Determinação de Cd e Pb em erva-mate disponíveis no mercado de Curitiba e Lapa /PR por ICP-MS



Fabíola Ribas[1]
Eder José dos Santos[2]

[1] *Faculdade Educacional Araucária*
[2] *Instituto de Tecnologia do Paraná- TECPAR*

RESUMO

A determinação de Cd e Pb por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), em amostras de erva mate disponíveis no mercado das cidades de Curitiba e Lapa/PR foi realizada. Inicialmente foram avaliados três diferentes procedimentos de preparação das amostras empregando a mistura oxidante HNO_3 e H_2O_2, sendo: (01) sistema de refluxo; (02) sistema fechado com ultra-som e (03) sistema de micro-ondas. Não houve diferença significativa entre os métodos propostos, de acordo com o test t emparelhado para um nível de confiança de 95%. A infusão das amostras apenas em água foi realizada e os resultados comparados com as determinações das concentrações totais dos analitos. Os limites de quantificação do Cd e Pb foram de 100 µg kg^{-1} para as amostras sólidas e 1,0 µg L^{-1} para as infusões. Uma amostra enriquecida apresentou resultado aceitável de recuperação dos analitos. Todas as amostras analisadas contem Cd e Pb sendo que quatro apresentaram valores de Cd acima do permitido pela legislação Brasileira (400 µg kg^{-1}). As infusões contem valores de Cd entre 1,2 a 5,8 µg L^{-1} e de Pb entre 2,0 a 8,0 µg L^{-1}.

Palavras chave: erva-mate, Cd, Pb, ICP-MS

ABSTRACT

The determination of Cd and Pb by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in mate-herb samples from local markets in Curitiba and Lapa, State of Paraná, Brazil was made. Initially were evaluated three different procedures for sample preparation using the oxidant mixture HNO_3 and H_2O_2, as follows: (01) reflux system; (02) ultra-sound closed system, and (03) microwave system. There was no significant difference between the methods proposed, according to t-test paired, for a confidence level of 95%. The infusion of the samples in water was performed and the obtained results were compared with the total concentrations of the analytes. The obtained limits of quantification of Cd and Pb were 100 µg kg^{-1} for the solid samples and 1.0 µg L^{-1} for the infusions. A spiked sample showed acceptable result of recovery. All samples contain Cd and Pb and in four samples the Cd concentration showed values above the maximum limit set by Brazilian legislation (400 µg kg^{-1}). The infusions presented Cd values from 1.2 to 5.8 µg L^{-1} and Pb from 2.0 to 8.0 µg L^{-1}.

Key Words: mate-herb (Ilex paraguariensis), Cd, Pb, ICP-MS

1. INTRODUÇÃO

Os primeiros a fazerem uso da erva-mate (*Ilex paraguariensis)* foram os índios Guaranis, que habitavam a região definida pelas bacias dos rios Paraná, Paraguai e Uruguai, na época da chegada dos colonizadores espanhóis. Da metade do século XVI até 1632 a extração de erva-mate era a atividade econômica mais importante da Província Del Guairá, território que abrangia praticamente o Paraná. A erva-mate foi classificada em 1820 pelo botânico francês Saint-Hilaire, após observar os ervais nativos em uma fazenda nas proximidades de Curitiba. A maioria da erva-mate ofertada hoje provém do processo mecânico, onde todas as operações são efetuadas automaticamente e em pouquíssimo tempo, desde o sapeco até o empacotamento do produto. Ainda em uso, o processo manual vem sendo abandonado gradativamente (http://www.museuparanaense.pr.gov.br). A planta de erva-mate é comum na vegetação nativa de uma extensa área que abrange Brasil, Argentina e Paraguai. Na região sul do Brasil, onde a planta cresce de forma espontânea, além dos fins comerciais, distribuem-se principalmente nos estados do Rio Grande do Sul, Paraná e Santa Catarina onde a cultura desempenha um importante papel sócio-econômico e ambiental, principalmente nas pequenas propriedades agrícolas (HEINRICHS e MALAVOLTA, 2001). Além das tradicionais destinações da erva-mate (chimarrão, chá, refrigerante), começa a crescer a utilização da erva na indústria química (tintas e resinas, medicamentos, desinfetantes e outros produtos), embora essa utilização seja ainda reduzida, além de sofrer concorrência de outras matérias-primas (ROSSO *et al.,* 2015). Trabalhos científicos tem revelado que a ingestão de produtos à base de erva-mate pode trazer inúmeros benefícios à saúde, como efeito hipocolesterolêmico, hepatoprotetivo, estimulantes do sistema nervoso central, diurético e antioxidante (HEINRICHS e MALAVOLTA, 2001; MALIK *et al.,* 2008; BRACESCO *et al.,* 2011;). Por outro lado a presença de alguns metais são classificados como nutrientes funcionais por serem dispensáveis ao bom funcionamento dos organismos vivos, enquanto outros como o Cd e Pb não possuem função biológica conhecida sendo portanto considerados não essenciais. Por conseguinte estes metais podem causar efeitos tóxicos, mesmo quando ingeridos em baixas concentrações, devido à sua capacidade de bioacumulação de biomagnificação na cadeia trófica (ROSSO *et al.,* 2015; SAIDELLES *et al.,* 2011). Os contaminantes inorgânicos Cd e Pb, integram o grupo de contaminantes inorgânicos, comumente conhecidos como “metais pesados’’, podendo, em parte, vir a se depositar em alguns tecidos de eleições dos organismos e afetando suas funções orgânicas. A origem destes metais pode ser devido à contaminação do solo por fertilizantes, pesticidas ou da própria água de irrigação (SAIDELLES *et al.,* 2011, POLETTI *et al.,* 2014, VULCANO *et al.,*

2008). Devido à toxidez, Cd e Pb tem sido investigados por vários autores, HEINRICHS e MALAVOLTA determinaram estes contaminantes entre outros elementos nutrientes em três amostras de erva-mate (HEINRICHS e MALAVOLTA, 2001). MARCHISO *et al.* desenvolveram um método especifico empregando pré-concentração on-line acoplado ao USN-ICP-OES (nebulização ultrassônica acoplado ao espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado) para a determinação do Pb nas infusões de erva-mate, sendo encontrado em torno de 8 µg L^{-1} em média em amostras comerciais (MARCHISO *et al.,* 2005). VULCANO *et al.* Determinaram Cd e Pb em amostras de erva-mate disponíveis no mercado de Belo Horizonte/MG sendo encontrado em média 530 µg kg^{-1} de Pb e 2590 µg kg^{-1} de Cd (VULCANO *et al.,* 2008). SAIDELLES *et al*. Investigou a presença de metais, entre os quais o Cd e Pb em amostras comerciais de erva-mate do sul do Brasil (SAIDELLES *et al.,* 2010) não sendo encontrado Pb em nível de 300 µg kg^{-1} mas o Cd foi detectado entre 350 a 1210 µg kg^{-1} sendo as infusões de amostras comerciais também investigadas em trabalho posterior (SAIDELLES *et al.,* 2013). Mais recentemente POLETTI *et al.* estudaram a correlação de solos usados em plantações de erva-mate com diferentes tipos de manejos e a presença de Cd e Pb na planta (POLETTI *et al.,* 2014), ROSSO *et al.* avaliaram a ocorrência de Cd e Pb em 62 amostras de erva-mate compreendendo o período de 2014 a 2015 (ROSSO *et al.,* 2015) e MARCELO *et al.* realizaram um estudo completo envolvendo a determinação de nutrientes e contaminantes em amostras comercializadas nos países do Mercosul: Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai (MARCELO *et. al.,* 2015). Este trabalho teve como objetivo principal a avaliação da presença dos metais contaminantes Cd, e Pb em erva-mate (concentração total e infusões) de diferentes marcas disponíveis no mercado de Curitiba e Lapa /PR por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) bem como a avaliação de diferentes metodologias analíticas de preparo das amostras empregando os reagentes HNO_3 e H_2O_2 sendo: (01) sistema de refluxo; (02) sistema fechado com ultra-som e (03) sistema de micro-ondas.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1. MATERIAIS E MÉTODOS

Equipamentos: para a determinação dos analitos Cd e Pb foi utilizado o espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado ICP-MS marca Varian (Mulgrave, Austrália) modelo 820-MS. Gás Ar com pureza de 99,99995% foi fornecido pela White Martins (São Paulo, SP). Os parâmetros instrumentais estão descritos na Tabela 1. Sistema de ultra-som marca Unique (São Paulo, SP) modelo USC 1800A e o sistema de

micro-ondas da CEM Corporation (Matthews, NC, USA) modelo MARS foram utilizados na mineralização das amostras, as quais foram previamente moídas no moinho marca Perten Instruments (Huddinge, Suécia) modelo Mill 3600. Um banho-maria com agitação recíproca, tipo Dubnoff da marca Marconi (Piracicaba, SP) modelo MA093/E foi utilizado para a preparação das infusões das amostras.

Tabela 1- Parâmetros de operação do ICP-MS otimizados.

Radiofrequência	27,12 MHz
Potência do Plasma	1,4 kw
Vazão do gás plasma (Ar)	18,0 L min^{-1}
Vazão do gás auxiliar (Ar)	1,8 L min^{-1}
Vazão do gás no nebulizador (Ar)	0,77 L min^{-}
Número de replicatas por amostra	8
Padrão interno	^{115}In
Isótopos analitos	^{114}Cd, $^{206,207,208}Pb$

(Fonte: os autores, 2015)

Reagentes, padrões e amostras: todos os reagentes utilizados foram de grau analítico de pureza. Água deionizada com resistividade de 18 MΩ cm foi produzida em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Ácido nítrico suprapur® 65% v/v Merck (Darmstadt, Alemanha, Nº 1.00441.1000) e H_2O_2 30% v/v Merck (Nº 1.07210.1000) foram empregados na mineralização das amostras. Soluções padrão monoelementares contendo 1000 μg mL^{-1} de Cd da UltraScientific North Kingstown, USA No. ICP- 048), Pb da AccuStandard (New Haven, USA, No. ICP-MS-29N-0.1X-1) e In da AccuStandard (No. ICP-25N-1) foram utilizados para o enriquecimento de amostra, preparo da curva analítica e padrão interno. As soluções das amostras mineralizadas foram filtradas inicialmente em papel filtro de filtração rápida ou faixa preta e antes de serem injetadas no ICP-MS uma nova filtração foi realizada utilizando uma unidade filtrante descartável constituída de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm da Millipore – Millex (no. HAWP04700, Billerica, MA, EUA). Onze amostras reais de erva-mate, de diferentes marcas, disponíveis no mercado na cidade de Curitiba e Lapa/PR foram adquiridas para o presente estudo.

Métodos: inicialmente as amostras foram homogeneizadas e quarteadas, sendo moída uma fração representativa (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005). Três diferentes métodos de mineralização das amostras foram avaliados: **(01) sistema de refluxo**: em

torno de 0,5 g de cada amostra foram pesadas e transferidas para balões de fundo chato de 250 mL seguido da adição de 4,0 mL de H_2O_2 e 5,0 mL de HNO_3. Após 8h de repouso procedeu-se a digestão das amostras em sistema de refluxo no qual os balões foram conectados a condensadores de refluxo, resfriado com água da torneira, sob aquecimento a 80-100ºC por 01 hora, conforme Figura 1. Após resfriamento, as amostras mineralizadas foram filtradas, inicialmente em papel filtro de filtração rápida ou faixa preta para balões volumétricos de 50 mL, sendo os volumes finais completados com água deionizada e as soluções homogeneizadas. Preliminarmente à injeção das amostras no ICP-MS, as soluções foram novamente filtradas em unidade filtrante descartável constituída de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm.



(Figura 1 – Sistema de refluxo)
(Fonte: os autores, 2015)

(02) Sistema fechado com ultra-som: em torno de 0,5 g de cada amostra foram pesadas diretamente em tubos de polipropileno com tampa (similares aos utilizados no sistema de micro-ondas) seguidos da adição de 4,0 mL de H_2O_2 e 5,0 mL de HNO_3, sendo os tubos fechados. Após 8h de repouso procedeu-se a digestão das amostras em sistema de ultra-som em frequência de 40 kHz sob aquecimento a 65ºC por 02 horas, conforme Figura 2. Após resfriamento, as amostras mineralizadas foram filtradas, inicialmente em papel filtro de filtração rápida ou faixa preta para balões volumétricos de 50 mL, sendo os volumes finais completados com água deionizada e as soluções homogeneizadas. Preliminarmente à injeção das amostras no ICP-MS, as soluções foram novamente filtradas em unidade filtrante descartável constituída de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm.



(Figura 2 – Sistema de ultra-som)
(Fonte: os autores, 2015.)

(03) Sistema micro-ondas: em torno de 0,5 g de cada amostra foram pesadas diretamente nos tubos do sistema de micro-ondas (Figura 3), os quais são frascos de polipropileno com tampa, seguido da adição de 4,0 mL de H_2O_2 e 5,0 mL de HNO_3. Após 8h de repouso procedeu-se a digestão das amostras em sistema de micro-ondas conforme o programa de temperatura descrito na Tabela 2. Após a mineralização, os tubos com as amostras permaneceram fechados por mais 1 hora ou até que se apresentassem com resfriamento adequado. As soluções das amostras mineralizadas foram filtradas, inicialmente em papel filtro de filtração rápida ou faixa preta para balões volumétricos de 50 mL, sendo os volumes finais completados com água deionizada e as soluções homogeneizadas. Preliminarmente à injeção das amostras no ICP-MS, as soluções foram novamente filtradas em unidade filtrante descartável constituída de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm.

Tabela 2- Programa de aquecimento do sistema de micro-ondas sob pressão.

Pressão interna	350 psi
Potência	1000 W
Tempo de rampa	5’30”
Temperatura alvo	200ºC
Tempo de permanência na temperatura alvo	10 min.

(Fonte: os autores, 2015)



(Figura 3 – Sistema de micro-ondas)
(Fonte: os autores, 2015.)

Infusões das amostras: foram preparadas as infusões das amostras de erva-mate conforme método descrito na legislação do Uruguai (MINISTERIO DE SALUD PUBLICA, DECRETO 173, 2014) para efeitos de comparação com as concentrações presentes totais dos analitos, da seguinte maneira: em torno de 25 g de cada amostra foram pesadas diretamente em frascos Erlenmeyer de 1L de capacidade. A seguir foram adicionados 500 mL de água deionizada e a mistura foi aquecida em banho-maria com agitação por 15 min. a 80 ºC. A seguir as amostras foram filtradas para balões volumétricos de 500 mL em papel filtro de filtração rápida ou "faixa preta". Dos extratos filtrados, foram transferidos volumes de 25 mL para copos de Becker de 250 mL e adicionados 4,0 mL de H_2O_2 e 5,0 mL de HNO_3. Foram realizadas as digestões destas soluções em chapa de aquecimento a 80 - 100 ºC até redução dos volumes para 5-10 mL. Após resfriamento, as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL, sendo os volumes finais completados com água deionizada e as soluções homogeneizadas. Preliminarmente à injeção das amostras no ICP-MS, as soluções foram filtradas em unidade filtrante descartável constituída de membrana de acetato de celulose de 0,45 μm.

2.2. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Parâmetros de mérito: a partir de diluições adequadas das soluções estoques de Cd e Pb, foram preparadas soluções padrão multielementares destes analitos em HNO_3 10% v/v para a obtenção das curvas analíticas. A Tabela 3 a seguir apresenta os parâmetros de mérito. Os coeficientes de correlação linear obtidos apresentaram aceitáveis valores demonstrando boa linearidade. Os valores obtidos dos limites de detecção (MILLER E MILLER, 2005) e inclinação das curvas analíticas demonstram que o Cd se apresenta com maior sensibilidade de detecção por ICP-MS que o Pb, entretanto, para fins práticos utiliza-se no dia a dia do laboratório os limites de quantificação (LOQ) os quais foram definidos como a concentração equivalente ao

primeiro ponto da curva analítica, ou seja 1,0 μg L^{-1}. Levando em conta a relação massa/volume das amostras, os LOQs se apresentaram, portanto, como 100 μg kg^{-1}, valor adequado para as determinações dos analitos nas amostras de erva-mate, considerando que os limites da legislação Brasileira e/ou "Regulamento técnico do Mercosul" fixam o máximo permitido para o Cd: 400 μg kg^{-1} e para Pb: 600 μg kg^{-1} (ANVISA, 2013). Para os LOQs das infusões, não existem valores determinados pela legislação Brasileira ou Mercosul, entretanto para efeitos de comparação os valores obtidos no presente trabalho foram comparados com a legislação de água potável o qual fixa o valor máximo permitido de 5,0 μg L^{-1} para o Cd e 10,0 μg L^{-1} para o Pb (PORTARIA 2914-MS, 2011).

TABELA 3 – PARÂMETROS DE MÉRITO DA DETERMINAÇÃO DE Cd E Pb POR ICP-MS.

Parâmetros	**Cd**	**Pb**
Faixa de trabalho	1 a 10 μg L^{-1}	
Coeficiente de correlação linear	0,99966	0,99953
Limites de detecção (3s, n=7)	0,2 μg kg^{-1}	1,0 μg kg^{-1}
Limites de quantificação	100 μg kg^{-1}	100 μg kg^{-1}
Limites de quantificação para infusões	1,0 μg L^{-1}	1,0 μg L^{-1}
Inclinação da curva	2461 (s μg L^{-1})$^{-1}$	7103 (s μg L^{-1})$^{-1}$

(Fonte: os autores, 2015)

Definição do método de digestão das amostras: a Tabela 5 apresenta os resultados das concentrações de Cd e Pb obtidas em 06 amostras de erva-mate empregando os diferentes métodos de digestão. Os sistemas de micro-ondas e refluxo são os métodos mais usualmente empregados em amostras de erva-mate (SAIDELLES *et al.,* 2010; VULCANO *et al*., 2008). Já o método do ultra-som tem sido empregado com sucesso em amostras ambientais (DOS SANTOS *et. al.,* 2005; LIMA *et al*., 2015). A ação do ultra-som provoca efeitos químicos devido ao fenômeno da cavitação, que é o processo de nucleação, crescimento e colapso de bolhas transientes em líquidos expostos a ondas ultra-sônicas de baixa freqüência (<1 MHz). O colapso das bolhas transientes provoca a liberação de grande quantidade de energia, gerando temperaturas locais instantâneas muito elevadas. Além disto, em meio aquoso e/ou oxidante, a alta energia gerada pelo colapso de bolha de cavitação, contendo moléculas de água, leva à formação de radicais •H e •OH, pela clivagem homolítica de ligações O-H destas

moléculas. Estes podem se combinar produzindo água; ou sofrerem arranjos para a formação de H_2 e H_2O_2 e assim apresentar excelente eficiência na extração dos analitos para a fase líquida (BORGES E KORN, 2002). Em termos de precisão, os valores apresentaram desvio padrão relativos (RSD) menores que 10% e, portanto, aceitáveis. As médias apresentadas demonstram que os três métodos estudados são equivalentes, ou seja, não apresentam diferenças significativas, de acordo com o *test t emparelhado* em um nível de 95% (MILLER E MILLER, 2005). Desta maneira, para os estudos posteriores nas amostras reais, utilizou-se o método do sistema de ultra-som devido principalmente à maior simplicidade e agilidade para a realização dos ensaios.

TABELA 4 – RESULTADOS OBTIDOS EMPREGANDO-SE OS 3 MÉTODOS (N=2).

Amostras	Cd (µg kg^{-1})			Pb (µg kg^{-1})		
	Refluxo	Ultra-som	Micro-ondas	Refluxo	Ultra-som	Micro-ondas
01	295,0 ± 10,1	298,5 ± 3,4	315,0 ± 6,1	554,7 ± 4,8	552,6 ± 2,4	548,5 ± 5,0
03	668,8 ± 2,5	660,0 ± 0,8	669,3 ± 0,9	180,3 ± 0,9	185,8 ± 0,6	186,9 ± 2,2
05	456,4 ± 5,6	464,5 ± 2,9	460,2 ± 2,8	260,4 ± 1,2	259,4 ± 0,6	254,6 ± 1,6
06	314,8 ± 4,2	315,5 ± 1,0	319,7 ± 5,7	108,9 ± 4,8	110,1 ± 2,5	109,2 ± 1,4
08	340,6 ± 1,0	348,1 ± 1,0	334,2 ± 0,5	157,0 ± 2,7	159,7 ± 0,6	158,2 ± 0,8
09	636,2 ± 6,2	598,1 ± 0,8	619,4 ± 6,1	178,4 ± 5,1	175,3 ± 0,2	174,6 ± 1,8
RSD,%	0,3-3,4	0,1-1,1	0,1-1,9	0,5-4,4	0,1-2,3	0,5-1,2

RSD: desvio padrão relativo.
(Fonte: os autores, 2015)

Como não existe amostra certificada de erva-mate, para a avaliação da exatidão do método do ultra-som, a amostra 01 foi enriquecida com 100 µg kg^{-1} dos analitos, obtendo-se os resultados de 393,2 ± 2,2 µg kg^{-1} para Cd e 498,1 ± 2,2 µg kg^{-1} para Pb, apresentando, portanto, recuperações aceitáveis, com valores de 95% para o Cd e 105 % para o Pb (MILLER E MILLER, 2005).

Análise de amostras reais: a Tabela 5 apresenta os resultados das concentrações totais de Cd e Pb obtidas nas amostras e também nas infusões. Todas as amostras de erva-mate analisadas contêm estes contaminantes em suas composições, com concentrações de 90,4 a 660,0 µg kg^{-1} de Cd e 113,9 a 552,6 µg kg^{-1} de Pb, sendo que quatro amostras (02, 03, 05 e 09) apresentaram valores de Cd acima do permitido pela legislação Brasileira (ANVISA, 2013), ou seja, valores acima de 400 µg kg^{-1}. As infusões apresentaram valores de Cd entre 1,2 a 5,8 µg L^{-1} e Pb entre 2,0 a 8,0 µg L^{-1}, considerando os valores máximos aceitos em água potável, de acordo com a legislação

Brasileira (PORTARIA 2914-MS), somente as amostras 03 e 09 apresentaram Cd com concentrações acima do valor máximo permitido de 5,0 μg L^{-1}, entretanto, não existe nenhuma legislação especifica e aplicada às infusões da erva-mate. A origem do Cd e Pb nas plantas pode ser das mais variadas possíveis, por ação antropogênica e/ou condições geoclimáticas ocasionando a absorção dos metais pelas plantas, entretanto, o que se observa é que apenas uma parte é extraída pela água utilizada no processo de infusão e, como os consumidores utilizam várias porções de água "quente" para a extração, muito provavelmente a concentração destes contaminantes deva ser diminuída, como descrito por SAIDELLES *et al.,* os quais avaliaram Cu, Ni e Zn em infusões da erva-mate (SAIDELLES *et al.,* 2013). Assim, supõe-se que o Cd e Pb fiquem complexados e retidos nas plantas, mesmo após a ação da água de extração nas infusões, diminuindo o impacto da ingestão destes metais pelos consumidores. Entretanto, é necessário que as autoridades fiscalizadoras em parceria com as instituições de pesquisa investiguem com maior detalhamento a presença destes metais contaminantes, padronizando os métodos analíticos bem como definindo os limites adequados também nas infusões das ervas-mates, levando em conta o elevado consumo deste produto pela população, principalmente no sul do Brasil.

TABELA 5 – RESULTADOS OBTIDOS PARA Cd E Pb TOTAIS E NAS INFUSÕES (N=2).

Amostras	Cd		Pb	
	Total (μg kg^{-1})	Infusão (μg L^{-1})	Total (μg kg^{-1})	Infusão (μg L^{-1})
01	298,5 ± 3,4	2,6 ± 0,1	552,6 ± 2,4	5,4 ± 0,8
02	408,8 ± 4,7	3,1 ± 0,1	430,5 ± 2,7	5,4 ± 0,4
03	660,0 ± 0,8	5,1 ± 0,3	185,8 ± 0,6	8,0 ± 0,7
04	90,4 ± 1,1	2,2 ± 0,1	320,0 ± 4,3	7,7 ± 0,5
05	464,5 ± 2,9	3,5 ± 0,1	259,4 ± 0,6	3,6 ± 0,2
06	315,5 ± 1,0	1,2 ± 0,1	110,1 ± 2,5	2,0 ± 0,1
07	192,0 ± 1,6	1,4 ± 0,1	451,1 ± 4,9	9,5 ± 0,2
08	348,1 ± 1,0	3,2 ± 0,1	159,7 ± 0,6	4,3 ± 0,2
09	598,1 ± 0,8	5,8 ± 0,2	175,3 ± 0,2	3,6 ± 0,1
10	282,7 ± 2,8	2,4 ± 0,1	113,9 ± 3,3	2,5 ± 0,2
11	262,6 ± 2,4	2,2 ± 0,1	256,9 ± 3,0	2,0 ± 0,1

(Fonte: os autores, 2015)

3. CONCLUSÃO

Os três métodos de preparo de amostras estudados podem ser utilizados para a determinação de Cd e Pb em erva-mate por ICP-MS, uma vez que os resultados foram equivalentes, contudo o método do ultra-som é o mais simples e o mais rápido, com precisão e exatidão aceitável. Ficou demonstrado que os contaminantes Cd e Pb estão presentes em todas as amostras analisadas disponíveis no mercado de Curitiba e Lapa/PR. Algumas, entretanto, com teores de Cd acima dos valores máximos permitidos pela legislação Brasileira, e desta forma não poderiam estar sendo disponibilizadas para o consumo. Por outro lado, como as amostras são consumidas na forma de infusão, as concentrações dos contaminantes são diluídas. Neste contexto, é necessário um estudo sistemático por parte das agências reguladoras de modo a definir quais os valores destes contaminantes que possam ser tolerados sem causar mal à saúde dos consumidores. De qualquer modo, é prudente que o consumo do chimarrão seja realizado de forma moderada pelos consumidores.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro do TECPAR (Instituto de Tecnologia do Paraná) pela bolsa de estagio concedida a Fabíola Ribas, a FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) e à equipe do laboratório de Alimentos.

5. REFERÊNCIAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. ***Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre limites máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos.*** RDC 42 de 29/08/2013. Brasil, 2013.

BORGES, S. S., KORN, M. ***Geração Sonoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de carbono.*** Quimica Nova, v. 25, n. 4, p.558-562. 2002.

BRACESCO, N.; SANCHEZ, A. G.; CONTREAS, V.; MENINI, T.; GUGLIUCCI, A. ***Recent advances on Ilex paraguariensis research: Minireview***. Journal of Ethnopharmacology, v. 136, p. 378-384, 2011.

DOS SANTOS, E.J.; HERRMANN, A. B.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. ***Evaluation of slurry preparation procedures for the simultaneous determination of Hg and Se in biological samples by axial view ICP OES using on-line chemical vapor generation.*** Analytica Chimica Acta, v. 548, p. 166-173. 2005.

HEINRICHS, R.; MALAVOLTA, E. ***Composição mineral do produto commercial da erva-mate (Ilex paraguariensis St. Hil.)*** Ciência Rural, v. 31,n. 5, p.781-785. 2001.

HISTÓRICO DA ERVA- MATE. Disponível em: http://www.museuparanaense.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=62 07/08/2015 22:35. Acesso em: 06/10/2015.
INSTITUTO ADOLFO LUTZ - Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. **Métodos Físicos- Químicos para Análise de Alimentos IV Edição**. Editora MS, Brasilia: Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA, 2005.

LIMA, A. F.; DA COSTA, M. C.; FERREIRA, D. C.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A.A. ***Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique.*** Microchemical Journal, v. 118, p. 40–44. 2015

MALIK, J.; SZKOVA, J.; DRABEK, O.; BALIK, J.; KOKOSKA, L. ***Determination of certain micro and macroelements in plant stimulants and their infusion.*** Food Chemistry, v. 111, p. 520-525. 2008.

MARCELO, M. C. A.; POZEBON, D.; FERRÃO, M. F. ***Análise multivariada do perfil das concentrações de elementos presentes na erva-mate (Ilex paraguariensis) comercializada no MERCOSUL.*** Revista Virtual de Química, no prelo. 2015.

MARCHISO, P. F.; SALES, A.; CERUTTI, S.; MARCHEVSKI, E.; MARTINEZ, L. D. ***On-line preconcentration/determination of lead in Ilex paraguarienis samples (mate tea) using polyurethane foam as filter and USN-ICP-OES.*** Journal of Hazardous Materials B., v. 124, p. 113-118. 2005.

MINISTERIO DE SALUD PUBLICA, DECRETO 173/ 2014, URUGUAI. ***Pautas para la Presentación de Planes de Adecuación para las Empresas Importadoras de Yerba Mate***. Disponível em: http://www.msp.gub.uy/comunicado/. Acesso em: 06/10/2015.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C.***Statistics and Chemometries for analytical chemistry***, 4th ed., Person Education, England, 2005.

POLETTI, G. D.; ETHUR, E. M.; HOEHNE, L. ***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.*** Rev. Destaques Acadêmicos , v. 6, n. 4, p. 59-65. 2014.

Portaria N° 2914 de 12/12/2011: ***Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade***. Brasil, 2011.

ROSSO, M. L.; KULIK, HERRMANN, A. B.; SANTOS, E. J. ***Avaliação da ocorrência de chumbo e cádmio em erva-mate produzida na região sul do Brasil.*** In: anais do XIX Encontro Nacional e V Congresso Latino Americano de Analistas de Alimentos – ENAAL. 2015.

SAIDELLES, A. P. F.; KIRCHNER, R. M.; SANTOS, N. R. Z.; FLORES, E. M. M.; BARTZ, F. R. ***Análise de metais em amostras comerciais de erva-mate do sul do Brasil.*** Alim. Nutr., v. 21, n. 2, p. 259-265. 2010.

SAIDELLES, A. P. F.; KIRCHNER, R. M.; FLORES, E. M. M.; SANTOS, N. R. Z.; BENEDETTI, J. K.; CRUZ, L. C. ***Determinação de Cu, Ni e Zn por ICP-MS em infusões da erva-mate comercializadas nas regiões do sul do Brasil.*** Alim. Nutr., v. 24, n. 3, p. 283-289. 2013.

VULCANO, I. R. C.; SILVEIRA, N.S., ALVAREZ-LEITE, E. M. ***Teores de chumbo e cádmio em chás comercializados na região metropolitana de Belo Horizonte.*** Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 44, n. 3, p. 425-431. 2008.