo: Atheneu, 2006.
- NAUM, M. Ambiguous pots: Everyday practice, migration and materiality. The case of medieval Baltic ware on the island of Bornholm (Denmark). **Journal of Social Archaeology**, 12, 92 – 119, 2012.
- NELSON, D; COX, M. M. **Princípios de Bioquímica de Lehninger**. 5. ed. Porto Alegre: Artmed, 2011.
- NI, L.; LI, S. Effects of organic matters coming from Chinese tea on soluble copper release from copper teapot. **Science of the total environment**, 389, 202 – 207, 2008.
- NTP (National Toxicology Program). **Monograph on Health Effects of Low-Level Lead**. U.S. Department of Health and Human Services, Washington, DC, 2012. Disponível em <<http://ntp.niehs.nih.gov/go/36443>>. Acesso em 31 out. 2015.
- OGA, S. **Fundamentos de Toxicologia**. 2. ed. S.P.: Atheneu, 2003.
- PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do Cádmi e Seus Compostos**. Centro de Recursos Ambientais, CRA, série cadernos de referência ambiental, 2001a.
- PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do Chumbo e Seus Compostos**. Centro de Recursos Ambientais, CRA, série cadernos de referência ambiental, 2001b.
- PEDESSEAU, L.; ISPAS, S.; KOB, W. First Principles Study of a Sodium Borosilicate Glass-Former II: The Glass State. **Cornell University Library**, 2014.

PESCIN, G. F. et al. Speciation of lead in seawater and river water by using *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent in the diffusive gradients in thin films technique. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 404, 1581 – 1588, 2012.

PINTO NETO, A. D. **A atividade ceramista artesanal de Maragogipinho e a relação com a degradação ambiental: perspectivas e sustentabilidade**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

PORTAL BRASIL. Disponível em: <<http://www.portalbrasil.net/americas.htm>>. Acesso em 31 nov. 2015

QUINTAES, K. D. et al. Migração de minerais de panelas brasileiras de aço inoxidável, ferro fundido e pedra-sabão (esteatito) para simulantes de alimentos. **Ciências e tecnologia de alimentos**, 24, 397 – 402, 2004.

QUINTAES, K. D. O uso das panelas de ferro como suprimento das necessidades diárias de ferro. **Revista Ciências Médicas**, 14, 529-536, 2005a.

QUINTAES, K. D. **Por dentro das Panelas**. São Paulo: Varela, 2005b.

RIBEIRO, F. A. L. et al. Planilha de Validação: Uma Nova Ferramenta Para Estimar Figuras de Mérito na Validação de Métodos Analíticos Univariados. **Química Nova**, 31, 164 – 171, 2008.

RICE, P. M. On the Origins of Pottery. **Journal of Archaeological Method and Theory**, 6, 1 – 54, 1999.

ROMIEU, I. et al. Environmental Urban Lead Exposure and Blood Lead Levels in Children of Mexico City. **Environmental Health Perspectives**, 103, 1036 – 1040, 1995.

SANTANA, D. C. **Extração de metais pesados de efluentes da indústria do petróleo utilizando derivados de óleos vegetais como extratantes**. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

SEI - Superintendência de Estudos Econômicos e Sociais do Estado da Bahia. Disponível em: <[http://www.sei.ba.gov.br/index.php?option=com\\_content&view=article&id=103&Itemid=94](http://www.sei.ba.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=103&Itemid=94)>. Acesso em 01 nov. 2015.

SCANCAR, J.; STIBILJ, V.; MILACIC, R. Determination of aluminium in Slovenian foodstuffs and its leachability from aluminium-cookware. **Food Chemistry**, 85, 151–157, 2004.

SHEETS, R. W. Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances. **The Science of the Total Environment**, 197, 167 – 175, 1997.

SILVA, J. M. M. P. **Exposição Profissional a Chumbo: utilização da protoporfirina-zinco (PPZ), na vigilância de saúde de trabalhadores expostos.** Tese de doutorado. Escola de Saúde Pública, Universidade Nova de Lisboa, 2002.

SPIHLHOLTZ, G. I.; KAPLAN, F. S. The problem of lead in Mexican pottery. **Talanta**, 27, 997 – 1000, 1980.

TACO 2011. **Tabela brasileira de composição dos alimentos.** Disponível em < [www.unicamp.br/nepa/taco](http://www.unicamp.br/nepa/taco) >. Acesso em 01 nov. 2015.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Química Nova**, 15, 1992.

THOMPSON, M; ELLISON, S. L. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. **Pure and Applied Chemistry**, 74, 835 – 855, 2002.

TRIGUEIRO, I. N. S.; PENTEADO, M. V. C. Características físicas, químicas e estado de oxidação de óleos de dendê brasileiros. **B. CEPPA**, 11, 103 – 112, 1993.

TROTTER, R. T. The Cultural Parameters of Lead Poisoning: A Medical Anthropologist's View of Intervention in Environmental Lead Exposure. **Environmental Health Perspectives**, 89, 79 – 84, 1990.

TURHAN, S. Aluminium contents in baked meats wrapped in aluminium foil. **Meat Science**, 74, 644 – 647, 2006.

VALLES-MEDINA, A. M. et al. Do Glazed Ceramic Pots in a Mexico-US Border City Still Contain Lead? **International Scholarly Research Notices**, 1 – 5, ID 474176, 2014.

VALADEZ-VEGA et al. Lead, cadmium and cobalt (Pb, Cd and Co) leaching of glass-clay containers by pH effect of food. **International Journal of Molecular Sciences**, 12, 2336 – 2350, 2011.

VEGA, P V; FLORENTINO, E M C L. **Toxicologia de los alimentos.** Instituto Nacional de Salud Publica Centro Nacional de Salud Ambiental, México, D.F. 2000.

VELAYUDHAN, P. V. **Studies of leaching of metals from food ceramics.** Thesis, The University of Waikato, 2013.

VERÍSSIMO, M. I. S.; OLIVEIRA, J. A. B. P.; GOMES, M. T. S. R. The evaluation of copper contamination of food cooked in copper pans using a piezoelectric quartz crystal resonator. **Sensors and Actuators B Chemical**. 111 – 112, 587 – 591, 2005.

VERÍSSIMO, M. I. S.; OLIVEIRA, J. A. B. P.; GOMES, M. T. S. R. Leaching of aluminium from cooking pans and food containers. **Sensors and Actuators B Chemical**, 118, 192 – 197, 2006.

VILLALOBOS, M. *et al.* Lead (II) detection and contamination routes in environmental sources, cookware and home-prepared foods from Zimatlán, Oaxaca, Mexico. **Science of the Total Environment**, 407, 2836 – 2844, 2009.

XAVIER, M. C. S.; MENOR, E, A. Matérias-primas argilosas da cerâmica tipo vitalino: caracterização e origem das reservas. **Estudos Geológicos**, 43 – 51, 2014.

WAITZBERG, D. L. **Nutrição Enteral e Parenteral na Prática Clínica**. Rio de Janeiro: Atheneu, 2000.

WHO (World Health Organization). **Ipcs Risk Assessment Terminology**. Geneva, 2004. Disponível em: <<http://www.who.int/ipcs/methods/harmonization/areas/ipcsterminologyparts1and2.pdf?ua=1>>. Acesso em 31 out. 2015.

WHO (World Health Organization). **Reducing Salt Intake in Populations**. France, 2006. Disponível em: <[http://www.who.int/dietphysicalactivity/Salt\\_Report\\_VC\\_april07.pdf](http://www.who.int/dietphysicalactivity/Salt_Report_VC_april07.pdf)>. Acesso em 01 nov. 2015.

WON-HEE, J., et al. Low Level of Lead Can Induce Phosphatidylserine Exposure and Erythrophagocytosis: A New Mechanism Underlying Lead-Associated Anemia. **Toxicological Sciences**, 122, 177 – 184, 2001

YBARRA, L. M.; COSTA, N. M. B.; FERREIRA, C.L.L.F. Interação cálcio e ferro: uma revisão. **Revista da Sociedade Brasileira de Alimentação e Nutrição**, 22, 85 – 107, 2001.

YOSHIDA, F. I. Itai-Itai disease and the countermeasures against cadmium pollution by the Kamioka mine. **Environmental Economics and Policy Studies**, 2, 215 – 229, 1999.

## 10 APÊNDICES

### APÊNDICE A – FÓRMULA (RECEITA) DA MOQUECA DE PEIXE

Ingredientes:

Filé de peixe (merluza).....	1 kg
Alho (um dente)	
Limão.....	1 un
Sal (NaCl) (a gosto)	
Leite de coco.....	50 mL
Azeite de dendê.....	30 mL
Extrato de tomate.....	1 colher de sopa
Óleo de soja (gotas)	
Tomate.....	1 un
Pimentão	
Cebolinha	
Coentro	
Hortelã	

Modo de preparar

Colocar o filé de peixe em uma cuba plástica e adicionar sal de cozinha (NaCl), suco de um limão e alho triturado. Deixar descansar, por uma hora. Após o tempo de descanso, colocar o filé pré-temperado em uma panela, cortar e adicionar, ao filé de peixe, os outros ingredientes (tempero verde, composto de tomate, pimentão, cebolinha, coentro e hortelã). Colocar também, antes do cozimento, extrato de tomate e óleo de soja (gotas). Durante o processo de fervura da moqueca e imediatamente antes do término do cozimento, adicionar azeite de dendê e leite de coco (uma colher de sopa para cada ingrediente). Deixar ferver uns cinco min. Retirar do fogo e degustar.