

Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica

Cidney Luiz Junior

**Determinação das Concentrações Cádmio e Chumbo em Produtos Lácteos
Contaminados Intencionalmente**

Uberaba

2024

Cidney Luiz Junior

**Determinação das Concentrações de Cádmi e Chumbo em Produtos Lácteos
Contaminados Intencionalmente**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Emiliane Andrade Araújo Naves

Coorientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

Uberaba

2024

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

L979d Luiz Junior, Sidney
Determinação das concentrações de cádmio e chumbo em
produtos lácteos contaminados intencionalmente / Sidney Luiz
Junior. -- 2024.
55 f. : il., tab.

Dissertação (Mestrado Profissional em Inovação Tecnológica) --
Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2024
Orientadora: Profa. Dra. Emiliane Andrade Araújo Naves
Coorientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

1. Leite. 2. Chumbo. 3. Cádmio. 4. Metais pesados. 5. Leite -
Contaminação. I. Naves, Emiliane Andrade Araújo. II. Universidade
Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 637.112

CIDNEY LUIZ JUNIOR

Determinação das concentrações Cádmio (cd) e Chumbo (pb) em produtos lácteos contaminados intencionalmente

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação Profissional em Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Triângulo Mineiro como requisito parcial para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 09 de fevereiro de 2024

Banca Examinadora:

Dra. Emiliane Andrade Araújo Naves – Orientadora
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dra. Carla Regina Costa
Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Dra. Fernanda Barbosa Borges Jardim
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Triângulo Mineiro



Documento assinado eletronicamente por EMILIANE ANDRADE ARAUJO NAVES, Professor do Magistério Superior, em 09/02/2024, às 16:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por CARLA REGINA COSTA, Professor do Magistério Superior, em 09/02/2024, às 16:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por FERNANDA BARBOSA BORGES JARDIM, Usuário Externo, em 15/02/2024, às 13:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 1171104 e o código CRC 1599E050.

Dedico aos meus pais Sidney Luiz e Maria Aparecida, à minha noiva Camila, aos professores do curso de licenciatura em química e aos técnicos de laboratório, pela ajuda e incentivo durante toda a minha caminhada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelas oportunidades e bênçãos concedidas e por me dar sabedoria e força para nunca desistir dos meus objetivos.

A meus pais, pelo apoio incondicional, os quais serei grato eternamente pelos ensinamentos e pelos exemplos de honestidade e determinação.

A minha noiva Camila, que esteve sempre ao meu lado nos momentos difíceis, sempre me apoiando e me incentivando a nunca desistir dos meus objetivos.

Aos meus amigos e professores do curso de química, professor Dr. Luís Antônio, professor Dr. Daniel Cerqueira e a professora Dra. Carla Regina Costa, pela ajuda e incentivo que me deram durante toda a minha caminhada. Aos meus amigos técnicos de laboratórios de química, Artur, Diógenes e Lorraine, pela ajuda que me deram. Ao meu amigo professor Dr. Pedro Ivo, que me incentivou a fazer mestrado na época de graduação. Agradeço ao Marcio, técnico de laboratório de alimentos que me ajudou durante toda a minha trajetória.

Agradeço aos funcionários da biblioteca da Univerdecidade e principalmente a Leila que esteve sempre disposta a me ajudar durante a minha trajetória.

Agradeço a minha orientadora professora Dra. Emiliane Andrade Araújo Naves pela paciência, dedicação, sabedoria e conhecimento compartilhado, serei sempre grato pela confiança depositada em mim e por me aceitar como seu orientando. Ao meu amigo e coorientador professor Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira, pelo apoio incondicional para comigo nos momentos de dificuldades os quais sempre buscou me ajudar quando possível, sou grato por toda dedicação e conhecimento compartilhado.

Deus abençoe a todos vocês que fizeram parte dessa minha trajetória.

“Vinde a mim, todos os que estai cansados e oprimidos, e eu vos aliviarei.”

Mateus 11:28

RESUMO

O leite e seus derivados são alimentos amplamente consumidos por variadas faixas etárias, especialmente por crianças e idosos, por isso é preocupante a contaminação, com o excedente de metais potencialmente tóxicos, principalmente, chumbo (Pb) e cádmio (Cd), devido aos efeitos adversos à saúde. Diversos fatores podem acarretar na contaminação do animal e conseqüentemente do leite proveniente deste. O leite, além do consumo fluido é também amplamente utilizado como matéria-prima de produtos lácteos. O presente estudo objetivou avaliar as concentrações livres e complexadas dos metais Cd e Pb, contaminados artificialmente em concentrações de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ e 10 mg kg^{-1} adicionados ao leite e ao creme de leite pasteurizado, matérias-primas usadas no processamento dos produtos queijo Minas Frescal e manteiga. O queijo foi produzido por coagulação enzimática e a manteiga por meio da agitação do creme de leite refrigerado. A análise dos metais Pb e Cd, nos produtos produzidos e coprodutos obtidos como soro e leiteiro, foi realizada por meio da abertura da amostra em bloco digestor, e em seguida, quantificados em espectrômetro de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES 5800). A preferência de interação pelos constituintes do leite, gordura ou proteína foi avaliada por meio da constante de formação do complexo (Kf). As concentrações detectadas de Pb e Cd foram maiores no queijo e na manteiga quando comparadas aos coprodutos soro de leite e leiteiro, indicando maior interação com a rede proteica do queijo e com a fase contínua da gordura na manteiga, em detrimento da fase aquosa dos coprodutos. A constante de formação estudada mostrou a estabilidade dos complexos que foram formados com Cd e Pb. As constantes de formação variaram de 5,67 a 11,85, com destaque na constante de formação para manteiga, com menor concentração inicial, a qual resultou em 11,85 para o Pb e 11,80 para o Cd. Quanto ao queijo, as concentrações de Pb^{2+} e Cd^{2+} , complexada na matriz do queijo, foi praticamente 10 vezes superior à concentração dos referidos íons na sua forma livre (não complexado com os grupos ligantes do queijo). Assim, por meio dessas análises, pôde-se compreender as interações nas matrizes dos produtos como manteiga e queijo, os quais tiveram maiores interações com os metais potencialmente tóxicos. Esses resultados apresentaram contribuição efetiva para demonstração da partição dos íons metálicos nos produtos de interesse, uma vez que, esses metais potencialmente tóxicos resultam em sérios problemas à saúde humana. Diante destes resultados, conclui-se também sobre a necessidade da implementação de práticas de monitoramento e controle de qualidade para reduzir o risco de contaminação na matéria-prima, além de boas práticas agrícolas, gestão ambiental e controle de processos industriais. A aplicação destas técnicas colaborará para a oferta constante ao consumidor final de produtos de qualidade.

Palavras-chave: leite; chumbo; cádmio; metais pesados; contaminação.

ABSTRACT

Milk and its derivatives are foods widely consumed by variety of age groups, especially by children and elderly, that is why it is worried about the contamination with the potentially toxic metal surplus, mainly lead (Pb) and cadmium (Cd) due to the adverse effects to health. Several factors can lead to the animals' contamination, and consequently, to the milk. Beyond the fluid consumption, milk is also widely used as dairy raw material. The aim of this paper is to assess the free and complex concentrations of the metals Cd and Pb, artificially contaminated at concentrations of 0.1 mg kg^{-1} and 10 mg kg^{-1} , added to the milk and pasteurized sour cream, raw materials used in the processing of Minas Frescal and butter products. The cheese was produced by enzymatic coagulation and the butter by stirring refrigerated sour cream. The analysis of the metals Pb and Cd in the products produced and co-products obtained such as the whey and buttermilk was carried out by opening the sample in a digester block, and then quantified in an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES 5800). The interaction preference for the constituents of milk: fat or protein, observing the tendency of partition of metals was assessed by the constant of the formation of the complex (Kf). The detected concentration of Pb and Cd were higher in cheese and butter when compared to whey and buttermilk co-products, indicating greater interaction with the protein network of the cheese and with the continuous phase of the fat in the butter, to the detriment of the aqueous phase of the co-products. The constant studied formation showed the stability of the complexes that were formed with Cd and Pb. The constants varied from 5.67 to 11.85. It was showed the formation constant for butter, with lower initial fortification, which resulted in 11.85 for Pb and 11.80 for Cd. As for the cheese, the concentrations of Pb^{2+} and Cd^{2+} , complexed in the cheese matrix, was almost 10 times higher than the concentration of these ions in their free form (not complexed with the binding groups of the cheese). Thus, through these analyses, it was possible to understand the interactions in the matrices of products such as butter and cheese, which had greater interactions with the potentially toxic metals. These results have presented effective contribution to demonstrate the partition of metal ions in products of interest, since these potentially toxic metals result in serious problems for human health. In the face of this result, it is also concluded about the necessity of implementation of monitoring practices and quality control to reduce the risk of contamination in the raw material, besides the good agricultural practices, environmental managing and industrial process control. The use of these techniques will collaborate on the constant offer to the final consumer of quality products.

Keywords: milk; lead; cadmium; heavy metals; contamination.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3 - Estrutura molecular do DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético).....	31
Figura 1- Fluxograma da produção da manteiga.....	24
Figura 2- Fluxograma para produção de queijo (etapa básica).....	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Limite Máximo Tolerado (LMT) no leite e derivados lácteos.....	21
Tabela 2- Contaminação de metais potencialmente tóxicos no leite e de seus derivados.....	23
Tabela 3- Concentração de Cd e Pb adicionados artificialmente ao leite no creme de leite pasteurizado.....	27
Tabela 4 – Massa a ser pesada de Cd e Pb para contaminação artificial no creme de leite pasteurizado	28
Tabela 5 – Massa a ser pesada de Cd e Pb para contaminação artificial no leite pasteurizado.....	30
Tabela 6 – Resultados dos teores de gordura (%) e proteína (%) das matérias primas.....	34
Tabela 7 – Média de quantificação dos metais potencialmente tóxicos de Cd e Pb (mg kg ⁻¹).....	35
Tabela 8 – Média de quantificação dos metais potencialmente tóxicos Cd e Pb na presença do DTPA.....	41
Tabela 9 – Média dos valores da constante de formação para os respectivos produtos contaminados artificialmente com Cd e Pb.....	42

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

- ANVISA** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- BMDLs** – Benchmark Dose Lower Confidence Limit
- DTPA** – Ácido Dietilenotriaminopentacético
- EUA** – Estados Unidos da América
- EMATER-MG** - Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Minas Gerais
- FAO/OMS** - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
- IUPAC** – International Union of Pure and Applied Chemistry
- IN** – Instrução Normativa
- ICP-OES** – Espectrômetro de Emissão Óptica de Plasma Indutivamente Acoplado
- ICTE** – Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas
- Kf** – Constante de Formação
- LMR** – Limite Máximo de Resíduo
- LMT** – Limite Máximo Tolerado
- L** - Ligante
- M** - Metal
- MD** – Complexo de DTPA com Metal
- ML** - Complexo
- PA** – Pró Análise
- QI** – Quociente de Inteligência
- RIISPOA** – Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal
- SIF** – Serviço de Inspeção Federal
- SILEMG** – Sindicato da Indústria de Laticínios no Estado de Minas Gerais
- USDA** – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
- EU** – União Europeia
- UFTM** – Universidade Federal do Triângulo Mineiro
- WHO** - World Health Organization

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1	A ECONOMIA NACIONAL E INTERNACIONAL DA INDÚSTRIA DE LÁCTEOS	15
2.2	O LEITE E A IMPORTÂNCIA À SAÚDE	16
2.3	METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E OS RISCOS À SAÚDE PÚBLICA	18
2.3.1	Cádmio e Chumbo e os Efeitos Colaterais na Saúde.....	19
2.4	CONTAMINAÇÃO DO LEITE DE VACA E DE SEUS DERIVADOS POR METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS.....	21
2.5	AGENTE QUELANTE DTPA (ÁCIDO DIETILENOTRIAMINOPENTACÉTICO)	23
3	OBJETIVOS	25
3.1	OBJETIVO GERAL.....	25
3.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	25
4	MATERIAL E MÉTODOS	26
4.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	26
4.1.1	Análises físico-químico do leite pasteurizado e do creme de leite pasteurizado	26
4.2	PROCESSAMENTO DE PRODUTOS LÁCTEOS.....	26
4.2.1	Produção de Manteiga	27
4.2.2	Produção de Queijo Minas Frescal	29
4.2.2.1	Digestão das amostras no bloco digestor.....	31
4.3	DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS CÁDMIO E CHUMBO EM DERIVADOS LÁCTEOS	32
4.4	QUANTIFICAÇÃO DE METAIS LIVRES EM DERIVADOS LÁCTEOS.....	32
4.4.1	Determinação da Constante de Formação (Kf) para Produtos Lácteos	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
5.1	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS	34
5.2	QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NOS DERIVADOS LÁCTEOS.....	34

5.3	DETERMINAÇÃO DOS METAIS LIVRES E DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO.....	40
6	CONCLUSÃO	43
	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Segundo o Regulamento de Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal (RIISPOA - art. 475), “denomina-se leite, sem outra especificação, o produto normal, fresco, integral oriundo da ordenha completa e ininterrupta de vacas sadias” (Brasil, 2017). O leite contém nutrientes importantes para o metabolismo humano, como proteínas de alto valor biológico, vitaminas B2, B12 e B5, e oligoelementos como ferro (Fe), cobre (Cu), cobalto (Co), zinco (Zn), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e selênio (Se). Para o público infantil, é uma fonte energética que ajuda no crescimento e no seu desenvolvimento (Varol; Sübül, 2020; Laverroux *et al.*, 2021; Jariyasopit *et al.*, 2021). Por outro lado, o leite puro e seus derivados podem conter metais pesados como cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), que preocupam, pois como consequência, podem causar danos à saúde pública, como doenças cancerígenas e não cancerígenas. A exposição a esses metais, seja por via respiratória ou ingestão de alimentos, podem ocasionar problemas fisiológicos para crianças recém-nascidas, mesmo em concentrações baixas. O acúmulo desses metais no corpo humano afeta o sistema respiratório, nervoso, gastrointestinal, cardiovascular e provoca problemas imunológicos (Castro Gonzales *et al.*, 2017a; Castro-González *et al.*, 2017b; Couto *et al.*, 2018; Mirmahdi *et al.*, 2021; Mohammadi *et al.*, 2019; Varol; Sünbül, 2020; Yahaya *et al.*, 2010).

Os metais pesados podem estar presentes no meio ambiente, em sua forma natural, no entanto, a poluição causada pelo homem, como nos processos de mineração, descarte de resíduos industriais ou domésticos e atividades agrícolas, é a principal fonte de contaminação dos solos, águas, plantas e outras áreas do ecossistema (Akhtar; Saeed; Ismail, 2015; Bing *et al.*, 2019; Zhao *et al.*, 2017). Estudos comprovam que a contaminação do leite de vaca por metais pesados é proveniente de águas contaminadas, assim como, o manejo de irrigação, uso de equipamentos agrícolas e aplicação de agrotóxicos utilizados na agricultura e nutrição animal, podendo ocasionar a contaminação cruzada de águas de fontes como lagoas, rios poços artesianos, que são destinadas para dieta das vacas (Castro-González *et al.*, 2018c; Yilmaz; Akinci; Akinci, 2009).

Neste contexto de demanda por produtos de qualidade, especificamente priorizando a segurança química, o estudo apresenta como propósito simular a

contaminação proposital com os metais cádmio e chumbo do leite cru refrigerado e o creme de leite, matérias-primas utilizadas na produção de queijo Minas Frescal e manteiga, respectivamente, e quantificar a as concentrações livre e complexada destes metais nos coprodutos resultantes e nos produtos prontos para o consumo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 ECONOMIA NACIONAL E INTERNACIONAL DA INDÚSTRIA DE LÁCTEOS

O Brasil é um dos países que mais contribui para produção e exportação do leite de vaca, no mundo. A produção se estende em quase todo o Brasil, sendo o estado de Minas Gerais considerado um dos maiores produtores de leite de vaca em todo o Brasil (Hott; Andrade; Magalhães, 2021). Em 2022, o estado de Minas Gerais tendo maior bacia leiteira, produziu em torno de 9,36 bilhões de litros (Milk Point, 2022, 2023).

O Brasil adquiriu 334 milhões de litros de leite do exterior, principalmente de países como Uruguai e Argentina (Queijos..., 2021). No entanto, as exportações não tiveram um crescimento extraordinário, mas foram relevantes para o país, passando de 34 para 42 milhões de litros de leite exportado. O número de laticínios registrados no Brasil comprova a alta demanda da produção de leite de vaca, pois segundo o SIF – Serviço de Inspeção Federal, há registros de 2.000 laticínios em atividade (Queijos..., 2021).

No ano de 2023, a União Europeia produziu, coletivamente, 143 milhões de toneladas de leite de vaca, sendo considerada o maior bloco produtor mundial de leite. Os Estados Unidos ficaram, em segundo lugar, produzindo em torno de 104 milhões de toneladas de leite de vaca (Statista, 2024). O Brasil é o terceiro maior produtor de leite no mundo, produzindo 34 bilhões de litros por ano, empregando cerca de 4 milhões de pessoas (Brasil, 2024).

O Brasil é considerado um dos maiores exportadores de queijo artesanal, realizado por métodos tradicionais e vinculação territorial e cultural. O estado de Minas Gerais comercializou para o mercado externo cerca de US\$ 5,3 milhões e embarcou 694 toneladas de queijo artesanal. Segundo dados apresentados pela EMATER-MG (Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural do Estado de Minas Gerais), o estado possui 8.370 agroindústrias familiares que cooperam com a produção de 31,4 mil toneladas de queijo artesanal (Governo..., 2023).

O estado de Minas Gerais é um dos maiores contribuintes para produção de queijos artesanais no Brasil (Costa *et al.*, 2022a). Grande parte da produção é destinada para a produção de queijos Minas Frescal, queijo minas padrão e o

provolone. Conforme os dados do Sindicato da Indústria de Laticínios no Estado de Minas Gerais (SILEMG), no ano de 2020, o estado contribuiu para a produção de 1,2 milhões de toneladas de queijos, o que demonstra grande importância no mercado econômico e na geração de empregos (Vasconcelos, 2022).

O consumo de produtos lácteos é de extrema importância para a população mundial. O consumo diário destes produtos é diversificado entre países, sendo comum ingerir, diariamente, 2 a 3 porções de leite e derivados como iogurte e queijo, em virtude de seus nutrientes e vitaminas que são essenciais para saúde, como lactose, lipídeos e proteínas bioativas (Gómez-Gallego; Gueimonde; Salminen, 2018).

Estudos realizados mostram que um terço do leite mundial é destinado para a produção de manteiga (Garcia; Conalco, 2019). O consumo da manteiga no Brasil tem aumentado significativamente, entre os consumidores. Na busca de uma dieta saudável, a manteiga é considerada um dos alimentos saudáveis, pois é constituída por gorduras naturais como ácidos graxos ou lipídeos, proteínas e vitaminas, que são de grande importância para organismo humano (Ferreira; Siqueira; Stok, 2021).

2.2 O LEITE E A IMPORTÂNCIA À SAÚDE

O leite e seus derivados são considerados uma das fontes nutritivas mais importante para uma alimentação saudável, pois em sua composição estão presentes macro e micronutrientes, como proteínas, vitaminas e ácidos graxos essenciais para os seres humanos no desenvolvimento da estrutura óssea e funções imunológicas. A presença de Ca no leite e em seus derivados demanda um consumo diário, com objetivo de desenvolver e fortalecer a estrutura óssea (Buzinaro; Almeida; Mazeto, 2006; Malbe *et al.*, 2010). Os ácidos linoleicos também estão presentes no leite, contribuindo em atividades enzimáticas, resistência vascular e funções imunológicas (Vogel *et al.*, 2020). Nos Estados Unidos, são recomendadas três porções diárias de leite, queijo ou iogurte, para atender a reposição de Ca no organismo humano, evitando fraturas ósseas (Willett; Ludwig, 2020). No Brasil, o Guia Alimentar elaborado pelo Ministério da Saúde no ano de 2014, não segue nenhum valor específico para o consumo diário de leites e derivados. No entanto, o Brasil segue as recomendações diárias para o consumo desses alimentos estabelecidos em vários países no mundo,

sendo recomendadas 2 porções ou 480-500 mL de leite ou derivados por dia (Siqueira, 2019).

A composição do leite é de 87% de água, 2,8% de caseína (proteína), 0,7% de soro (proteína), 3,7% de gordura e 4,8% de carboidratos como lactose (Nadugala *et al.*, 2022). Ambas as proteínas são fundamentais para uma alimentação saudável. O soro de leite, por exemplo, é constituído por aminoácidos como leucina, isoleucina e valina; diferentemente, a caseína possui em sua composição a histidina, metionina, fenilalanina. O consumo do leite apresenta outros benefícios à saúde, como as proteínas e peptídeos bioativos presentes no leite, que tem como função biológica inibir as ações bacterianas, infecções virais, infecções fúngicas, auxiliar no tratamento na redução de coágulos sanguíneos e atuar como agentes imunomoduladores e opioide (Mills *et al.*, 2011; Tang *et al.*, 2009).

As proteínas solúveis são compostas pela β -lactoglobulina, α -lactoalbumina, imunoglobulinas, albumina sérica, lactoferrina, lactoperoxidase, lisozima, proteose-peptona e transferrina. Há relatos na literatura dos efeitos destas proteínas na função imunológica, sendo a lactoferrina, lactoperoxidase e a lisozima, agentes antimicrobianos, enquanto a β -lactoglobulina, α -lactoalbumina e a lactoferrina já foram consideradas como funcionais para o tratamento de câncer em seu estado inicial (Jenssen; Hancock, 2009; Séverin; Wenshui, 2005; Sisecioglu *et al.*, 2010).

As vitaminas que estão presentes no leite são classificadas como lipofílicas (A, D, E e K) e hidrofílicas ou do complexo B (B1, B2, B3, B5, B6, B8, B9, B12). Os derivados do leite, como manteiga, creme de leite e queijo, contêm as vitaminas lipofílicas e hidrofílicas (Gaucheron, 2011). O consumo habitual de vitaminas é recomendado devido a algumas de suas funções protetoras no organismo humano, como a contribuição para efeitos antivirais, antioxidantes, anti-hipertensivos e anticarcinogênicos; ajuda na melhora da absorção de outros nutrientes; aumento da resistência a infecções; redução do risco de algumas doenças, como obesidade, diabetes tipo 2 e hipertensão (Pereira, 2014). Vale ressaltar que as vitaminas do complexo B são compostos orgânicos que possuem a mesma funcionalidade das coenzimas em reações catabólicas dos macronutrientes (Rubert *et al.*, 2017).

Para uma alimentação saudável, alguns derivados do leite são fundamentais para o organismo. O queijo por exemplo, possui constituintes importantes, como proteínas, ácidos graxos, minerais, cálcio, fósforo, vitaminas A e B (Costa *et al.*, 2022).

A manteiga é proveniente da gordura do leite, possui, em geral, 80% de gordura e 16% de água, sendo um dos produtos mais fabricados e apreciados pela população. As gorduras encontradas, tanto no leite como na manteiga, são compostas por ácidos graxos, como os ácidos linoleicos (Fan *et al.*, 2020; Gómez-Mascaraque *et al.*, 2020; Méndez-Cid *et al.*, 2017). O ácido linoleico pode conferir benefícios a saúde humana com propriedades antidiabéticas, anticarcinogênicas e imunológicas (Cruz *et al.*, 2017; Ni *et al.*, 2020).

2.3 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS E OS RISCOS À SAÚDE HUMANA

A literatura científica apresenta várias definições para metais pesados, que envolvem a densidade do elemento, massa atômica e número atômico. Essa definição se baseia em metais leves que possuem densidade abaixo de 4 g/cm³ e metais pesados para densidade acima de 4 g/cm³ (Duffus, 2002). Outras definições também são levadas em consideração, definindo metais pesados com densidade superior a 6 g/cm³ (Duffus, 2002). Os metais pesados também são classificados por possuírem números atômicos elevados, como por exemplo, Escândio (Sc) que possui número atômico 21 e Urânio (U), que possui o número atômico 92. São considerados metais pesados, considerando a definição de números atômicos, os elementos químicos Cd (48) e Pb (82), encontrados no meio ambiente, que podem ser prejudiciais ao se acumularem nos tecidos, tanto dos animais, quanto dos vegetais. Portanto, não há uma única definição por nenhum órgão, como, por exemplo, a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (Duffus, 2002).

Os metais potencialmente tóxicos estão presentes na natureza, como na água, solos e rochas. O acúmulo dos metais pesados na biosfera está associado à poluição causada pelo homem, ao descarte inadequado de resíduos industriais e comerciais (Mitra *et al.*, 2022).

Os principais contribuintes para a contaminação dos metais pesados são relacionados com o uso excessivo de pesticidas e fertilizantes, além do crescimento da industrialização. Como consequência, há o aumento das variedades de poluentes nos compartimentos ambientais, causando preocupações com a saúde pública e meio ambiente. Diferentemente de outros contaminantes, os metais pesados são compostos de alto risco ao organismo humano, mesmo em concentrações baixas, em

virtude da exposição ao longo da vida, do acúmulo de metais na cadeia alimentar e da decomposição inadequada (Boudebouz *et al.*, 2021). Em razão disso, a grande preocupação relacionada à exposição desses metais, tanto em animais e seres humanos, refere-se à facilidade de contaminação por estes elementos, podendo ser ingeridos através do consumo de água, alimentos ou inalação. O acúmulo desses metais no organismo pode gerar problemas nos sistemas nervoso, cardiovasculares e promover doenças cancerígenas (Năstăsescu *et al.*, 2020b).

Após compreendermos a grande preocupação desses metais potencialmente tóxicos no organismo, em sequência, serão descritos os efeitos colaterais dos metais potencialmente tóxicos chumbo e cádmio.

2.3.1 Cádmio e Chumbo e os Efeitos Colaterais na Saúde

Parker *et al.* (2022) comprovaram que a ingestão oral de metais pesados, como Pb e Cd, possui potencial cancerígeno. O excesso destes metais no organismo também pode levar a complicações como doenças sistêmicas não cancerígenas, afetando órgãos internos. A toxicidade pode desenvolver problemas neurológicos, reprodutivo, cardiovascular, hematológico, gastrointestinal, renal e musculoesquelético.

A contaminação de Pb em crianças tem preocupado os pesquisadores mundialmente. O efeito colateral deste componente tem levado ao déficit comportamental e cognitivo em crianças. De acordo com Neal e Guilarte (2013), a exposição de Pb em concentrações mais baixas tem provocado problemas no quociente de inteligência (QI) em crianças mais do que em concentrações mais altas. Concentrações equivalentes a $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ são suficientes para perda de QI em crianças (Neal; Guilarte, 2013). Segundo Li *et al.* (2019), baseado nas estatísticas no ano de 2016, a contaminação de Pb resultou na morte de 540.000 pessoas no mundo todo. Para Efsa (2010), a dose de referência (limite de confiança inferior – BMDLs (*benchmark dose lower confidence limit*)), as concentrações de Pb, na ordem de $0,05 \mu\text{g kg}^{-1}$ (peso corporal) em crianças, podem desencadear problemas neurotóxicos em uma ingestão dietética diária. Concentrações equivalentes a $1,50 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $0,63 \mu\text{g kg}^{-1}$ (peso corporal) podem causar complicações cardiovasculares e renais (Efsa, 2010).

De forma similar ao Pb, o Cd pode se acumular ao longo dos anos no organismo, podendo causar complicações futuras, efeitos crônicos e agudos na

saúde. Em crianças, a absorção deste metal é maior do que em adultos, uma vez que a criança está no processo de desenvolvimento (Castro-Bedriñana *et al.*, 2021). O Cd é um dos elementos que não sofre o processo de degradação metabólica, característica que o torna um dos elementos mais tóxicos para os seres humanos (Suhani *et al.*, 2021; Tinkov *et al.*, 2017). Mesmo em concentrações baixas, o Cd pode ficar retido de 10 a 30 anos nos ossos e nos rins causando disfunções renais (Tinkov *et al.*, 2017). Também, pode levar a complicações no pulmão, fígado, sistema reprodutivo, cardiovascular e problemas cancerígenos (Genchi *et al.*, 2020). Em alguns estudos, o Limite Máximo de Resíduo (LMR) para a exposição oral intermediária de Cd é considerada $0,0005 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$. A exposição oral crônica é de $0,0001 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (Tinkov *et al.*, 2017). O risco mínimo para intoxicações de Cd via respiratória varia, para inalações agudas e crônicas, sendo, $0,00003 \text{ mg m}^{-3}$ e $0,00001 \text{ mg m}^{-3}$ (Tinkov *et al.*, 2017). A concentração de Cd $0,000357 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (peso corporal) diário, também desenvolve problemas neurotóxicos e concentração de $0,357 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (peso corporal) diário causa a desmineralização óssea (Năstăsescu *et al.*, 2020b).

Com o intuito de controlar os resíduos presentes nos alimentos em geral, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) e o Ministério da Saúde publicou a Instrução Normativa – IN nº 88 de 26 de março de 2021, que preconiza a segurança alimentar visando proteção a saúde da população, tornando indispensável a regulamentação sobre contaminantes em alimentos com intuito de minimizar os riscos a saúde humana (Brasil, 2021). O atual limite aceito para o leite e seus derivados estão demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Limite Máximo Tolerado (LMT) de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) no leite e derivados lácteos

Resíduo	Leite e Derivados Lácteos	Concentração Máxima (mg kg ⁻¹)
Cd	Creme de leite	0,2
	Leite condensado e doce de leite	0,1
	Leite fluído e produtos lácteos sem adição, sem diluir nem concentrar	0,05
	Queijos	0,5
Pb	Creme de leite	0,1
	Leite condensado e doce de leite	0,2
	Leite fluído e produtos lácteos sem adição, sem diluir nem concentrar	0,02
	Queijos	0,4

Fonte: Brasil, 2021

2.4 CONTAMINAÇÃO DO LEITE DE VACA E DE SEUS DERIVADOS POR METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

O leite é consumido por grande parte da população de variadas faixas etárias, desta forma, a contaminação deste com metais pesados como Pb e Cd vem sendo um fator preocupante para a saúde mundial. Estes metais estão presentes no ambiente, em sua forma natural.

No entanto, com a intensificação de atividades industriais, aumento da urbanização e o desenvolvimento de máquinas agrícolas, há uma contribuição para aumento da poluição e consequentemente dos metais pesados, levando à contaminação de vacas leiteiras (Boudebouz *et al.*, 2021). O animal pode ser exposto à contaminação por metais pesados de diferentes fontes como ambiental e ingestão de ração ou suplementos de baixa qualidade, (Boudebouz *et al.*, 2021; Gomes *et al.*, 2013; Zhou *et al.*, 2019). A contaminação do leite, pode ocorrer por meio do consumo de águas fluviais contaminadas, que são ingeridas pelas vacas e pela ingestão de forrageiras contendo o excesso desses metais, devido, ao uso excessivo de agrotóxicos na agricultura e resíduos descartados indiscriminadamente no ambiente (Numa Pompilio *et al.*, 2021).

Outra forma é a utilização na agricultura de fertilizantes fosfatados, que podem conter elementos tóxicos como o Cd, U, Hg, Pb, Fe, Mo, Ra e Cr, entre outros. O manejo de fertilizantes no solo pode levar a um acúmulo de metais pesados por anos,

principalmente Cd, Pb e Hg. O efeito é sistêmico, pois acarreta contaminação dos vegetais produzidos nestas áreas, que podem absorver os metais presentes do solo, levando à ocorrência da contaminação indireta de animais ou humanos que os consomem. Grande parte da alimentação bovina, além de ração, é feita pela pastagem levando o animal a consumir o vegetal contaminado (Chandrajith; Dissanayake, 2009).

Os animais bovinos, ao ingerirem estes metais, em especial cádmio e chumbo, tornam-se presentes no organismo podendo seguir dois caminhos, o acúmulo na carcaça ou podem ser eliminados pelo organismo, ou seja, podem ser eliminados no leite, levando a contaminação de um produto altamente consumido pela população mundial, principalmente por crianças que são mais frágeis a contaminações (Gomes *et al.*, 2013).

Quando o leite contaminado é utilizado no processamento de um derivado, conseqüentemente, a probabilidade deste produto ser contaminado é grande, mesmo com as etapas de processamento. ENB *et al.* (2009) avaliaram o comportamento dos metais (Fe, Cu, Mn, Zn, Cr, Ni, Co, Sn, Pb, Cd) na produção de creme de leite, manteiga, queijo e iogurte. Eles observaram que, houve redução de 4 a 17 % na concentração dos metais Fe, Cu, Mn, Zn, Pb, Cd e Cr e de 50 a 100 % na concentração de Ni, Co e Sn no iogurte. Essa diferença pode ser devido ao seu processamento de fermentação, enquanto em todos os outros avaliados, houve um aumento na concentração dos metais que estavam presentes no leite *in natura* provavelmente também devido ao processamento. Na Tabela 2, estão descritos alguns resultados de outros estudos referentes a determinação de metais potencialmente tóxicos no leite de vaca e de seus derivados.

Tabela 2 - Contaminação de metais potencialmente tóxicos no leite e de seus derivados

Produto	Pb (mg kg⁻¹)	Cd (mg kg⁻¹)	Região
Leite Cru	0,1016	0,07	Mansoura, Egito
Queijo Kareish	0,2924	0,1172	
Queijo Processado	0,1256	0,0576	
Leite em Pó	0,335	0,125	
Queijo manteiga	-	0,48	Gorgan, Irã
	-	0,48	
Leite Cru	0,03	-	Puebla, Mexico
Soro de Leite	0,07	-	
Queijo Oxaca	0,05	-	
Queijo Ranchero	0,11	-	
Leite em Pó	0,359	0,0063	Benghazi, Libia
Leite Infantil	0,006	0,387	
Leite Evaporado	0,000538	0,062	
Leite Esterelizado	0,000092	0,0126	

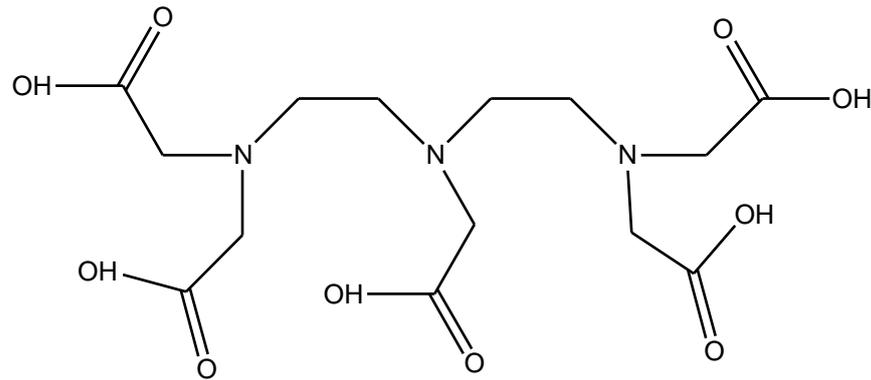
Fonte: Do autor, 2024. Adaptado de Castro-González *et al.*, 2018. Elshara *et al.*, 2021. Elafify *et al.*, 2023. Sujka *et al.*, 2019.

Para efeito de quantificação de metais potencialmente tóxicos o uso de um agente quelante é necessário para determinar as concentrações desses contaminantes, em sequência, discutiremos sobre o agente quelante DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) usado neste estudo.

2.5 AGENTE QUELANTE DTPA (ÁCIDO DIETILENOTRIAMINOPENTACÉTICO)

O método de aplicação do reagente extrator DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) é muito utilizado para a quantificação de metais livres. Este método é muito eficiente, pois o DTPA (Figura 1) é um agente quelante capaz de se coordenar com íons metálicos livres presentes nas amostras (Jalali *et al.*, 2022). As concentrações encontradas dos íons metálicos livres podem ser utilizadas para determinar a constante de formação do complexo formado. A determinação da constante de formação do complexo é de grande importância, pois pode-se determinar a estabilidade do composto formado, ou seja, quanto maior o valor da constante de formação maior a estabilidade e mais seletivo será o composto formado (Skoog; West; Holler; Crouch, 2011).

Figura 1 – Estrutura molecular do DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético)



Fonte: Klasen; Moon; Rösch, 2021

Nesse contexto, este estudo tem como proposta realizar o processamento de manteiga e queijos Minas Frescal a partir de matéria-prima contaminada artificialmente com cádmio e chumbo e analisar se há concentração desses metais no produto final e qual a magnitude de concentração.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo desse estudo foi avaliar a concentração de Pb e Cd nos derivados lácteos e coprodutos produzidos a partir de matérias primas contaminadas artificialmente.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a composição físico-química da matéria-prima leite e creme de leite antes do processamento;
- Avaliar a interferência do processamento na concentração de metais pesados nos produtos finais: manteiga, queijo Minas Frescal, bem como nos co-produtos resultantes: soro de leite e leitelho;
- Avaliar se há partição dos metais na matéria-prima em função da interação com a matriz do produto;
- Determinar a constante de formação (K_f) por meio da adição do agente quelante DTPA (ácido dietilenotriaminopentacético) e compreender a estabilidade do complexo formado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

No processo de fabricação do queijo Minas Frescal e manteiga, utilizou-se leite pasteurizado (Taquari) e creme de leite pasteurizado (Porto Alegre). Para a abertura das amostras de queijo, leite, soro de leite, creme de leite, leite e manteiga, os reagentes empregados em cada procedimento foram P.A (pró-análise) e água ultra purificada em sistema Millipore Milli-Q.

4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1.1 Análises físico-químicas do leite pasteurizado e do creme de leite pasteurizado

Durante a produção do queijo e da manteiga, foram determinados o teor de gordura e proteína para o leite pasteurizado e para o creme de leite pasteurizado, segundo a Instrução Normativa nº 30 de 26 de junho de 2018. Os padrões utilizados como referência foram os exigidos pela Instrução Normativa nº 77, de 26 de novembro de 2018, Instrução Normativa nº 76, de novembro de 2018 e a Portaria Nº 146, de 7 de março de 1996.

As análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Química F4 pertencente ao ICTE da UFTM.

4.2 PROCESSAMENTO DE PRODUTOS LÁCTEOS

Os ingredientes utilizados para o processamento dos derivados lácteos foram leite pasteurizado integral, creme de leite pasteurizado, coalho líquido (HA-LA), cloreto de cálcio ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica 100%) e sal de cozinha (Cisne) obtidos todos do comércio local de Uberaba-MG. A produção dos produtos de interesse ocorreu-se em duplicata.

O leite pasteurizado (leite fluido) foi utilizado para produção do queijo Minas Frescal, conseqüentemente, obteve-se o soro de leite que foi analisado junto com as amostras de leite e queijo.

Realizou-se contaminação multielementar, artificialmente, em cada matéria prima, contendo Cd ($\text{CdSO}_4 \cdot 8/2 \text{H}_2\text{O}$, Proquimios 99%) e Pb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Proquimios

99%). As concentrações trabalhadas estão especificadas na Tabela 3. Deste modo, a escolha das concentrações a serem adotadas neste estudo baseou-se em utilizar uma concentração abaixo da especificada na Instrução Normativa – IN nº 88 de 26 de março de 2021 e uma concentração fora do limites máximos tolerados (Brasil, 2021).

Tabela 3 - Concentração de Cd e Pb adicionados artificialmente ao leite pasteurizado e ao creme de leite pasteurizado.

Matéria Prima	Concentração de Cd (mg kg⁻¹)	Concentração de Pb (mg kg⁻¹)
Leite Pasteurizado	0,1 e 10	0,1 e 10
Creme de Leite Pasteurizado	0,1 e 10	0,1 e 10

Fonte: Brasil, 2021

Todos os processos ocorreram no Laboratório de Tecnologia de Alimentos (F5) pertencente ao Instituto de Ciências Tecnológicas e Exatas (ICTE) da UFTM.

4.2.1 Produção de Manteiga

De acordo com Cruz *et al.* (2017), o processamento da manteiga foi em duplicata (Figura 1). Foram processados 10 litros de creme de leite pasteurizado com densidade de 0,9964 kg L⁻¹.

A manteiga foi produzida a partir de 2 litros de creme de leite pasteurizado contendo 35 % de gordura e na temperatura de 9°C para produção da amostra branco (isento de metais). Para o processamento, o creme estava em baixa temperatura para que garantisse a cristalização parcial dos ácidos graxos e não produzisse uma manteiga com consistência indesejada.

O creme de leite pasteurizado foi contaminado artificialmente com a junção dos padrões de Cd e Pb, nas concentrações acima apresentadas. Para produção da manteiga e de seus coprodutos, utilizou-se 2 litros de creme de leite pasteurizado contaminados com a junção de Cd e Pb para cada produção de manteiga. Os metais foram diluídos no creme de leite e homogeneizados, após este procedimento retirou-se alíquota de 50 mL de creme de leite pasteurizado e transferidos para um tubo

Falcon e reservado para posteriores análises. As massas específicas para cada concentração estão demonstradas na Tabela 4.

Tabela 4 - Massa pesada de Cd e Pb para contaminação artificial no creme de leite pasteurizado

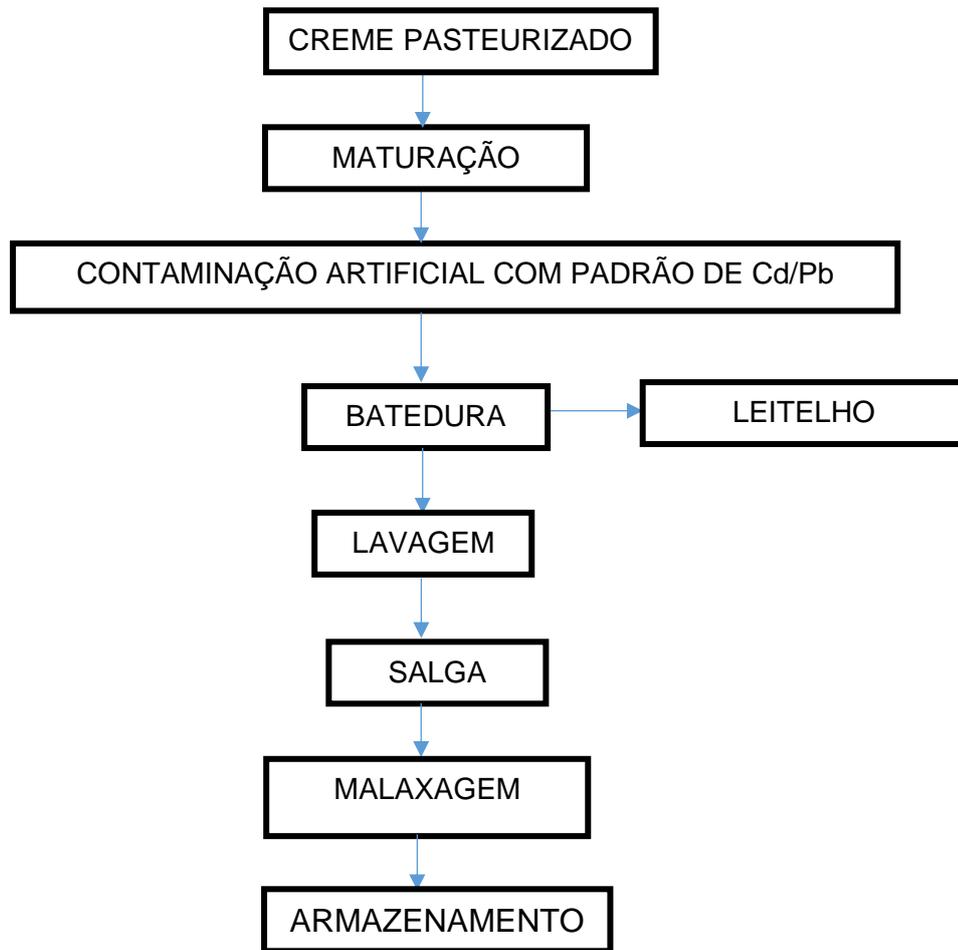
Metal	Concentração 0,1 (mg kg⁻¹)	Concentração 10 (mg kg⁻¹)
Pb	0,0003 g	0,0319 g
Cd	0,0004 g	0,0460 g

Fonte: do, autor 2023

Após a contaminação artificial, o creme de leite foi exposto a incorporação de ar com auxílio de uma batedeira (modelo RI7725 Philips Wallita) e ocorreu a bateção durante, aproximadamente, 30 minutos, tempo necessário para que ocorresse a inversão de fases, ou seja, para que a fase contínua do creme composta de água, lactose, sais e proteína passe a ser composta por glóbulos de gordura. Após a inversão de fases, o leitelho liberado da rede gordurosa foi agitado para a retirada de 50 mL da amostra e transferidos para um tudo Falcon e encaminhados para o laboratório, para a quantificação dos metais presentes no produto. A massa final foi lavada três vezes com água à 5°C para remoção do excesso de extrato seco desengordurado. Após as lavagens, sucedeu a etapa de salga, adicionando-se 2 % (m/m) de cloreto de sódio na massa. Em seguida, procedeu-se para a etapa de malaxagem para que ocorresse a distribuição homogênea das gotículas de água e do sal adicionado (Figura 2). A manteiga foi armazenada sob refrigeração a 9°C até o momento da análise.

Seguindo o mesmo processo para produção da manteiga, realizou-se a produção do branco (amostra não contaminada).

Figura 2– Fluxograma da produção da manteiga



Fonte: Adaptada de Cruz *et al.*, 2017

4.2.2 Produção de Queijo Minas Frescal

O queijo Minas Frescal foi produzido por meio de coagulação enzimática (Figura 3). Foram processados 10 litros de leite pasteurizado integral, com densidade $1,0515 \text{ kg L}^{-1}$ e utilizou-se 2 litros de leite pasteurizado para produção da amostra branco (isento de metais). Para a produção dos demais produtos, foram utilizados 8 litros de leite, sendo utilizados 2 litros para cada produção do queijo Minas Frescal. A contaminação artificial dos metais seguindo as concentrações citadas na Tabela 3, foram calculadas e especificadas na Tabela 5.

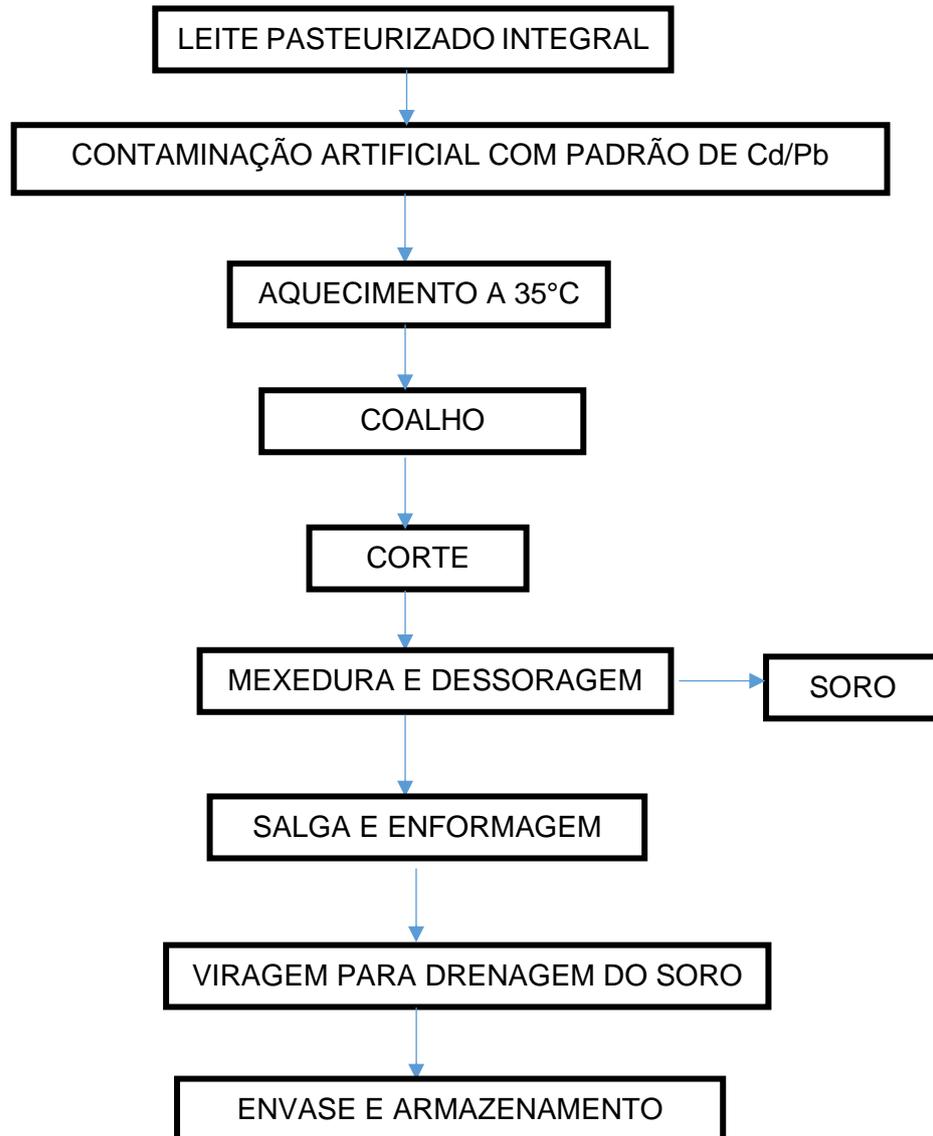
Tabela 5 - Massa pesada de Cd e Pb para contaminação artificial no leite pasteurizado

Metal	Concentração 0,1 (mg kg⁻¹)	Concentração 10 (mg kg⁻¹)
Pb	0,0003 g	0,0319 g
Cd	0,0004 g	0,0460 g

Fonte: do autor, 2023

Após a pesagem do Cd e Pb, diluiu-se no leite pasteurizado e homogeneizou, em seguida, retirou-se uma liquota de 50 mL que foram reservados em um tubo Falcon, para seguir com o processo de digestão no bloco digestor (Lucadema, modelo Luca-23/02). O leite foi aquecido até 35 °C, temperatura ótima de atuação do coalho, momento em que foram adicionados o coalho na concentração recomendada pelo fabricante, 0,5 mL de cloreto de cálcio (CaCl₂ . 2H₂O, Dinâmica 100%) a 50 % (250 ppp), 0,25 mL de ácido láctico (C₃H₆O₃, Alphatec 85%) e adição dos padrões de Pb e Cd em cada lote. Após a coagulação da massa, o coágulo foi cortado em cubos com tamanho de 1,5 cm de aresta. Agitou-se lentamente durante 25 minutos. Decorrido esse tempo, o soro foi drenado, em sequência, retirou-se uma aliquota de 50 mL e transferiu-se para um tubo Falcom e encaminhado para o laboratório para realização da digestão da amostra no bloco digestor. Na sequência, adicionou-se 2% (m/m) de cloreto de sódio (NaCl, Dinâmica 99%) na massa, então procedeu-se com a enformagem do queijo. Após a enformagem, realizou-se três viragens do queijo, a drenagem do soro foi finalizada no dia seguinte para o envase e armazenado até as análises.

Figura 3 – Fluxograma para produção de queijo (etapas básicas)



Fonte: Adaptada de Cruz *et al.*, 2017

4.2.2.1 Digestão das amostras no bloco digestor

A digestão das amostras foi adaptado de Shahbazi, Ahmadi e Fakhari (2016). Para o processo de digestão das amostras no bloco digestor (Lucadema, modelo Luca-23/02), pesou-se 0,5 g de cada amostra em uma balança analítica (Bel Engineering L303i) e transferiu-se para os tubos de Kjeldahl e preparou-se uma solução 3:1 de ácido nítrico (HNO_3 , Dinâmica 70%) e ácido perclórico (HClO_4 , Dinâmica 69%-72%). Pra cada 0,5 g de amostra transferiu-se 7 mL da mistura dos

ácidos $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ para cada tubo de Kjeldahl e digeriu-se as amostras no bloco digestor.

O processo de digestão iniciou-se a 50 °C, aumentando para 100, 120, 150, 180 e 210 °C, mantendo as amostras por 30 minutos em cada temperatura. Vale ressaltar que as amostras de manteiga tiveram um tratamento diferente em relação as outras amostras. Para a digestão adicionou-se 14 mL da solução ácida de $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ pra cada 0,5 g de manteiga no tubo Kjeldahl. A digestão das amostras seguiu-se com as temperaturas dos produtos anteriores, finalizando o processo de digestão a 150 °C por 3 horas.

Após o término do aquecimento, as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente e diluídas em um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com água ultra purificada. Após 24 horas, as amostras passaram por um processo de filtração simples, utilizando papel filtro 42, maioria dos poros 8 µm (Quanty).

4.3 DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS CÁDMIO E CHUMBO EM DERIVADOS LÁCTEOS

Após a digestão dos produtos lácteos produzidos no laboratório, eles foram encaminhados utilizando-se caixas isotérmicas para o Laboratório de Solos da Universidade Federal de Uberlândia onde foram quantificados os teores dos metais cádmio e chumbo em um espectrômetro de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES 5800, Agilent). Argônio foi utilizado 99,996% de pureza como gás de proteção e purga. Para análise de Cd usou-se uma corrente de 6 mA, linha analítica de 228,8 nm e 0,75 L/min. do fluxo do nebulizador que foram utilizadas para todas as determinações de Cd . Para o Pb utilizou-se uma corrente de 10 mA, com linha analítica a 283,3 nm com fenda espectral de 0,7 nm e fluxo do nebulizador de 0,9 L/min.

4.4 QUANTIFICAÇÃO DE METAIS LIVRES EM DERIVADOS LÁCTEOS

Para determinar as concentrações livres de Cd e Pb nos derivados lácteos, pesou-se 0,5 g de cada amostra e transferiu-se para um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com solução de DTPA 0,05 mol. Em sequência, as

amostras foram armazenadas em tubos falcon de 50 mL e encaminhadas novamente para o Laboratório de Solos da Universidade Federal de Uberlândia, para realizar o processo de centrifugação por 2 minutos a 180 rpm. Em seguida, encaminharam-se as amostras para quantificar os metais livres no espectrômetro de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES 5800) para posteriormente analisar a constante de formação nas amostras (Jalali *et al.*, 2022).

4.4.1 Determinação da Constante de Formação (K_f) para Produtos Lácteos

A constante de formação ou constante de equilíbrio (K_f) foi determinada para os produtos produzidos em laboratório como queijo minas Frescal, soro de leite, manteiga e leite. Por meio da concentração do produto formado ou complexo (ML) e a concentração do reagente, metal (M), ligante (L) e o complexo de DTPA com metal (MD), determinou-se o valor de K_f a partir da equação eq. 1 (Skoog; West; Holler; Crouch, 2011).

$$K_f = \frac{[ML] - [MD]}{[MD]} \quad \text{eq. 1}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O valor mínimo do teor de gordura para o leite pasteurizado é equivalente a 3,0 g/100 g ou 3% (m/m), como descrito na Instrução Normativa N° 76, de 26 de novembro de 2018 (Brasil, 2018). Para o creme de leite, o teor mínimo de gordura é 20,0 % (m/m), segundo a Portaria N° 146, de 7 março de 1996 (Brasil, 1996). Os resultados obtidos, neste estudo, atenderam as legislações citadas, estando assim, adequadas as matérias-primas que foram utilizadas para a fabricação dos produtos adicionados intencionalmente com cádmio e chumbo (Tabela 6).

Tabela 6 – Resultados médios e desvio padrão dos teores de gordura e proteína das matérias primas

Matéria Prima	Teor de Gordura (%)	Teor de Proteína (%)
Leite	3,50 ± 0,05	2,9 ± 0,10
Creme de Leite	34,5 ± 0,6	1,9 ± 0,10

Fonte: Do autor, 2023

Seguindo a mesma Instrução Normativa citada para o leite pasteurizado, o valor para a quantidade mínima de proteína no leite pasteurizado é de 2,9 g/100 g (m/m). Assim, o teor alcançado de proteína, neste estudo, está dentro do preconizado pela instrução vigente. Para o creme de leite, não há especificações para proteínas nas instruções atuais.

5.2 QUANTIFICAÇÃO DOS METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS NOS DERIVADOS LÁCTEOS

Na Tabela 7, são apresentados os valores médios quantificados dos metais Cd e Pb (ML) nas matérias-primas: leite pasteurizado e creme de leite, adicionados artificialmente, com 0,1 mg kg⁻¹ e 10 mg kg⁻¹, bem como nos derivados lácteos obtidos e nos coprodutos da produção do queijo e manteiga. Analisando as concentrações de Cd e Pb no creme de leite e seus coprodutos contaminados artificialmente com 0,1 mg kg⁻¹ na Tabela 7, a diferença nas concentrações alcançadas para o produto e

coproduto deve-se à característica das matrizes, principalmente, em relação ao teor de gordura presente. Tanto para o cádmio quanto para o chumbo, houve maior interação com a matriz gordurosa da manteiga, a qual de acordo com a legislação, é no mínimo 82 % (Brasil, 1996).

Não há na legislação, limites máximos de resíduos para a manteiga e para o leite. Para a contaminação artificial multielementar para os metais a 10 mg kg^{-1} , estão descritos na Tabela 7, seguindo a mesma analogia do parágrafo anterior. Na literatura são escassas as discussões de contaminação de metais pesados em manteiga.

De acordo Amadi *et al.* (2022), a ingestão alimentar de Cd e Pb por meio dos óleos e manteigas nigerianos não deve ser considerada negligenciável para a proteção da saúde humana. Em estudo realizado, houve nos óleos níveis elevados de Pb, enquanto na manteiga predominou concentrações elevadas de Cd, Cr, Mn e Ni. As concentrações de Cd, Ni e Pb estavam acima dos níveis máximos permitidos, internacionalmente, para estes metais em amostras analisadas.

Tabela 7 - Quantificação dos metais potencialmente tóxicos de Cd e Pb (mg kg^{-1})

Matéria-prima e produtos	Adição Pb (mg kg^{-1})	Adição Cd (mg kg^{-1})	Concentração de Pb (mg kg^{-1})	Concentração de Cd (mg kg^{-1})
Creme de leite	0,1	0,1	0,1003	0,1003
Leitelho			0,0073	0,0073
Manteiga			0,0376	0,0374
Creme de leite	10	10	10,0425	9,8354
Leitelho			2,0031	2,0031
Manteiga			7,7999	7,7999
Leite	0,1	0,1	0,0950	0,0950
Soro de Leite			0,0096	0,0096
Queijo			0,0899	0,0899
Leite	10	10	9,5102	9,5102
Soro de Leite			2,1299	2,1299
Queijo			7,7999	7,7999

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

No estudo da quantificação para a produção do queijo, afirma-se, para as duas concentrações estudadas, que praticamente todo o metal adicionado artificialmente

permaneceu na massa do queijo, tendo uma interação preferencial com o gel de proteínas do queijo, ao invés de interagir com o coproduto soro mais aquoso. A maior concentração metálica nas amostras no queijo, em comparação ao soro, deve-se à grande interação dos íons com a caseína composta na matriz do queijo (Moreno-Rojas *et al.*, 2010). Em termos de legislação vigente, conclui-se que quando na matéria-prima leite foi adicionada a concentração de metais de 10 mg kg^{-1} , o queijo apresentou-se fora do parâmetro exigido pela legislação, quanto aos teores de cádmio e chumbo. Os valores limites preconizados pela legislação são de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para Cd e de $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ para Pb (Brasil, 2021).

É importante mencionar que o queijo elaborado neste estudo é um Queijo Minas Frescal, logo, não passa pelo processo de maturação. O processo de maturação pode influenciar a interação com o metal pesado, aumentando a concentração dele no produto, o que pode potencializar o efeito adverso à saúde. Devido ao processo de maturação, a composição do queijo, em termos de teores de gordura, proteínas, sais minerais e água, alteram e podem influenciar a absorção e retenção de metais potencialmente tóxicos por aumentar a interação com componentes específicos do queijo como proteínas ou ácidos graxos.

De acordo com Rocha *et al.*, (2023), os produtos lácteos destacam-se como uma matriz alimentar suscetível à contaminação de metais pesados, por meio da alimentação do gado e das condições ambientais ou de processamento. Especificamente, no caso dos queijos, as concentrações podem ser ainda maiores dependendo do processo de produção.

Elafify *et al.*, (2023) analisaram metais pesados no leite de búfala e em alguns produtos lácteos recolhidos em diferentes explorações leiteiras, supermercados e vendedores em Mansoura no Egito. As concentrações médias (mg.kg^{-1}) de chumbo detectado no leite cru, no queijo Kareish e no queijo processado foram de 0,1016, 0,2924, 0,1256, respectivamente e para cádmio, 0,07, 0,1172, 0,0576, respectivamente. Os limites máximos tolerados de metais potencialmente tóxicos estabelecidos pelo United States Department of Agriculture (USDA) são de até $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb. O Regulamento (EU) nº 488/2014 da Comissão que altera o Regulamento (CE) nº 1881/2006 determina um limite de até $0,005 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cd e $0,020 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb. A pesquisa desenvolvida identificou que os limite máximo de Pb

e Cd foram excedidos em 44% a 68% dos produtos lácteos testados (Elafify *et al.*, 2023; Eur-lex, 2014, Eur-lex, 2015; Usda, 2018).

Na Polônia, estudos foram desenvolvidos nas regiões de Lublin, Podlasie, Podkarpacie e Silésia para determinar a concentração de Pb, Cd, Cu e Zn no leite e em produtos lácteos (Sujka *et al.*, 2019). Os níveis de Pb com maior concentração foram encontrados na Silésia, devido à presença de indústrias na região. A pesquisa mostrou que em grande parte das amostras foi detectada a presença de Cd, variando entre 0,0067 a 0,0058 mg kg⁻¹. A WHO (*World Health Organization*) definiu a ingestão diária aceitável de Pb em 0,428 mg, enquanto a ingestão semanal tolerável provisória é de 25 µg por 1 kg de massa corporal. O Regulamento da Comissão (CE) nº 1881/2006 de 19 de dezembro de 2006 permite até 0,02 mg kg⁻¹ de Pb no leite cru. Na região da Silésia, a concentração de Pb identificada foi 10 vezes maior que a concentração permitida; o que resultou em 0,234 mg kg⁻¹ (Sujka *et al.*, 2019).

Estudos desenvolvidos para determinação de Cd em amostras de queijo e manteiga adquiridas em supermercados na região de Gorgan, situada ao norte do Irã, mostraram que a concentração média de Cd nas amostras de queijo e manteiga foram 0,48 mg kg⁻¹. Os autores compararam ao estabelecido pelo Codex Alimentarius para leite (0,03 mg kg⁻¹) e concluíram que as amostras estão fora do padrão. Os níveis elevados de Cd nos respectivos produtos estão relacionados às interações do metal com a proteína e gordura do leite (Zafarzadeh, A.; Bonyadi, Z.; Feyzi, K., 2020).

Rocha *et al.* (2023) estudaram oito tipos de queijos artesanais brasileiros quanto às concentrações de metais (cromo, cobre, cádmio, chumbo, arsênio e mercúrio) utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Com base nos resultados, os autores indicaram ausência de risco potencial no consumo de queijos artesanais em relação à ingestão de metais potencialmente tóxicos.

Christophoridis *et al.* (2019) estudaram a determinação de vários metais pesados (As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se e Zn) em 15 amostras de queijo consumidas na Grécia. Os resultados revelaram a presença de baixas concentrações de metais pesados nas amostras. Foram identificados dois grupos elementares distintos utilizando a análise de agrupamento. O primeiro grupo elementar (Cu, Mn, Zn, Cd, Pb e Se) apresentou teores mais elevados nos tipos de queijo duro e salgado, enquanto o segundo grupo elementar consistiu em Cr, Fe e Ni e apresentou

concentrações significativamente mais elevadas nos queijos moles (teor de água > 60%). Os valores de ingestão diária estimada para Pb, Hg e Cd revelaram uma exposição mínima da população a esses metais pesados por meio do consumo de produtos de queijo. Assim, os autores sugerem que os produtos de queijo sob investigação não apresentam um risco potencial para a saúde por meio do seu consumo.

Castro-Gozáles *et al.* (2018) quantificaram concentrações de Ni, Cr, Cu, Zn, Pb em amostras de leite cru e de queijo do tipo Oaxaca e Ranchero produzidos em áreas irrigadas com águas residuais. Os resultados revelaram que a concentração média de Pb de 0,03 mg kg⁻¹ encontrada, estava acima dos níveis estabelecidos, pelo Codex alimentarius e pelas normas da comissão Europeia, os quais preconizam 0,020 mg kg⁻¹ para o leite cru e queijo. O soro de leite e o queijo Ranchero tinham níveis médios de Pb de 0,07 e 0,11 mg kg⁻¹, respetivamente. Os estudos revelaram que a concentração de 0,012 mg kg⁻¹ de As e 0,03 mg kg⁻¹ de Pb, foram inferiores aos padrões da Norma Oficial Mexicana (NOM 184 SSA1 2010), o qual o limite permitido 0,1 e 0,2 mg kg⁻¹. Os estudos ainda revelaram que os maiores níveis de Pb encontrados foram em amostras do queijo do tipo Ranchero e no soro de leite, possivelmente devido ao processo de produção desses produtos.

A enzima adicionada ao leite ocasiona a hidrólise da proteína do leite, k-caseína, originando em dois coprodutos, coalhada e o soro de leite. A coalhada é a matéria gorda, composta por gordura, lactose e caseína, entretanto, o soro de leite proveniente do queijo rancheiro, contribui para o aumento da concentração de Pb, ou seja, quando se aumenta o nível de proteína deste produto, aumenta-se a concentração do íon metálico devido à facilidade de interação pela matriz proteica (Castro-Gonzáles *et al.*, 2018b). De acordo com Castro-Gonzáles *et al.* (2017), o consumo de leite é preocupante, pois esse produto pode conter metais potencialmente tóxicos que são prejudiciais à saúde.

De acordo com Elafify *et al.* (2023), nos produtos leite em pó e queijo Kareish houve diferença ($p < 0.01$) nas concentrações de Pb, Cd e Cr quando comparado ao leite cru e queijo processado. De acordo com USDA de 2018, Regulamento da comissão (EU, 2014 e 2015) e República Popular da China (SAC,2012) citados neste estudo, a concentração de Cr encontrada de 0,3 mg kg⁻¹ foi considerada baixa. Para o USDA, 0,3 mg kg⁻¹ é considerado o limite permitido para leite cru e derivados lácteos e 0,2

mg kg⁻¹ seria o limite permitido para o leite em pó (Elafify *et al.* 2023). As concentrações médias de chumbo resultaram em 0,102, 0,292, 0,126, e 0,335 mg kg⁻¹ no leite cru, queijo Kareich, queijo processado e no leite pó. A média para concentração de cádmio variou de 0,07, 0,117, 0,058 e 0,125 mg kg⁻¹ para os mesmos produtos. As concentrações de Pb e Cd, excederam os limites máximos de resíduos, o Regulamento da comissão (EU, 2014 e 2015) permite até 0,02 mg kg⁻¹ de Pb e 0,0026 mg kg⁻¹ de Cd (Elafify *et al.* 2023).

Estudos investigaram produtos lácteos, como leite em pó, leite infantil, leite evaporado e leite esterilizado, com intuito de identificar vestígios de metais potencialmente tóxicos como Pb e Cd, uma vez que esses produtos são consumidos por adultos e crianças em geral, causando riscos à saúde humana. Foram analisadas 78 amostras coletada em diferentes mercados na cidade Benghazi, Líbia. Os estudos identificaram que a concentração de Cd varia de 0,001 a 0,0159 mg kg⁻¹ no leite em pó e para Pb, os níveis detectados foram de 0,202 a 0,863 mg kg⁻¹, superiores aos limites máximos de 0,02 mg kg⁻¹ preconizados pela FAO/OMS (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação) (Elshara *et al.*, 2021).

De acordo com Elshara *et al.* (2021), o limite máximo padrão permitido de metais potencialmente tóxicos para Cd e Pb no leite é equivalente a 0,01 mg kg⁻¹ e 0,02 mg kg⁻¹, conforme FAO/OMS. As concentrações Cd no leite infantil variam entre 0,0034 e 0,0105 mg kg⁻¹ e de Pb em 0,192 a 0,594 mg kg⁻¹, níveis que ficaram acima do limite máximo permitido. As amostras analisadas de leite evaporado também tiveram os níveis de Pb acima do limite máximo, com valores entre 0,005 e 0,062 mg kg⁻¹ com média de 0,0262 mg kg⁻¹. Os níveis de Cd permaneceram baixos, entre 0,0001 e 0,0014 mg kg⁻¹. Por fim, o estudo detectou valores médios de concentrações de Pb e Cd nas amostras de leite esterilizado, 0,001 ± 0,0001 mg kg⁻¹ e 0,013 ± 0,006 mg kg⁻¹, resultados inferiores ao limite máximo estabelecidos pela FAO/OMS (Elshara *et al.*, 2021).

Portanto, os produtos lácteos são amplamente consumidos pelo público e contêm componentes nutricionais como proteínas, minerais e vitaminas, sendo de grande importância à saúde da população. A preocupação com a contaminação se fundamenta pelos resultados de estudos com relatos de grandes contaminações de metais pesados no solo, nas água e no leite, podendo causadas por indústrias como as indústrias de mineração (Al Sidawi *et al.*, 2021). Especialmente para o Cd, a

contaminação pode ser oriunda das águas e das pastagens utilizadas pelos agricultores (Avkopashvili *et al.* (2019); Withanachchi *et al.* (2018)). Para Zhu *et al.* (2011). Geralmente, as concentrações de Cd no leite de vaca são baixas. O que pode ocasionar no alto nível deste elemento no organismo do animal é a presença do metal em rações e nas águas consumidas pelo animal. Nos seres humanos o acúmulo desses metais pode desencadear problemas cardiovasculares e nos ossos (Eleboudy *et al.*, 2016). Ghosh e Sil (2015) citam, especificamente o metal Pb, que pode provocar câncer no organismo humano.

De acordo com Christophoridis *et al.* (2019), é importante o estudo de metais pesados em alimentos, uma vez que elementos como o mercúrio, o cádmio, o chumbo e o arsênio produzem efeitos adversos mesmo em quantidades vestigiais, e alguns são cumulativos e eliminados lentamente. A prevalência e as concentrações de metais pesados no leite e nos produtos lácteos pode variar de estudo para estudo e de país para país devido a vários fatores, como a via de exposição, a nutrição animal, a lactação e a poluição ambiental (Bousbia *et al.*, 2019).

5.3 DETERMINAÇÃO DOS METAIS LIVRES E DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO

A quantificação dos metais livres complexados com DTPA (MD) possibilitaram determinar a constante de formação dos complexos formados nos derivados lácteos produzidos para o desenvolvimento da pesquisa. Na Tabela 8, estão apresentados os valores referentes aos metais complexados com DTPA.

Tabela 8 – Quantificação dos metais potencialmente tóxicos Cd e Pb na presença do DTPA

Produto	Adição de Pb (mg kg⁻¹)	Adição de Cd (mg kg⁻¹)	Leitura de DTPA na Presença de Pb (mg kg⁻¹)	Leitura de DTPA na Presença de Cd (mg kg⁻¹)
Creme de Leite	0,1	0,1	0,0100	0,0100
Leitelho			0,0006	0,0006
Manteiga			0,0029	0,0029
Creme de Leite	10	10	0,9835	0,9835
Leitelho			0,2062	0,2062
Manteiga			0,7099	0,7099
Leite	0,1	0,1	0,0094	0,0095
Soro de Leite			0,0014	0,0014
Queijo			0,0094	0,0094
Leite	10	10	0,9224	0,9224
Soro de Leite			0,2129	0,2129
Queijo			0,7099	0,7099

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

Após a determinação dos metais livres, aplicou-se a eq. 1 para determinar a constante de formação, representada na Tabela 9.

Tabela 9 - Média dos valores da constante de formação para os respectivos produtos contaminados artificialmente com Cd e Pb

Produto	Adição de Pb (mg kg ⁻¹)	Adição de Cd (mg kg ⁻¹)	Constante de equilíbrio Pb	Constante de equilíbrio Cd
Creme de Leite	0,0999	0,0999	9	9
Leitelho			10,66	10,6
Manteiga			11,85	11,8
Creme de Leite	9,9999	9,9999	9	9
Leitelho			8,71	8,71
Manteiga			9,98	9,98
Leite	9,9999	9,9999	9,01	9,07
Soro de Leite			5,67	5,67
Queijo			8,64	8,52
Leite	9,9999	9,9999	9,3	9,3
Soro de Leite			9	9
Queijo			9,98	9,98

Fonte: Elaborada pelo autor, 2023

As interações dos íons metálicos pelos constituintes do leite, gordura ou proteína, observando a tendência de partição dos metais foi avaliada por meio da constante de formação do complexo (Kf). As constantes de formação variaram de 5,67 a 11,85. A constante de formação para manteiga com menor adição resultou em 11,85 para o Pb e 11,80 para o Cd. A contaminação artificial dos coprodutos do leite com maior adição de Pb e Cd apresentaram 9,98 para o Pb e Cd. As concentrações de Pb²⁺ e Cd²⁺ complexada na matriz do queijo é praticamente 10 vezes superior à concentração dos referidos íons na sua forma livre (não complexado com os grupos ligantes do queijo). O queijo com maior adição dos metais obteve 9,98 de Pb e Cd. Pelos resultados, pode-se compreender as interações das matrizes dos produtos com creme de leite, manteiga, leite e queijo, os quais tiveram maiores interações com os metais potencialmente tóxicos, o que leva a se ter a mesma analogia dos estudos Zafarzadeh , A.; Bonyadi, Z.; Feyzi, K. (2020) e (Castro-González *et al.* (2018b).

O inverso seria a constante de instabilidade, ou seja, a possibilidade deste complexo se dissociar, medida da capacidade dos íons Pb⁺² e Cd⁺² saírem da forma

complexada para a forma livre (0,10 ou 100%). Analisando a constante de formação do creme de leite com menor adição dos metais, ambos apresentaram o mesmo valor para Pb e Cd, sendo 9 vezes superior aos íons na sua forma livre, no entanto, o inverso 0,11 ou 11% e 89% de serem encontrados na matriz do creme de leite.

Analisando os resultados da Tabela 7 pode-se perceber que alguns resultados obtidos de Pb foram idênticos ao Cd, outros resultados foram próximos. Esses resultados estão relacionados com a semelhança de mobilidade dos íons metálicos. Isso pode ser explicado pelos valores das cargas (ambos os metais são bivalentes) e valores aproximados dos raios iônicos (Pb^{+2} 1,20 Å e Cd^{+2} 0,97 Å). A energia potencial de interação (íon-matriz) é diretamente proporcional ao valor das cargas e inversamente proporcional ao quadrado do raio iônico (ATKINS, 2018; IGWE; ABIA, 2007).

6 CONCLUSÃO

O leite fresco é um alimento importante, indispensável no caso dos recém-nascidos e com um valor nutricional importante para as crianças e adultos. Assim, o controle da segurança e da qualidade dos alimentos continua a ser uma prioridade constante.

Neste estudo, percebeu-se que na adição de 10 mg kg^{-1} dos metais Cd e Pb em leite e creme de leite, a concentração dos metais no queijo excedeu o preconizado na legislação vigente. Em termos da produção da manteiga, não há padrão nacional de exigência.

Observou-se também que os metais Cd e Pb interagiram, preferencialmente, com a gordura da manteiga e com a proteína do queijo ao invés de permanecerem na fase contínua do leite ou do soro de leite.

Esta interação dos íons metálicos com os constituintes gordura ou proteína foi explicada pela tendência de partição dos metais avaliada por meio da constante de formação do complexo (K_f). As constantes de formação variaram de 5,67 a 11,85. Destacando-se a constante de formação para manteiga, com menor adição inicial, a qual resultou em 11,85 para o Pb e 11,80 para o Cd. Quanto ao queijo, as concentrações de Pb^{2+} e Cd^{2+} , complexada na matriz do queijo, foi praticamente 10 vezes superior à concentração dos referidos íons na sua forma livre (não complexado

com os grupos ligantes do queijo). Assim, por meio dessas análises, pôde-se compreender as maiores interações com os metais potencialmente tóxicos nas matrizes dos produtos com creme de leite, manteiga, leite e queijo.

Conclui-se a necessidade da implementação de práticas de monitoramento e controle de qualidade na cadeia de leite e derivados, para reduzir o risco de contaminação da matéria-prima, além de boas práticas agrícolas, gestão ambiental e controle de processos industriais. A aplicação destas técnicas colabora para a oferta constante ao consumidor final de produtos de qualidade.

REFERÊNCIAS

- ABDELJALIL, N. A. *et al.* Determination of lead and cadmium in different types of milk samples collected from different markets in Benghazi-Libya. **International Journal of Agriculture Innovations and Research**. [S.l.], v. 9, n. 4, p. 2319-1473, january 2021. Disponível em: https://ijair.org/administrator/components/com_jresearch/files/publications/IJAR_3270_FINAL.pdf. Acesso em: 12 jan. 2024.
- AKHTAR, S. *et al.* Minerals and heavy metals in raw and ultra heat treated commercial milks in pakistan. **International Journal of Food and Allied Sciences**, Multan, v. 1, n. 1, p. 18-24, Jul. 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/305072732_Minerals_and_heavy_metals_in_raw_and_ultra_heat_treated_commercial_milks_in_Pakistan. Acesso em: 02 ago. 2022.
- AMADI, C. N. *et al.* Human dietary exposure to metals in the niger delta region, Nigeria: Health risk assessment. **Environmental Research**. [S.l.], v. 207, p. 112234, 1 may 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013935121015358?via%3Dihub>. Acesso em: 31 dez. 2023.
- ANUÁRIO leite 2021: saúde única e total. São Paulo: Texto Comunicação Corporativa; Embrapa, 2021. Disponível em: embrapa.br/gado-de-leite. Acesso em: 02 ago. 2022.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE SUPERMERCADOS. Consumo de iogurte anda melhor do que o esperado, revela Kantar. **ABRAS**, São Paulo, 2022. Disponível em: <https://www.abras.com.br/clipping/geral/109812/consumo-de-iogurte-anda-melhor-do-que-o-esperado-revela-kantar#:~:text=Mesmo%20com%20a%20perda%20de,chegou%20a%2072%2C8%25>. Acesso em: 6 jul. 2022.
- ATKINS, P. W. *et al.* **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- ATKINS, P. W.; PAULA, J. **Físico Química Fundamentos**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- ATIKINS, P. W.; *et al.* **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 7. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008
- AVKOPASHVILI, G. *et al.* Monitoring of cadmium contaminated soil in Kvemo Kartli region (Republic of Georgia). **Journal of Geology**, Chicago, v. 9, n. 3, 2019. Disponível em: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation?paperid=91250>. Acesso em: 12 dez. 2023.
- AYAR, A.; SERT, D. The trace metal levels in milk and dairy products consumed in Middle anatolia. **Environmental Monitoring and Assessment**, Konya, Tyrkey, p. 152-12, 14 maio 2008. Disponível em: 10.1007/s10661-008-0291-9. Acesso em: 10 dez. 2023.

BEZERRA, P. S. S.; TAKIYAMA, L. R.; BEZERRA, C. W. B. Complexação de íons de metais por matéria orgânica dissolvida: modelagem e aplicação em sistemas reais. **Acta Amazônica**, v. 39, n. 3, p. 639-648, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/aa/a/JjQPnzwDBW3RNR9WtyRk8yS/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 24 jan. 2024.

BING, H. *et al.* Spatial variation of heavy metal contamination in the riparian sediments after two-year flow regulation in the Three Gorges Reservoir, China. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 649, p. 1004-1016, fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.401>. Acesso em: 02 ago. 2022.

BOUDEBBOUZ, A. *et al.* Heavy metals levels in raw cow milk and health risk assessment across the globe: A systematic review. **Science of the Total Environment**, [S.l.], 10 jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141830>. Acesso em: 02 ago. 2022.

BOUSBIA, A. *et al.* Heavy metals concentrations in raw cow milk produced in the different livestock farming types in Guelma province (Algeria): contamination and risk assessment of consumption. **The Journal of Animal & Plant Science**. [S.l.], v. 29, n. 2, p. 386-395, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/331843600_HEAVY_METALS_CONCENTRATIONS_IN_RAW_COW_MILK_PRODUCED_IN_THE_DIFFERENT_LIVESTOCK_FARMING_TYPES_IN_GUELMA_PROVINCE_ALGERIA_CONTAMINATION_AND_RISK_ASSESSMENT_OF_CONSUMPTION. Acesso em: 31 dez. 2023.

BRASIL. Câmara dos Deputados. **Decreto n. 9.013, de 29 de março de 2017**, Brasília, DF, 29 mar. 2017. Aprova o novo Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/legin/fed/decret/1950-1959/decreto-30691-29-marco-1952-339586-norma-actualizada-pe.pdf>. Acesso em: 06 jul. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. MAPA do Leite: Políticas públicas e privadas para o leite. Brasília, DF, 2024. Acesso em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/producao-animal/mapa-do-leite#:~:text=O%20Brasil%20%C3%A9%20o%20terceiro,de%204%20milh%C3%B5es%20de%20pessoas>. Acesso em: 12 fev. 2024.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 30, de 26 de junho de 2018. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 134, p. 9, 13 de julho de 2018. Disponível em: http://www.iagro.ms.gov.br/wp-content/uploads/2019/12/INSTRU%C3%87%C3%83O-NORMATIVA-N%C2%BA-30_-DE-26-DE-JUNHO-DE-2018.pdf. Acesso em: 09 nov. 2022.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa nº 76, de 26 de novembro de 2018. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, p. 9, 13 de julho de 2018. Disponível em: https://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/52750137/do1-2018-11-30-instrucao-normativa-n-76-de-26-de-novembro-de-2018-52749894IN%2076. Acesso em: 29 ago. 2023.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 146, de 7 de março de 1996. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, p. 40. Disponível em: <file:///C:/Users/user/Downloads/POR00000146.pdf>. Acesso em: 30 ago. 2022.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Diretoria Colegiada. **Instrução normativa - In nº 88, de 26 de março de 2021**. Estabelece os limites máximos tolerados (LMT) de contaminantes em alimentos. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/instrucao-normativa-in-n-88-de-26-de-marco-de-2021-311655598>. Acesso em: 29 maio. 2022.

BUZINARO, E. F.; ALMEIDA, R. N. A. de; MAZETO, G. M. F. S. Biodisponibilidade do cálcio dietético. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, [S.l.], v. 50, n. 5, p. 852-861, out. 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0004-27302006000500005>. Acesso em: 03 ago. 2022.

CARVALHO, G. R.; ROCHA, D. T. DA. Cresce a oferta de leite em tempos de pandemia. *In*: ANUÁRIO leite 2021: saúde única e total. São Paulo: Texto Comunicação Corporativa; Embrapa, [S.l.], p. 8-9, 2021. Disponível em: embrapa.br/gado-de-leite. Acesso em: 02 ago. 2022.

CASTRO GONZALEZ, N. P. *et al.* Assessment risk to children's health due to consumption of cow's milk in polluted areas in Puebla and Tlaxcala, Mexico. **Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance**, Abingdon, v. 10, n. 3, p. 200-207, 3 jul. 2017a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/19393210.2017.1316320>. Acesso em: 03 ago. 2022.

CASTRO-BEDRIÑANA, J. *et al.* Dietary risk of milk contaminated with lead and cadmium in areas near mining-metallurgical industries in the Central Andes of Peru. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v. 220, 1º set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112382>. Acesso em: 03 ago. 2022.

CASTRO-GONZÁLEZ, N. P. *et al.* Health risks in rural populations due to heavy metals found in agricultural soils irrigated with wastewater in the Alto Balsas sub-basin in Tlaxcala and Puebla, Mexico. **International Journal of Environmental Health Research**, Abingdon, v. 27, n. 6, p. 476-486, 2 nov. 2017b. Disponível em: <https://www-webofscience.ez33.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/full-record/WOS:000423157000003>. Acesso em: 03 ago. 2022.

CASTRO-GONZÁLEZ, N. P. *et al.* Heavy metals in cow's milk and cheese produced in areas irrigated with waste water in Puebla, Mexico. **Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance**, Abingdon, v. 11, n. 1, p. 33-36, 2 jan. 2018. Disponível em: <https://www-webofscience.ez33.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/full-record/WOS:000424484100006>. Acesso em: 03 ago. 2022.

CHANDRAJITH, R.; DISSANAYAKE, C. B. Phosphate mineral fertilizers, trace metals and human health. **Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka**, Colombo, v. 37, n. 3, p. 153, 26 set. 2009. Disponível em: <https://jnsfsl.sljol.info/articles/abstract/10.4038/jnsfsr.v37i3.1219/>. Acesso em: 03 ago. 2022.

CHRISTOPHORIDIS, C. *et al.* Determination of heavy metals and health risk assessment of cheese products consumed in Greece. **Journal of Food Composition and Analysis**. [S.l.], v. 82, p. 103238, September 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2019.103238>. Acesso em: 31 dez. 2023.

CODEX ALIMENTARIUS. Codex general standard for contaminants and toxins in food and feed; Codex standard 193-1995, adopted 1995. Revised 1997, 2006, 2008, 2009. Amended 2010, 2012. **Codex secretariat**. Roma, Italy, 1995. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:EN:PDF>. Acesso em: 12 dez. 2023.

CONI, E. *et al.* Minor and trace element content in sheep and goat milk and dairy products. **Foods Chemistry**. [S.l.], v. 57, n. 2, p. 253-260, 1996. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0308-8146\(95\)00216-2](https://doi.org/10.1016/0308-8146(95)00216-2). Acesso em: 10 dez. 2023.

COSTA, J. R. *et al.* The taste of a champion: Characterization of artisanal cheeses from the Minas Gerais region (Brazil) by Raman spectroscopy and microstructural analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, [S.l.], v. 112, p. 104704, set. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104704>. Acesso em: 03 ago. 2022.

COUTO, R. da R. *et al.* Health risk assessment and soil and plant heavy metal and bromine contents in field plots after ten years of organic and mineral fertilization. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.l.], v. 153, p. 142-150, 30 maio 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651318300575>. Acesso em: 02 ago. 2022.

CRUZ, A. G. da; ZACARCHENCO, P. B.; OLIVEIRA, C. A. F. de; CORASSIN, C. H. (org.). **Processamento de produtos lácteos**: queijos, leites fermentados, bebidas lácteas, sorvete, manteiga, creme de leite, doce de leite, soro em pó e lácteos funcionais. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017. v. 3. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/books/9788595154032>. Acesso em: 02 ago. 2022.

DUFFUS, J. H. "Heavy Metals" - A meaningless term?. **IUPAC**, Scotland, UK, v. 74, n. 5, p. 793 - 807, 2002. Disponível em: <https://publications.iupac.org/pac/2002/pdf/7405x0793.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2022.

EFSA. Scientific Opinion on Lead in Food. **EFSA Journal**, Parma, v. 8, n. 4, 1 abr. 2010. Disponível em: <https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.2903/j.efsa.2010.1570>. Acesso em: 02 ago. 2022.

ELSHARA, I. *et al.* Determination of lead and cadmium in different types of milk samples collected from different markets in Benghazi-Libya. **International Journal of Agriculture Innovation and Research**. [S.l.], v. 9, n. 4, p. 2319-1473, 06 jan. 2021. Disponível em: file:///C:/Users/user/Downloads/IJAIR_3270.pdf. Acesso em: 04 fev. 2024.

ELAFIFY, M. *et al.* Heavy metal residues in milk and some dairy products with insight into their health risk assessment and the role of lactobacillus rhamnosus in reducing the lead and cádmium lead in cheese. **Food Chemistry Advances**. [S./], v. 2, p. 100261, october 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.focha.2023.100261>. Acesso em: 31 dez. 2023.

ELEBOUDY, A. A. Heavy metals residues in some dairy products. **Alexandria Journal of Veterinaty Sciences**, [S./], v. 51, n. 2, p. 334, 2016. Disponível em: <https://www.bibliomed.org/?mno=230723>. Acesso em: 13 dez. 2023.

ENB, A. *et al.* Chemical Composition of Raw Milk and Heavy Metals Behavior During Processing of Milk Products. **Global Veterinaria**, Giza, v. 3, n. 3, p. 268-275, 2009. Disponível em: [http://www.idosi.org/gv/gv3\(3\)09/13.pdf](http://www.idosi.org/gv/gv3(3)09/13.pdf). Acesso em: 03 ago. 2022.

EUR-LEX. Commission regulation (EU) No 2015/1005 of 25 june 2015 amending regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of lead in certain foodstuffs (text with EEA relevance). **Official Journal of the European Union**. [S./], p. 9-13, 26 jun. 2015. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2015/1005/oj>. Acesso em: 18 jan. 2024.

EUR-LEX. Commission regulation (EU) No 488/2014 of 12 may 2014 amending regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels of cadmium in foodstuffs text with EEA relevance. **Official Journal of the European Union**. [S./], p.75-79, 13 may. 2014. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/eli/reg/2014/488/oj#document1>. Acesso em: 18 jan. 2024.

EUROPEAN COMMISSION. Comission 2006/1881/EC of 19 december 2006 replacing (EC) 466/2001 setting maximum level for certain contaminants in foodstuffs. **European Commission**, Brussels, Belgium, 2006. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:364:0005:0024:EN:PDF>. Acesso em: 12 dez. 2023.

FAN, R. *et al.* α -Linolenic acid-enriched butter attenuated high fat diet-induced insulin resistance and inflammation by promoting bioconversion of n-3 PUFA and subsequent oxylipin formation. **The Journal of Nutritional Biochemistry**, [S./], v. 76, p. 108285, fev. 2020. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez33.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0955286319306278>. Acesso em: 04 ago. 2022.

FERREIRA, F. Q.; SIQUEIRA, K. B.; STOK, L. A. Novos horizontes e mercados da manteiga. **Embrapa**. p. 89-94. 2021. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/1134908>. Acesso em: 23 nov. 2022.

GARCIA, R. H. S.; CONALGO, L. A. Utilização da RMN-DT no controle de qualidade de manteigas e margarinas. *In*: SIMPÓSIO NACIONAL DE INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA - SIAGRO, 2019, São Carlos. **Anais** [...]. São Carlos: SIAGRO, 2019. p. 685-689. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/206734/1/P-UTILIZACAO-DA->

RMN-DT-NO-CONTROLE-DE-QUALIDADE-DE-MANTEIGAS-E-MARGARINAS.pdf.
Acesso em: 02 ago. 2022.

GASPARRI, C. *et al.* Is vitamin D-fortified yogurt a value-added strategy for improving human health? A systematic review and meta-analysis of randomized trials. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 102, n. 10, p. 8587-8603, out. 2019. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez33.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0022030219306769>. Acesso em: 04 ago. 2022.

GAUCHERON, F. Milk and Dairy Products: A Unique Micronutrient Combination. **Journal of the American College of Nutrition**, London, v. 30, n. sup. 5, p. 400S-409S, out. 2011. Disponível em: <https://www-webofscience.ez33.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/full-record/WOS:000208685600002>. Acesso em: 04 ago. 2022.

GENCHI, G. *et al.* The effects of cadmium toxicity. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [S.l.], v. 17, n. 11, 1 jun. 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1660-4601/17/11/3782#>. Acesso em: 04 ago. 2022.

GHOSH, J.; SIL, P. C. Mechanism for arsenic-induced toxic effects. **Handbook of Arsenic Toxicology**. [S.l.], p. 203-231, 2015. Acesso em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780124186880000083?via%3Dihub>. Acesso em: 13 dez. 2023.

GOMES, A. C. S. *et al.* Determinação de Cd, Cr e Pb no leite e na alimentação bovina do Brasil. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, São Paulo, v. 72, n. 3, p. 211-218, ago. 2013. Disponível em: <https://docs.bvsalud.org/biblioref/ses-sp/2013/ses-30121/ses-30121-5463.pdf>. Acesso em: 04 ago. 2022.

GÓMEZ-GALLEGO, C.; GUEIMONDE, M.; SALMINEN, S. The role of yogurt in food-based dietary guidelines. **Nutrition Reviews**, [S.l.], v. 76, n. S1, p. 29-39, 1º dez. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/nutrit/nuy059>. Acesso em: 04 ago. 2022.

GÓMEZ-MASCARAQUE, L. G. *et al.* Raman spectroscopy: A rapid method to assess the effects of pasture feeding on the nutritional quality of butter. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 103, n. 10, p. 8721-8731, out. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3168/jds.2020-18716>. Acesso em: 04 ago. 2022.

GOVERNO de Minas reconhece o Queijo Cozido durante abertura da Expoqueijo 2023. Belo Horizonte: Agência Minas, 2023. Disponível em: <https://www.agenciaminas.mg.gov.br/noticia/governo-de-minas-reconhece-o-queijo-cozido-durante-abertura-da-expoqueijo-2023>. Acesso em: 24 jan. 2024.

HOTT, M. C.; ANDRADE, R. G.; MAGALHÃES, W. C. P. J. Distribuição da produção de leite por estados e mesorregiões. *In*: ANUÁRIO leite 2021: saúde única e total. São Paulo: Texto Comunicação Corporativa; Embrapa, 2021. p. 10-13. Disponível em: embrapa.br/gado-de-leite. Acesso em: 02 ago. 2022.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. Harlow: Pearson Education Limited, 2005. 2. ed.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, Alan G. **Inorganic Chemistry**. 2. ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2005.

ICHIMURA, T. *et al.* A new method for producing superior set yogurt, focusing on heat treatment and homogenization. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 105, n. 4, p. 2978-2987, abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3168/jds.2021-21326>. Acesso em: 04 ago. 2022.

IGWE, J. C.; ABIA, A.A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. **Eclética Química**, São Paulo, v. 32, n. 1, p. 33-42, 2007. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/eq/a/rtQnfy9kPyg6fnVVM3M75cM/?format=pdf&lang=en>. Acesso em: 24 jan. 2024.

JALALI, Mohsen; BEYGI, Mohsen, JALALI, Mahdi; BUSS, Wolfram. Background levels of DTPA-extractable trace elements in calcareous soils and prediction of trace element availability based on common soil Properties. **Journal of Geochemical Exploration**. [S.l.], 2022. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez33.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0375674222001315>. Acesso em: 22 nov. 2023.

JARIYASOPIT *et al.*, Quantitative analysis of nutrient metabolite compositions of retail cow's milk and milk alternatives in Thailand using GC-MS. **Journal of Food Composition and Analysis**. [S.l.], v. 97, p. 103-785, Apr. 2021. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez33.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0889157520314903>. Acesso em: 07 dez. 2022.

JENSSEN, H.; HANCOCK, R. Antimicrobial properties of lactoferrin. **Biochimie**, [S.l.], v. 91, n. 1, p. 19-29, jan. 2009. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18573312/>. Acesso em: 04 ago. 2022.

KLASEN, B.; MOON, E. S; RÖSCH, F. AAZTA⁵-squaramide ester competing with DOTA-, DTPA- and CHX-A"- DTPA-analogues: Promising tool for ¹⁷⁷Lu-labeling of monoclonal antibodies under mild conditions. **Nuclear Medicine and Biology**. [S.l.], v. 96-97, p. 80-93, 2021. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez33.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0969805121000500>. Acesso em: 22 nov. 2023.

LAVERROUX, S.; PICARD, F.; ANDUEZA, D.; GRAULET, B. Vitamin B₂ concentration in cow milk: Quantification by a new UHPLC method and prediction by visible and near-infrared spectral analysis. **Food Chemistry**. [S.l.], v. 342, p. 1-8, 16 apr. 2021. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez33.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0308814620321725>. Acesso em: 07 dez. 2022.

LI, S.; Ye, A.; SINGH, H. Seasonal variations in the characteristics of milk fat and the whipping Properties of cream. **International Dairy Journal**. [S.l.], v. 127, 2022.

Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1016/j.idairyj.2021.105288>. Acesso em: 28 dez. 2023.

LI, X. *et al.* Zebrafish neurobehavioral phenomics applied as the behavioral warning methods for fingerprinting endocrine disrupting effect by lead exposure at environmentally relevant level. **Chemosphere**, [S./], v. 231, p. 315-325, 1º set. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653519310586>. Acesso em: 04 ago. 2022.

LICATA, P. *et al.* Levels of “toxic” and “essential” metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy. **Environment International**, [S./], v. 30, n. 1, p. 1-6, 2004. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00139-9](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00139-9). Acesso em: 04 ago. 2022.

MALBE, M. *et al.* Content of selected micro and macro elements in dairy cows' milk in Estonia. **Agronomy Research**, Saku, v. 8, n. 11, p. 323-326. Disponível em: <https://agronomy.emu.ee/vol08Spec2/p08s203.pdf>. Acesso em: 24 maio. 2022.

MÉNDEZ-CID, F. J. *et al.* Changes in the chemical and physical characteristics of cow's milk butter during storage: Effects of temperature and addition of salt. **Journal of Food Composition and Analysis**, [S./], v. 63, p. 121-132, out. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2017.07.032>. Acesso em: 04 ago. 2022.

MILK POINT. **40% do queijo consumido no Brasil tem origem em Minas**. Piracicaba: Milk Point, 2022. Disponível em: <https://www.milkpoint.com.br/noticias-e-mercado/giro-noticias/mais-que-uma-iguaria-40-do-queijo-consumido-no-brasil-tem-origem-em-minas-228773/>. Acesso em: 14 nov. 2023.

MILK POINT. **Relatório destaca números da produção de leite mundial**. Piracicaba: Milk Point, 2023. Disponível em: <https://www.milkpoint.com.br/noticias-e-mercado/giro-noticias/quem-e-o-maior-produtor-mundial-o-top5-o-maior-exportador-descubra-aqui-233550/>. Acesso em: 14 nov. 2023.

MILLS, S. *et al.* Milk intelligence: Mining milk for bioactive substances associated with human health. **International Dairy Journal**, [S./], jun. 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2010.12.011>. Acesso em: 04 ago. 2022.

MIRMAHDI, R. S. *et al.* Biodecontamination of milk and dairy products by probiotics: Boon for bane. **Italian Journal of Food Science**, [S./], v. 33, n. 1, p. 78-91, 1 jan. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.15586/ijfs.v33iSP2.2053>. Acesso em: 04 ago. 2022.

MITRA, S. *et al.* Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. **Journal of King Saud University - Science**, [S./], v. 34, n. 3, 1º abr. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>. Acesso em: 04 ago. 2022.

MOHAMMADI, A. A. *et al.* Carcinogenic and non-carcinogenic health risk assessment of heavy metals in drinking water of Khorramabad, Iran. **MethodsX**,

[S.l.], v. 6, p. 1642-1651, 1º jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mex.2019.07.017>. Acesso em: 04 ago. 2022.

NADUGALA, B. H. *et al.* The effect of casein genetic variants, glycosylation and phosphorylation on bovine milk protein structure, technological properties, nutrition and product manufacture. **International Dairy Journal**. [S.l.], v. 133, p. 105-440, out. 2022. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez33.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0958694622001248>. Acesso em: 07 dez. 2022.

NĂSTĂSESCU, V. *et al.* Heavy metal and pesticide levels in dairy products: Evaluation of human health risk. **Food and Chemical Toxicology**, [S.l.], v. 146, 1º dez. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111844>. Acesso em: 04 ago. 2022.

NEAL, A. P.; GUILARTE, T. R. Mechanisms of lead and manganese neurotoxicity. **Toxicology Research**, [S.l.] v. 2, n. 2, p. 99-104, mar. 2013. Disponível em: <https://doi-org.ez33.periodicos.capes.gov.br/10.1039/c2tx20064c>. Acesso em: 04 ago. 2022.

NI, Q. *et al.* The volatile organic compound profile of ripened cheese is influenced by crude protein shortage and conjugated linoleic acid supplementation in the cow's diet. **Journal of Dairy Science**, Champaign, v. 103, n. 2, p. 1377-1390, fev. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3168/jds.2019-16495>. Acesso em: 04 ago. 2022.

NUMA POMPILIO, C. G. *et al.* Heavy metals in blood, milk and cow's urine reared in irrigated areas with wastewater. **Heliyon**, Philadelphia, v. 7, n. 4, 1 abr. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06693>. Acesso em: 04 ago. 2022.

PARKER, G. H. *et al.* Human health risk assessment of arsenic, cadmium, lead, and mercury ingestion from baby foods. **Toxicology Reports**, [S.l.], v. 9, p. 238-249, 1 jan. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2022.02.001>. Acesso em: 04 ago. 2022.

PEREIRA, P. C. Milk nutritional composition and its role in human health. **Nutrition**, [S.l.], v. 30, n. 6, p. 619-627, jun. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.nut.2013.10.011>. Acesso em: 04 ago. 2022.

PIMENTA, D. M. *et al.* Vitaminas do complexo b: panorama geral com foco na deficiência de tiamina (b1): uma revisão de literatura b-complex vitamins: overview with focus on thiamine deficiency: a literature review. **Brazilian Journal of Surgery and Clinical Research-BJSCR BJSCR**. Cianorte, set./nov. 2021. Disponível em: <http://www.mastereditora.com.br/bjscr>. Acesso em: 02 ago. 2022.

QUEIJOS: produção e consumo em meio à pandemia. *In*: ANUÁRIO leite 2021: saúde única e total. São Paulo: Texto Comunicação Corporativa; Embrapa, 2021. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1132875/anoario-leite-2021-saude-unica-e-total#:~:text=Resumo%3A%20Nesta%20edi%C3%A7%C3%A3o%20do%20Anu%C3>

%A1rio,biosseguridade%20em%20fazendas%20de%20leite. Acesso em: 02 ago. 2022.

ROCHA, D. T. da; CARVALHO, G. R. Leite inspecionado: Minas Gerais mantém liderança. *In: ANUÁRIO leite 2021: saúde única e total*. São Paulo: Texto Comunicação Corporativa; Embrapa, 2021. p. 14-17. Disponível em: embrapa.br/gado-de-leite. Acesso em: 02 ago. 2022.

ROCHA, L. S. *et al.* Heavy metals and health risk assessment of Brazilian artisanal cheeses. **Food Research International**, [S.l.], v. 174, p. 113659, Dec. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113659>. Acesso em: 31 dez. 2023.

RUBERT, A. *et al.* Vitaminas do complexo B: uma breve revisão. **Revista Jovens Pesquisadores**, Santa Cruz do Sul, v. 7, n. 1, p. 30, 5 jan. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.17058/rjp.v7i1.9332>. Acesso em: 04 ago. 2022.

SÉVERIN, S.; WENSHUI, X. Milk biologically active components as nutraceuticals: Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, London, 1º out. 2005. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408690490911756?journalCode=bfsn20>. Acesso em: 02 ago. 2022.

SHAHBAZI, Y.; AHMADI, F.; FAKHARI, F. Voltammetric determination of Pb, Cd, Zn, Cu and Se in milk and dairy products collected from Iran: An emphasis on permissible limits and risk assessment of exposure to heavy metals. **Food Chemistry**, [S.l.], v. 192, p. 1060-1067, fev. 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.123>. Acesso em: 04 ago. 2022.

SIDAWI, A. R. Heavy metal levels in milk and cheese produced in the Kvemo Kartli region, Geórgia. **Foods**. [S.l.], v. 10, p. 2234, 21 set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/foods10092234>. Acesso em: 12 dez. 2023.

SIQUEIRA, K. B. O mercado consumidor de leite e derivados. **Embrapa**, Juiz de Fora, p. 1-17, jul. 2019. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/199791/1/CT-120-MercadoConsumidorKennya.pdf>. Acesso em: 02 set. 2022.

SISECIOGLU, M. *et al.* The prohibitive effect of lactoperoxidase system (LPS) on some pathogen fungi and bacteria. **African Journal of Pharmacy and Pharmacology**, [S.l.], v. 4, n. 9, p. 671-677, 2010. Disponível em: <http://www.academicjournals.org/ajpp>. Acesso em: 04 ago. 2022.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: CENGAGE, [2011].

SRINIVAS, S.; KAUL, P.; PRAKASH, V. Mechanism of Interaction of Pb(II) with Milk Proteins: A Case Study of α -Casein. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 55, n. 22, p. 9283-9288, 2007. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf070911t>. Acesso em: 24 jan. 2024.

STATISTA. Major producers of cow milk worldwide in 2023, by country. 2024. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/268191/cow-milk-production-worldwide-top-producers/>. Acesso em: 19 jan. 2024.

SUHANI, I. *et al.* Impact of cadmium pollution on food safety and human health. **Current Opinion in Toxicology**, [S.l.], v. 27, n. 1, p. 1-7, 1º set. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2021.04.004>. Acesso em: 04 ago. 2022.

SUJKA, M. *et al.* Determination of the content of Pb, Cd, Cu, Zn, in dairy products from various regions of Poland. **Open Chemistry**. [S.l.], v. 17, p. 694-702, 2019. Disponível em: file:///C:/Users/user/Downloads/10.1515_chem-2019-0072.pdf. Acesso em: 11 jan. 2023.

TANG, J. E. *et al.* Ingestion of whey hydrolysate, casein, or soy protein isolate: Effects on mixed muscle protein synthesis at rest and following resistance exercise in young men. **Journal of Applied Physiology**, Ontario, v. 107, n. 3, p. 987-992, set. 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1152/jappphysiol.00076.2009>. Acesso em: 04 ago. 2022.

TINKOV, A. A. *et al.* The role of cadmium in obesity and diabetes. **Science of the Total Environment**, [S.l.], v. 601-602, p. 741-755, 1 dez. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.224>. Acesso em: 04 ago. 2022.

USDA. China: China releases the standard for maximum levels of contaminants in foods. **Foreign Agriculture Service**. Beijing, China. p. 8531-3600. 22 jun. 2018. Disponível em: <https://fas.usda.gov/data/china-china-releases-standard-maximum-levels-contaminants-foods>. Acesso em: 18 jan. 2024.

VAROL, M.; SÜNBLÜ, M. R. Macroelements and toxic trace elements in muscle and liver of fish species from the largest three reservoirs in Turkey and human risk assessment based on the worst-case scenarios. **Environmental Research**, [S.l.], v. 184, 1º maio 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109298>. Acesso em: 05 ago. 2022.

VASCONCELOS, H. **IBGE**: 2022 com queda na produção total brasileira de leite. Piracicaba: Milk Point, 2023b. Disponível em: <https://www.milkpoint.com.br/noticias-e-mercado/panorama-mercado/ibge-2022-com-queda-na-producao-total-brasileira-de-leite-235088/>. Acesso em: 19 jan. 2024.

VOGEL, M. G. *et al.* Effects of abomasal infusion of essential fatty acids together with conjugated linoleic acid in late and early lactation on performance, milk and body composition and, plasma metabolites in dairy cows. **Journal of Dairy Science**. [S.l.], v. 103, p. 7431 - 7450, ago. 2020. Disponível em: <https://www-sciencedirect.ez33.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0022030220304112>. Acesso em: 24 nov. 2022.

WILLETT, W. C.; LUDWIG, D. S. Milk and Health. **New England Journal of Medicine**, Waltham, v. 382, n. 7, p. 644-654, 13 fev. 2020. Disponível em: https://takecarebr.com.br/wp-content/uploads/2020/03/MilkHealth_WillettLudwig_2020_Review.pdf. Acesso em: 05 ago. 2022.

WITHANACHCHI, S. S. *et al.* Farmers' perception of water quality and risks in the Mashavera River Basin, Georgia: Analyzing the vulnerability of the social-ecological system through Community perceptions. **Sustainability**, v. 10, p. 3062, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/10/9/3062>. Acesso em: 12 dez. 2023.

YAHAYA, M. I. *et al.* Analysis of heavy metals concentration in road sides soil in Yauri, Nigeria. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 22-30, mar. 2010. Disponível em: https://academicjournals.org/article/article1379496248_Yahaya%20et%20al.pdf. Acesso em: 05 ago. 2022.

YILMAZ, K.; AKINCI, İ. E.; AKINCI, S. Effect of lead accumulation on growth and mineral composition of eggplant seedlings (*Solarium melongena*). **New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science**, London, v. 37, n. 3, p. 189-199, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/01140670909510264>. Acesso em: 05 ago. 2022.

ZAFARZADEH, A.; ZIAEDDIN, B.; FEYZI, K. Health risk assessment related to cádmium in dairy products in Gorgan, Iran. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 102, p. 4058-4066, 22 jun. 2020. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03067319.2020.1779244>. Acesso em: 09 dez. 2023.

ZHAO, X. *et al.* Heavy metal pollution in sediments of the largest reservoir (Three Gorges Reservoir) in China: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], v. 24, n. 26, p. 20844-20858, 1º set. 2017. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-017-9874-8>. Acesso em: 04 ago. 2022.

ZHOU, X. *et al.* Large scale study of the within and between spatial variability of lead, arsenic, and cadmium contamination of cow milk in China. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 650, p. 3054-3061, 10 fev. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.094>. Acesso em: 05 ago. 2022.

ZHU, F. *et al.* Health risk assessment of eight heavy metals in nine varieties of edible vegetables oils consumed in China. **Food and Chemical Toxicology**. [S.l.], v. 49, p. 3081-3085, dez. 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0278691511004637?via%3Di> hub. Acesso em: 12 dez. 2023.