

DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM SOLOS USADOS EM PLANTAÇÕES DE ERVA-MATE SEM E COM DIFERENTES TIPOS DE MANEJO NA REGIÃO SUL DO PAÍS

Gabriela Delazari Poletti¹, Eduardo Miranda Ethur², Lucélia Hoehne³

Resumo: A região Sul do Brasil é considerada a maior consumidora de chimarrão, no entanto, essa cultura vem se expandindo aos outros estados do país e a países vizinhos. A presença de metais pesados em erva-mate, acima dos limites definidos pelo Decreto 14/013 do Mercosul, mobilizou o setor industrial ervateiro no Brasil, no sentido de efetuar análise nos estados produtores e na cadeia produtiva, com o objetivo de constatar possíveis alterações relacionadas aos níveis de cádmio e chumbo. O presente trabalho teve como objetivo analisar solos das principais regiões produtoras de erva-mate do sul do país. Foram analisadas amostras de solo virgem, com adubação orgânica e com adubação química, nas regiões do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná. A determinação dos metais foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama. De acordo com os resultados, foram encontradas concentrações de chumbo relativamente maiores nos estados de Santa Catarina e Paraná em solos virgens. Já para o cádmio, as concentrações ficaram semelhantes nas três regiões.

Palavras-chave: Erva-mate. Cádmio. Chumbo. Solos.

1 INTRODUÇÃO

Os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná são os maiores consumidores de chimarrão do Brasil, no entanto, essa cultura vem se expandindo aos outros estados do país e a países vizinhos.

A cultura da erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil), uma planta cujas folhas e ramos finos são beneficiados para posterior comercialização, tem grande valor comercial nos estados do Sul do Brasil. Dos ramos, são preparadas bebidas tônicas e estimulantes feitas por infusão a quente, o "chimarrão", ou a frio, o "tererê". Atualmente, muitos estudos têm sido desenvolvidos buscando estabelecer os benefícios terapêuticos e os efeitos colaterais da erva-mate à saúde humana, que podem estar relacionados à presença de metais pesados (ANDRADE, 1999).

A presença de metais pesados pode se originar da composição mineral da planta, ou por contaminação dos solos e águas pelo uso de fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos e industriais (CAMARGO et al., 2001).

Independente da sua origem, esses metais são acumulados em todos os tecidos das plantas, sendo dessa forma introduzidos na cadeia alimentar. Alguns metais são considerados exclusivamente tóxicos, como o chumbo (Pb), que é conhecido por causar danos ao fígado e ser uma

1 Acadêmica do curso de Química Industrial do Centro Universitário UNIVATES, Lajeado, RS. E-mail: gabidelazari@universo.univates.br

2 Doutor em Química. Professor do curso de Química Industrial da Univates. E-mail: eduardome@univates.br

3 Doutora em Química. Coordenadora e Prof^a do Curso de Química Industrial da Univates. E-mail: luceliah@univates.br

poderosa neurotoxina. O cádmio (Cd) é cancerígeno para o ser humano e apresenta efeitos tóxicos nos rins, pulmões e sistema reprodutor, além de acumular-se no fígado dos mamíferos (CAMARGO et al., 2001).

Recentes relatos de contaminação da erva-mate por cádmio e chumbo resultaram em grande preocupação para produtores e beneficiadores, devido às possíveis perdas para o setor. A legislação aplicável à erva-mate, pelo Decreto 14/013 – Adaptação da Resolução 12/011 do Grupo Comum do Mercosul, aprova o Regulamento Técnico do Mercosul sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos –, designa que o limite máximo estabelecido para cádmio é de 0,4 mg/kg e de 0,6 mg/kg para chumbo (MERCOSUL, 2013).

Dessa forma, considerando a necessidade de se conhecer a origem da contaminação por metais pesados em erva-mate, este trabalho tem por objetivo verificar se a presença dos metais cádmio e chumbo nos solos de cultivo de erva-mate ocorre de forma natural ou por ação antrópica.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Obtenção das amostras

As amostras de solo foram coletadas na região Sul do Brasil: Ilópolis (RS), Canoinhas (SC) e em São Mateus do Sul (PR), em propriedades particulares de cada região. As coletas foram feitas em todas as parcelas do módulo/grade e em cada parcela foram feitas coletas de solo em seis piquetes (0, 50, 100, 150, 200 e 250 m) e em quatro profundidades (0-5, 5-10, 10-20, 20-30 cm), totalizando 24 amostras. As amostras coletadas separadamente foram homogeneizadas, formando uma amostra composta.

A área de coleta apresentava-se livre de grandes raízes e distante do corredor para evitar a coleta de solos compactados pelo pisoteamento das pessoas.

Os solos com adubação orgânica (cama de aviário) receberam cerca de 5 kg desse adubo por planta e os solos com adubação inorgânica receberam 23 gramas de ureia (nitrogênio) e 51 gramas de superfosfato triplo (fósforo) por planta. Os solos virgens foram coletados em mata nativa, sem receber nenhum tipo de adubação.

2.2 Preparo das amostras

A digestão das amostras foi realizada por via seca, ou seja, calcinação em mufla com temperatura de 550°C por quatro horas. Após esse período as amostras foram dissolvidas com 10 mL de água deionizada e 20 mL de ácido clorídrico 1:1. O volume foi reduzido para 1/3 do total em chapa aquecedora. Em seguida, essa solução foi filtrada para um balão volumétrico de 50 mL e o volume foi completo com água deionizada. Procedeu-se um branco em paralelo. (KRUG, 2006).

2.3 Materiais reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada. Os materiais utilizados nos experimentos foram descontaminados com ácido nítrico 10% por um período de 24 horas.

2.4 Leitura dos metais

A determinação dos metais foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama – FAAS (Perkin Elmer, Espectrômetro de Absorção Atômica, Modelo Analyst 100) (KRUG, 2006).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram encontradas concentrações semelhantes de cádmio e chumbo nas amostras analisadas das regiões de Santa Catarina e Paraná, sendo no Rio Grande do Sul os resultados relativamente menores.

Em relação aos níveis de cádmio, a média dos resultados na região de Santa Catarina foi de 2,61 mg/kg para solos virgens, ou seja, solos nativos sem nenhum tipo de adubação, 3,23 mg/kg nas amostras de solo com adubação orgânica e 3,33 mg/kg nas amostras com adubação química.

Nas amostras analisadas da região do Paraná, em relação aos níveis de cádmio, a média dos resultados foi de 3,23 mg/kg para solos virgens, 3,53 mg/kg nas amostras de solo com adubação orgânica e 3,38 mg/kg nas amostras com adubação química.

Os valores de média de resultados encontrados para cádmio na região do Rio Grande do Sul foram de 1,82 mg/kg nas amostras de solo virgem, 1,83 mg/kg nas amostras de solo com adubação orgânica e 1,76 mg/kg nas amostras de solo com adubação química.

A Tabela 1 apresenta a média e o desvio padrão dos resultados de cádmio encontrados nas amostras de solo das três regiões.

Tabela 1 - Média e desvio padrão dos resultados de cádmio encontrados nas amostras de solo das três regiões em mg/kg

	SC	PR	RS
	Média ± Desvio padrão	Média ± Desvio padrão	Média ± Desvio padrão
VIRGEM*	2,61 ± 0,38	3,23 ± 0,30	1,82 ± 0,15
ORGÂNICO**	3,23 ± 0,10	3,53 ± 0,32	1,83 ± 0,09
QUÍMICO***	3,33 ± 0,23	3,38 ± 0,28	1,76 ± 0,08

Obs.: *Virgem: solo sem manejo. **Orgânico: cama de aviário. ***Químico: adição de fertilizantes.

A partir da mesma análise, no que se refere ao chumbo na região de Santa Catarina, constataram-se 27,55 mg/kg nas amostras de solo virgem, 31,01 mg/kg nas amostras de solo com adubação orgânica e 34,20 mg/kg nas amostras de solo com adubação química. Quanto à concentração de chumbo na região do Paraná constataram-se 27,16 mg/kg nas amostras de solo virgem, 29,57 mg/kg nas amostras de solo com adubação orgânica e 29,87 mg/kg nas amostras de solo com adubação química.

Em relação ao chumbo, foram encontrados na região do Rio Grande do Sul uma média de resultados de 16,38 mg/kg nas amostras de solo virgem, 8,23 mg/kg nas amostras com adubação orgânica e 8,90 mg/kg nas amostras com adubação química.

A Tabela 2 apresenta a média e o desvio padrão dos resultados de chumbo encontrados nas amostras de solo das três regiões.

Tabela 2 - Média e desvio padrão dos resultados de chumbo encontrados nas amostras de solo das três regiões em mg/kg

	SC	PR	RS
	Média ± Desvio padrão	Média ± Desvio padrão	Média ± Desvio padrão
VIRGEM*	27,55 ± 3,00	24,16 ± 1,59	16,38 ± 5,58
ORGÂNICO**	31,01 ± 5,78	29,57 ± 1,25	8,23 ± 1,12
QUÍMICO***	34,20 ± 4,36	29,87 ± 3,54	8,90 ± 0,53

Obs.: *Virgem: solo sem manejo. **Orgânico: cama de aviário. ***Químico: adição de fertilizantes.

Os resultados encontrados nas regiões de Santa Catarina e Paraná não apresentaram diferença significativa para os dois metais nos três solos analisados, enquanto os valores encontrados nas amostras analisadas na região do Rio Grande do Sul apresentaram diferença ($p < 0,5$), analisado pelo *software* Instat.

Essas diferenças podem ser explicadas devido à formação geológica de cada região. No Paraná, na cidade de São Mateus do Sul, ocorrem formações gonduânicas da Bacia do Paraná, de idades e o mesopermianas (formados há cerca de 270 milhões de anos) (SOUZA, 2003). Especificamente, é destacante a unidade de rochas sedimentares (unidade litoestratigráfica) denominada Formação Irati (formada por folhelhos pirobetuminosos), que é explorada pela Petrobras (testes de potencialidade e de economia mineral). Essas rochas são ricas em matéria orgânica (hidrocarbonetos) e a presença de enxofre é destacante, assim como níveis (estratos, camadas, lentes, concreções) de carbonato de cálcio em meio ao pacote de rochas clasto-orgânicas. A presença de chumbo não é uma característica dessa rocha e, se presente, é proveniente de mecanismos erosivos a partir de rochas do embasamento granito-gnáissico-metamórfico, muito mais antigas. Por sua vez, quando ocorrem processos erosivos nessas rochas ricas em material orgânico, esse metal (e o cádmio também) pode concentrar-se na superfície, nos solos, por meio de processos físico-químicos (SMITH et al., 1995). Assim, a vegetação, em um local geográfico-geológico específico, poderia concentrar, cumulativamente, esse(s) metal(ais). No entanto, podem ser composições pontuais e não têm conotação regional (AMARAL, 1971).

Em Canoinhas-SC, a sequência de rochas sedimentares presentes também é deste período da Bacia do Paraná. Apresenta, contudo, também algumas rochas de unidade sedimentar mais jovem que a Formação Irati, acima mencionada (mesopermiana a neopermiana – cerca de 270 a 250 milhões de anos). Essa unidade, no entanto, não tem folhelhos peribetuminosos (hidrocarbonetos), mas apresenta níveis com matéria orgânica (restos de fósseis). O que foi apontado acima, para o chumbo e cádmio, também é válido para este caso. Não há um registro geológico, destacante ou digno de referência, para uma eventual concentração desses metais, nessas unidades de rochas ocorrentes nas duas regiões referidas, ou mesmo no Brasil (AMARAL, 2001).

Na cidade de Ilópolis-RS, que fica a 10 km de distância da região de Arvorezinha, ocorrem dois tipos principais de rochas (e que são os formadores dos solos locais):

- basaltos – nas regiões mais baixas, nos vales;
- riadacitos – nas regiões mais altas do município.

Ambas são rochas vulcânicas, formadas por derrames de lavas, no intervalo de 130 a 118 milhões de anos. Os primeiros enquadram-se em uma categoria de rochas magmáticas que tem entre 45 e 52% de sílica (critério de classificação internacional) e características mais alcalinas (WALLING; WOODWARD, 1992; MINELLA, 2003). Os últimos apresentam teores de sílica entre 52% e 65%

de SiO₂. Essas rochas podem ter, em sua formação primária (no magma), teores muito baixos de chumbo e cádmio, assim como de uma infinidade de outros metais. Também não apresentam teores anômalos ou de elevada concentração dos mesmos. A presença desses metais em solos da região se deve a algum processo físico-químico muito localizado e promovido por algum processo de remobilização seguido de concentração, durante a fase de pedogênese dessas rochas ou relacionada à matéria orgânica (SMITH et al., 1995).

Dessa forma, a diversidade do solo é uma possível explicação para o fato de a amostra de solo virgem ter apresentado concentrações maiores de chumbo em relação às outras amostras, porém é um caso a ser especialmente estudado geologicamente.

Considerando que em São Mateus do Sul existe uma unidade de extração de xisto, as emissões atmosféricas dessa indústria são possíveis fontes de contaminação dos solos dessa região. Esse elemento tende a se acumular na superfície do solo, diminuindo sua concentração à medida que vai se aprofundando (PETERS; SHEM, 1992). Com isso, sugere-se análise mais aprofundada desse solo, coletando em profundidades nas quais se possa ter solo a partir da formação rochosa.

O Cd pode ser adicionado ao solo por meio de adubos fosfatados, calcários, pesticidas, efluentes industriais e domésticos (POMBO, 1995). O uso de adubos fosfatados pode explicar a concentração maior de Cd nas amostras de Santa Catarina. Dessa forma, novos estudos são necessários para identificar a origem de Cd no solo.

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se a presença de Cd e Pb tanto em solos virgens como nos solos com manejo, tendo as concentrações de chumbo apresentado-se maiores em Santa Catarina e Paraná e menores no Rio Grande do Sul. Já o cádmio apresentou concentrações semelhantes. Esses metais podem ser oriundos de matéria orgânica depositada ou da formação das rochas. Cabe ressaltar que este trabalho foi um estudo preliminar para verificar a presença desses metais no solo e nos fertilizantes.

Estudos posteriores ainda serão feitos para analisar a presença desses metais em maiores profundidades do solo, além de verificar a biodisponibilidade para o transporte na planta de erva-mate.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1997.

_____. Soil pollution and land contamination. In: HARRISON, R.M. **Pollution: causes, effects and control**. 3.ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996

ASHMORE, M. **Plants and pollution**. In: CRAWLEY, M.J. (Ed.) *Plant Ecology*. 2 ed. Oxford: Blackwell Science Ltd., 2000. p.568-581.

AMARAL, Sergio Estanislau do. **Geologia e Petrologia da formação irati (permiano) no estado de São Paulo**. Tese apresentada em 1967 ao Concurso de Livre Docência da Cadeira de Geologia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, 1971.

ANDRADE, F. M. **Diagnóstico da Cadeia Produtiva da Ilex paraguariensis A. St.- Hil, Erva-Mate**. São Mateus do Sul: Fundo Brasileiro para a Biodiversidade/FUNBIO, 1999.

- BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2.ed. New York: W.H. Freedman & Company, 2001.
- BAKER, A. J. M.; BROOKS, R. R **Terrestrial higher plants which hyper accumulate metallic elements-a review of their distribution, ecology and phytochemistry**. Biorecovery, Berkhamsted, 1989.
- BERTON, R.S. Fertilizantes e poluição. In: **Reunião Brasileira de fertilidade do solo e nutrição de plantas**, 20. 1992, Piracicaba.
- BERTONCINI, E.I.; MATTIAZZO, M.E. Lixiviação de metais pesados em solos tratados com lodo de esgoto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.23, p.737-744, 1999.
- BISSO, F. P.; SALET, R. L. **Exportação de nutrientes pela poda de erva-mate** (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hill.). Santa Maria: Departamento de Solos UFSM, 1 CD-ROM, 2000.
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: Legis Summa, 2001. p.89-124.
- CAMPOS, M. A. A. **Balanco de biomassa e nutrientes em povoamentos de Ilex paraguariensis: avaliação na safra e na safrinha**. Curitiba, 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) - Universidade Federal do Paraná, 1991.
- CHRISTIN, O. **Fertilizacion de yerbales**. Santo Pipo: INTA (Circular de Divulgación),1987.
- DA CROCE, D. M. Poda de erva-mate: novos métodos desenvolvidos pela Epagri. In: **Congresso Sulamericano da Erva-mate**, 1.; Reunião técnica do Cone sul sobre a cultura da erva-mate, 2.,1997. Curitiba. Anais... Colombo: EMBRAPA-CNPQ, p. 351-357. 1997.
- GAIAD, S.; LOPES, E. S. **Ocorrência de micorriza vesicular-arbuscular em erva-mate** (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). Boletim de Pesquisa Florestal, v.12, p. 21-29, 1986.
- INSTITUTO ADOLF LUTZ. **Métodos físico químico para análises de alimentos**. IV Edição.
- KABATA-PENDIAS, A. **Agricultural problems related to excessive trace metal contents of soils**. In: SALOMONS, W.; FORSTNER, U.; MADER, P. Heavy metals: problems and solutions. Berlim: Springer – Verlag, 1995.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 2.ed. Boca Raton: CRC Press, 1992.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- KHAN, A.G.; KUEK, C.; CHAUDHRY, T.M.; KHOO, C.S.; HAYES, N.J. **Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation**. Chemosphere, v.41, p. 197 – 207, 2000.
- KRUG, Francisco. **Preparo de amostras**. São Paulo,: São Paulo, 2006.
- LASAT, M.M. **Phytoextraction of metals from contaminated soil: a review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues**. Journal of Hazardous Substance Research, v.2, 25 p., 2000.
- LEMES, M. J. L. **Avaliação de metais e elementos-traços em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, SP**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

MAZUCHOWSKI J. Z. **Manual da Erva-mate**. Empresa Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural - EMATER-PR. Curitiba, 104 p. 1989.

_____. **A Cultura da Erva-mate**. 2 Ed., Curitiba: Emater, 1991.

MEDRADO, M. J. S. **Cultivo da erva-mate: sistemas de produção**. Colombo: Embrapa/CNPQ 2005.

MERCOSUL - Decreto 14/013 – **Adaptação da Resolução 12/011** do Grupo Comum do MERCOSUL, o qual aprova o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos.

MINELLA, J.P.G. **Identificação de fontes de sedimentos em uma pequena bacia rural**. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003. 90p. (Tese de Mestrado)

PETERS, R.W.; SHEM, L. Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil. In: VANDEGRIFT, G.F.; REED, D.T.; TASKER, I.R. (Eds.) **Environmental remediation: removing organic and metal ion pollutants**. Washington: American Chemical Society, 1992.

POMBO, L.C.A. Absorção de metais pesados pelo azevém (*Lolium multiflorum*) em dois solos do Estado do Rio Grande do Sul. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.30, n.10, p.1217-1224, 1995.

ROTA, Yeda Maria Malheiros de Oliveira Emilio. **Área de distribuição natural de erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Híl.)**, 1983.

SIMÃO, J.B.P.; SIQUEIRA, J.O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, v.22, n. 210, p. 18 – 26, 2001.

SCHNOOR, J.L. **Phytoremediation of soil and groundwater: Technology evaluation report TE-02-01**. Iowa: GWRTAC Ground Water Remediation Technologies Analysis Center, 2002.

SMITH, L.A.; MEANS, J.L.; CHEN, A.; ALLEMAN, B.; CHAPMAN, C.C.; TIXIER, J.S.; BRAUNING, S.E.; GAVASKAR, A.R.; ROYER, M.D. **Remedial options for metals-contaminated sites**. Boca Raton: CRC Press, 1995.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277p

SOUZA, Paulo A.; MARQUES-TOIGO, Marleni. **Progress on the palynostratigraphy of the Permian strata in Rio Grande do Sul State, Paraná Basin, Brazil**, Porto Alegre, RS, Brasil, 2003.

SOUZA, S.N.; SILVA, M.S.; LENZI, E.; LUCHESE, E.B. Avaliação de parâmetros referentes ao cádmio como contaminante do lodo de esgoto aplicado num Latossolo Vermelho Escuro. In: **SEMINÁRIO SOBRE GERENCIAMENTO DE BÍOSSÓLIDOS DO MERCOSUL**, 1., 1998, Curitiba.

TAN, K.H. **Environmental soil science**. 2.ed. New York: Marcel Dekker Inc., 2000. 452p.

TOHYAMA, C.; SHAIKH, Z.A. Cadmium toxicity. **Fundamental Appl. Toxicol.**, V.I, p.1-7, 1981.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA **Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils**. EPA SW 846 3051a. 30p, 2007). Available in: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>. Acessado em 07/09/14.

_____. **Introduction to phytoremediation**: EPA/600/R-99/107. Cincinnati: National Risk Management Research Laboratory, 2000.

WALLING, D.E. & WOODWARD, J.C. **Tracing sources of suspended sediment in river basins: A case study of the River Culm, Devon, UK**. *Marine Freshwater Res.*, 46:327- 336, 1995.